

Herstellung und Charakterisierung mikrostrukturierter Beschichtungen mittels Ink-jet und Pad-printing

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III -
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Rolf Danzebrink

Saarbrücken
Im September 2006

Tag des Kolloquiums: 02.02.2009
Der Dekan: Prof. Dr. Uli Müller
Die Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Clasen
Prof. Dr. Michel A. Aegerter

Für Anne und Katharina

Danksagung

Die experimentellen und gedanklichen Grundlagen der vorliegenden Dissertation entstanden zwischen Februar 1996 und August 2000 in der Abteilung Schichttechnologie des Leibniz-Instituts für Neue Materialien - INM in Saarbrücken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michel A. Aegerter für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die mir gewährten Freiräume bei der Gestaltung der Dissertation.

Herrn Prof. Dr. R. Clasen danke ich für die Übernahme des Erstgutachtens

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Schichttechnologie für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung und Interpretation von Analysemethoden möchte ich allen Mitarbeitern des INM herzlich danken.

Abkürzungsverzeichnis:

2-D und 3-D	Zweidimensional und dreidimensional
Acid blue29	Anionischer Diazofarbstoff
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AIBN	Azo-iso-butyronitril
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATR	Attenuated Total Reflection
CVD	Chemical Vapor Deposition
Disp.red13	roter Farbstoff, 2-[4-(2-Chloro-4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]ethanol
EtOH	Ethanol
FTS	1H,1H,2H,2H,-Perfluorooctyltriethoxysilan
Gew%	Gewichtsprozent
GLT	Gesellschaft für Löttechnik, Dosiersysteme
GPTS	(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan
GT	Gitterschnitt
HABA	gelber Farbstoff, 2-(4-Hydroxyphenylazo)-. benzoessäure
Irgacure 184	1- Hydroxycyclohexyl-benzophenon
KW	Kontaktwinkel
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
MPTS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
NLO	nichtlineare optische Materialien
PC	Polycarbonat
PMMA	Polymethylmetacrylat
R _a	Arithmetischer Mittenrauhwert [m]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rh 6G	Rhodamin 6G
RT	Raumtemperatur
TEGDMA	Tetraethylenglykoldimethylacrylat
TEOS	Tetraethoxysilan
TMS	Tetramethylsilan
TT	Tape-Test
TTL	Transistor- Transistor- Logik
UV	Ultraviolet

Kurzzusammenfassung

Mikrooptische Systeme erhalten in unserer Zeit eine immer wichtigere Bedeutung. Es müssen dafür die bisherigen Herstellungsmethoden überdacht und nach neuen Prinzipien geforscht werden. Mikrolinsen werden in Detektoren, Glasfaserkupplungen oder auch in der Sensortechnik eingesetzt. In dieser Arbeit wird die prinzipielle Machbarkeit geprüft, Mikrolinsen mit Hilfe eines Tintenstrahl- und Tampondruck- Prozesses herzustellen, indem ein hybrid-organisch-anorganisches Sol auf einem Glassubstrat abgesetzt wird. Viskosität, Lösungsmittelverdunstung, Benetzungseigenschaften und Substrattemperaturen spielen eine große Rolle in der reproduzierbaren Herstellung von Mikrolinsen. Beim Tintenstrahl-Verfahren ist die Herstellung von Einzellinsen und 2D Linsenfeldern aus Solen mit niedrigen Viskositäten möglich. Die Strukturen wurden mittels Profilometrie und Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Die optischen Eigenschaften wurden mittels Mikroskopie und spektroskopischen Methoden ermittelt. Die Linsen besitzen Durchmesser von 70 bis 2000 μm , Brennweiten von 165 μm bis 15,8 mm. Das Kapillar (GLT)- Dosiersystem oder das Tampondruck- Verfahren erlaubt z.B. Zylinderlinsen oder größere Linsendimensionen herzustellen.

Abstract

Microoptics technology is becoming increasingly important in the development of optical systems. Optical components such as diffractive and refractive microlenses are now being incorporated in many systems and commercial products. They are used for example, for focusing in detector array, fiber optics and sensors, for illumination in flat panel displays, computers and for imaging in photocopiers and lithography. Microlenses made of hybrid organic-inorganic materials have been fabricated on glass substrates using commercial drop-on-demand ink-jet printing and pad printing equipments. Viscosity, solvent evaporation, deposit-substrate wetting condition and substrate temperature are the main parameters which govern the obtention of reproducible lens shapes. The shape and surface roughness of the lenses have been characterized by atomic force microscopy and profilometry. Their optical properties have been determined by light microscopy and spectrophotometric techniques. The ink-jet printing technique allows to obtain plano-convex spherical microlenses with diameters varying from 70 to 2000 μm , focal length from 165 μm to 15,8 mm. The capillar (GLT)- dosing system or the pad printing process also allows to print single and 2-D -arrays of spherical and cylindrical microlenses with somewhat larger dimensions.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	STAND DER TECHNIK.....	4
2.1	Der Sol-Gel-Prozess	4
2.1.1	Hydrolyse und Kondensation	4
2.1.2	Trocknung	8
2.1.3	Sintern	9
2.1.4	Organofunktionalisierte Silane	10
2.1.5	Polymerisation durch Thermostarter oder Photostarter	13
2.2	Beschichtungstechniken	15
2.2.1	Beschichtungstechniken zur Flächenbeschichtung	15
2.2.1.1	Tauchbeschichtung	15
2.2.1.2	Schleuderbeschichtung	17
2.2.1.3	PVD- Verfahren	19
2.2.1.4	CVD- Verfahren	19
2.2.1.5	Weitere Verfahren	19
2.2.2	Herstellungsverfahren für strukturierte Beschichtungen	20
2.2.2.1	Lithographie	20
2.2.2.2	Siebdruck.....	22
2.2.2.3	Heißprägen	23
2.2.2.4	Ink-jet Beschichtungstechnik	24
2.2.2.5	Tampondruckbeschichtung	28
2.3	Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Oberflächen	30
2.3.1	Grenzflächenspannung	30
2.3.2	Benetzung	30
2.3.3	Benetzungswinkel	31
2.3.4	Oberflächenbeschaffenheit und Lotus-Effekt	33
2.4	Anwendungsfelder für Mikrolinsen, Mikrolinsenfelder und mikrostrukturierte Beschichtungen.....	34
3	EXPERIMENTELLES.....	38
3.1	Substrate: Reinigung und Vorbehandlung	38
3.1.1	Floatglas	38
3.1.2	Floatglas zur Herstellung von Primerschichten.....	38
3.2	Ink- Jet und Tampondruck- Beschichtungsanlagen.....	38
3.2.1	Aufbau der Ink-jet Anlage.....	38
3.2.2	Aufbau der Tampondruckanlage.....	40
3.2.3	Herstellung der druckfähigen Sole	41
3.2.3.1	Lösemittelsysteme	43
3.2.3.2	Wässrige Systeme.....	46
3.2.3.3	Farbige Sole	46
3.2.4	Charakterisierung der Sole	47
3.2.4.1	Viskosität	47
3.2.4.2	UV-VIS-Spektroskopie.....	48
3.2.4.3	Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie	49
3.2.4.4	FT-Infrarotspektroskopie	49
3.2.4.5	Ellipsometrie	49
3.2.4.6	Oberflächenspannung	50
3.2.4.7	Photonenkorrelationsspektroskopie	50
3.2.5	Substratmodifizierung	52

3.2.5.1	Beschichtung der Substrate	52
3.2.5.2	Aushärtung der beschichteten Substrate	52
3.2.5.3	Kontaktwinkelmessung	53
3.2.6	Charakterisierung mikrostrukturierter Beschichtungen	54
3.2.6.1	Haftung	54
3.2.6.2	Oberflächentopographie und Schichtdicke	54
3.2.6.3	Lichtmikroskopie	55
3.2.6.4	AFM	55
3.2.6.5	Intensitätsprofiluntersuchung mittels Faucault- Schneidenprinzip (knife edge Test) ..	55
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	59
4.1	Ink- jet Beschichtungstechnik	59
4.1.1	Charakterisierung der Beschichtungssole	59
4.1.1.1	¹³ C-NMR	60
4.1.1.2	²⁹ Si-NMR	61
4.1.1.3	Teilchengröße der Sole	64
4.1.1.4	Viskosität	65
4.1.1.5	Transparenz der flüssigen Sole	66
4.1.1.6	Bestimmung der Brechungsindices der gehärteten Schichten	67
4.1.1.7	Eignung als Ink- Jet Tinte und Druckfähigkeit	67
4.1.1.8	Haltbarkeit der Beschichtungen	72
4.1.1.9	Wasserauslagerung und Chemikalienbeständigkeit	72
4.1.1.10	Haftungsprüfung	73
4.1.1.11	Transparenz der Schichten	75
4.1.2	Beeinflussung der emittierten Tropfengröße	76
4.1.2.1	Frequenz, Impulsdauer und Impulsspannung	76
4.1.3	Geschwindigkeit des Tropfens	80
4.1.4	Charakterisierung von Mikrolinsen	82
4.1.4.1	Berechnung des Kugelradius	83
4.1.4.2	Berechnung der Brennweite	84
4.1.4.3	Berechnung der numerischen Apertur (F- Number)	85
4.1.5	Modifizierte Substrate	86
4.1.5.1	Beständigkeit der Primerschichten	87
4.1.5.2	Charakterisierung der optischen Parameter der Mikrolinsen	90
4.1.5.3	Kalkulation der Brennweite und Numerischen Apertur	94
4.1.5.4	Bestimmung der Brennweite	97
4.1.5.5	Farbige Mikrolinsen	102
4.2	Herstellung von Linsenfeldern mit größeren Einzellinsen	108
4.2.1.1	REM- Untersuchung	111
4.3	Große Mikrolinsenfelder	111
4.4	Tampondruckbeschichtung	114
4.4.1	Herstellung der Beschichtungslösungen	114
4.4.2	Charakterisierung des Sols für den Tampondruck	115
4.4.3	Charakterisierung der mikrostrukurierten Beschichtung	116
4.5	Modifiziertes Ink-Jet Verfahren (GLT)	117
4.5.1	Charakterisierung der GLT- Beschichtung	119
5	ZUSAMMENFASSUNG	120
6	ANHANG	6-122
6.1	Abbildungsverzeichnis	6-122
6.2	Geräteliste	6-124

6.3	²⁹ Si-NMR Spektren	6-125
6.4	Auswertung Industrieanfrage aus Kapitel 4.3	6-126
6.5	Chemikalienliste	6-128
7	LITERATURVERZEICHNIS	7-129

1 Einleitung und Zielsetzung

Mikrooptische Systeme erhalten in unserer Zeit eine immer wichtigere Bedeutung. Es müssen dafür die bisherigen Herstellungsmethoden überdacht und nach neuen Prinzipien geforscht werden. Die hochwertigen Optiken bestehen dabei aus dem Werkstoff Glas, insbesondere hochreines Quarzglas. Der Werkstoff Glas ist schon seit Jahrhunderten ein wichtiger Industriefaktor. Heute werden Glasfasern, Hohl-, Spezial- und Flachgläser hergestellt. Flachgläser finden überwiegend im Bausektor und Automobilbau Verwendung. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Veredelung von Flachgläsern zu, da mit ihr eine erhebliche Wertschöpfung erzielt wird. Zu diesen Veredelungsmethoden gehört auch die Beschichtung der Gläser. Ein Ziel ist dabei die Beeinflussung der transmittierten Strahlung. Dazu gehören der Schutz gegen die UV-Strahlung und die Energieeinsparung durch Reflektion der Infrarotstrahlung. Auch sind Gradientengläser, wobei sich eine hochbrechende Komponente im Glas nach außen oder innen gleichmäßig konzentriert, um dadurch eine Änderung des optischen Strahlenganges zu beeinflussen. Auch als Designfaktor spielt die Beschichtung von Flachgläsern eine Rolle.

Das größte Augenmerk der Forschung liegt dabei auf den anorganischen Oxiden, insbesondere den Übergangsmetalloxiden, die meist in Form von Beschichtungen aufgebracht werden.

Während der bottom-up Ansatz in der Materialentwicklung schon lange etabliert ist, und gezielt zur Erzeugung funktionaler Werkstoffe eingesetzt wird, stecken geeignete Verfahrenstechniken zur Erzeugung von Nanometerstrukturen (top-down) für die industrielle Anwendung auch heute noch in der Anfangsphase.

Die Entwicklung des Sol- Gel- Prozesses verhalf den Materialwissenschaften und der Katalysatorforschung in den vergangenen fünfzehn Jahren zu einem enormen Aufschwung und eröffnete völlig neue Perspektiven bei der Synthese- und Strukturplanung komplexer Hybridmaterialien[1,2,3,4,5]. Ein Teilgebiet widmet sich der Synthese von Hydro- und Xero-Hybridgelen für vielfältige Anwendungen, z.B. in der Sensorik, als Halbleiter oder als nichtlineare optische (NLO) Materialien [6,7,8,9,10,11,12,13].

Aufgrund ihrer glasähnlichen Struktur sind oxidische Sol-Gel Materialien zunehmend in optischen Anwendungen zu finden. Durch den Sol- Gel- Prozess sind oxidische Materialien recht einfach zugänglich. Insofern ist ein Ink- Jet oder Tampondruckverfahren prädestiniert, Massenmärkte mit low- cost- mikrostrukturierten Oberflächen zu bedienen. Zielmärkte für

diese Mikrostrukturplatten sind einerseits bei optischen Anwendungen zu finden, z. B. bei Linsen, Prismen, Beugungsgittern, Reflektoren, Diffusoren oder Hologrammen. Andererseits werden für biotechnische Anwendungen Mikrokanäle, Reaktionskammern, Düsen oder Filter in großen Stückzahlen als Einwegprodukte benötigt [14]. Hersteller mikrooptischer Bauelemente verspüren eine immer größere Nachfrage nach immer kleineren Teilen. Linsen etwa werden in der Telekommunikation eingesetzt, wo sie Lichtsignale in Bündel von Glasfasern einkoppeln. Auch für Sicherheitssysteme wie Fingerabdrucksensoren sind kleinste Linsen gefragt – sei es auf Scheckkarten oder als Wegfahrsperrung in Autos.

Mikrolinsen kommen überall dort zum Einsatz, wo optische Systeme und Messungen in den Millimeter-Bereich verkleinert werden müssen. Ähnlich dem Trend in der Mikroelektronik werden - zur Steigerung der Leistungsfähigkeit auf engstem Raum - optische Systeme immer weiter miniaturisiert. Auch die Prothetik, z.B. bei der Vermessung der Gebisstopografie, ist auf kleinste, aber leistungsstarke Mikrolinsen angewiesen.

Eingesetzt werden die Miniaturlinsen aber auch in Systemen der optischen Datenübertragung etwa für die Kopplung von Glasfasern oder im Bereich der sogenannten "flachen" Optik. Hier werden statt einer großen Linse viele kleine Linsen nebeneinander eingesetzt und damit erheblich kürzere Abbildungsdistanzen erreicht. Original und Abbildung liegen damit viel näher beieinander. Die Bautiefe optischer Geräte lässt sich so erheblich verringern. In verschiedenen Typen von Scannern und Kopierern werden diese flachen optischen Systeme bereits heute eingesetzt: Die Originalvorlagen werden mit Mikrolinsen abgetastet und auf die lichtempfindliche Trommel übertragen. Die Kamera in der Scheckkarte gehört deshalb zu visionären aber denkbaren Zukunftsanwendungen.

Als Material für die winzigen Bauteile verwendet man üblicherweise Kunststoffe; zunehmend jedoch Borosilikatglas. Die Vorteile: Diese Glasart ist besonders kratzfest, formstabil und mechanisch belastbar. Der mikrotechnischen Strukturierung von Gläsern sind jedoch Grenzen gesetzt: Linsen, die im Plasma geätzt werden, können prozessbedingt eine bestimmte Strukturhöhe nicht überschreiten. Optische Eigenschaften wie die Brennweite können allerdings nur über Material oder Krümmung an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Ist das Material festgelegt, kann dies nur durch unterschiedliche Linsenform und -höhe geschehen. Plasmaätzen im Vakuum ist zeitaufwändig und teuer. In die luftleere Kammer strömt Gas, das zu Plasma ionisiert wird und das Glas langsam abbaut.

Ein großer Vorteil von Sol- Gel Materialien ist, dass diese Materialien zunächst flüssig sind und ähnlich einem Lack nasschemisch zu verarbeiten sind. Daher liegt es nahe, diese

Materialien nicht nur zu filmbildenden Schichten zu nutzen, sondern auch zu strukturierten Schichten zu verarbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch Ink-jet- und Tampondruckbeschichtungstechnik eine mikrostrukturierte Beschichtung auf Glasscheiben und Kunststoffen aufgebracht werden. Insbesondere sollen die beiden Beschichtungstechniken miteinander verglichen werden.

Ein großer Vorteil der Ink-jet Technologie könnte die Tatsache sein, dass Fertigungssysteme für mikroelektronische Bauelemente überwiegend für hohe Stückzahlen ausgelegt sind und nicht flexibel genug sind, um auch andere Mikrotechnologien abdecken zu können. Neben der Beherrschung der Fertigungsprozesse benötigt die erfolgreiche Herstellung von Mikrosystemen daher spezifische Fertigungskonzepte und Fertigungseinrichtungen insbesondere in Fällen, in denen nicht auf die Fertigungstechnologien der Mikroelektronik aufgesetzt werden kann.

Durch diese Arbeit sollen innovative und kostengünstige Verfahren generiert werden, welche es erlauben komplex strukturierte Mikrosysteme, insbesondere Mikrolinsenfelder zu fertigen. Die chemische, physikalische und optische Charakterisierung solcher Mikrolinsen im Vergleich zu kommerziellen Mikrolinsen bilden einen Maßstab zur Attraktivität dieser alternativen Verfahren im Hinblick auf Qualität und Produktionskosten.

Neben den erwünschten Eigenschaften auf Papier oder Folie sollten gute Tinten eine ganze Reihe von zusätzlichen Anforderungen erfüllen. So müssen sie mit den Materialien des Druckwerks verträglich sein, sehr homogen sein und keine Ablagerungen in den Kanälen und Düsen hervorrufen. Sie dürfen sich nicht entmischen und müssen noch eine Reihe anderer Voraussetzungen erfüllen.

In dieser Arbeit soll die grundlegende Machbarkeit gezeigt werden, entsprechende Sol- Gel Systeme über das Ink- Jet und Tampondruckverfahren zu dosieren und aus die Tröpfchen bzw. Drucktinte in strukturierte Beschichtungen, insbesondere Mikrolinsen zu überführen. Diese Mikrolinsen sollen charakterisiert werden und Ihre Eignung für optische Zwecke geklärt werden.

2 Stand der Technik

Ein großer Vorteil von Sol- Gel Materialien ist, dass diese Materialien zunächst flüssig sind und ähnlich einem Lack nasschemisch zu verarbeiten sind. Daher liegt es nahe, diese Materialien nicht nur zu filmbildenden Schichten zu nutzen, sondern auch zu strukturierten Schichten verarbeiten zu können. Sol- Gel Materialien entstehen durch die im Weiteren beschriebenen Prozesse

2.1 Der Sol-Gel-Prozess

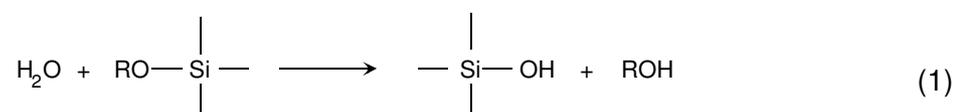
Der Sol- Gel- Prozess ist ein nasschemisches Verfahren, mit dem keramische oder amorphe Werkstoffe aus monomeren Vorstufen (Precursorn) hergestellt werden können [15,16,17]. Diese Werkstoffe sind insbesondere Oxidgläser, die aus mehreren Komponenten bestehen, Glaskeramiken und kristalline Schichten. Es ist ein relativ altes Verfahren, bei dem sich anfangs das Interesse auf die Herstellung von SiO₂-Produkten konzentrierte. Ebelman beobachtete bereits 1846 bei der Umsetzung von Tetraethoxysilan (TEOS) im sauren Medium die Bildung eines glasartigen Geles [18].

Eine detaillierte Beschreibung des Sol- Gel- Prozesses wurde von Brinker und Scherer [19] gegeben. Ein Sol ist eine kolloidale Dispersion fester Partikel in einer flüssigen Phase. Diese Partikel müssen ausreichend klein sein, um durch die Brownsche Molekularbewegung in einem Schwebezustand gehalten werden zu können. Ein Gel ist ein Festkörper, der aus mindestens zwei Phasen besteht, wobei eine feste Phase ein Netzwerk bildet, das z.B eine flüssige Phase unbeweglich macht [20].

Auf molekularer Ebene kann der Sol- Gel- Prozess für Siliziumalkoxide durch in Kapitel 2.1.1 folgende Reaktionsschritte, die teilweise gleichzeitig und konkurrierend stattfinden, beschrieben werden [21].

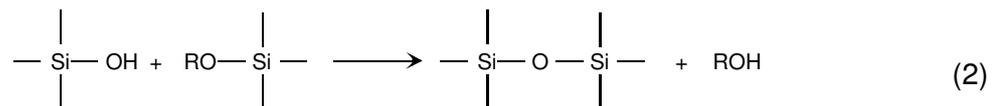
2.1.1 Hydrolyse und Kondensation

Hydrolyse: Durch die Einwirkung von Wasser hydrolysiert das Siliziumalkoxid und spaltet dabei Alkohol ab.

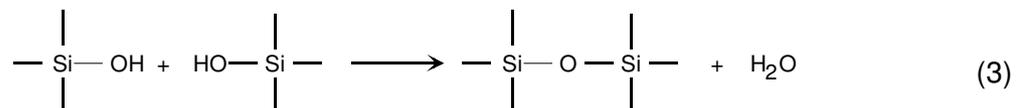


Kondensation: Bei der Kondensation bildet sich ein dreidimensionales oxidisches Netzwerk. Man unterscheidet bei der Kondensationsreaktionen die Oxolation und die Alkoxolation. Bei der Oxolation verbinden sich zwei Hydroxidäste unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Bei der Alkoxolation verbindet sich ein Hydroxidast mit einem Alkoxidast unter Abspaltung eines Alkoholmoleküls.

Alkoxolation:

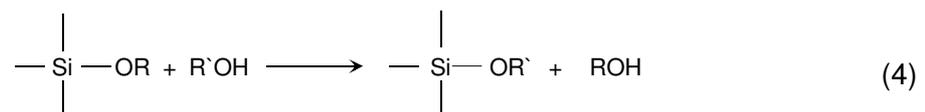


Oxolation:



Bei der Gelbildung laufen diese Schritte gleichzeitig ab und greifen so ineinander über. Durch die relativen Geschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation wird der Polymeraufbau gesteuert, wobei im sauren Medium vorrangig Ketten, dagegen im basischen hochverzweigte Polymerstrukturen entstehen [22]. Somit bestimmen die zu Beginn der Reaktion eingestellten Bedingungen wesentlich die Eigenschaften des Endproduktes und ermöglichen die „Maßschneiderung“ von Materialeigenschaften. Allerdings ist der Mechanismus des Sol-Gel Prozesses nur für die ersten Reaktionsschritte genau nachvollziehbar.

Umesterungsreaktionen von Alkoxygruppen sind zu beobachten, wenn als Lösungsmittel andere Alkohole als die bei der Hydrolyse freigesetzten, verwendet werden.

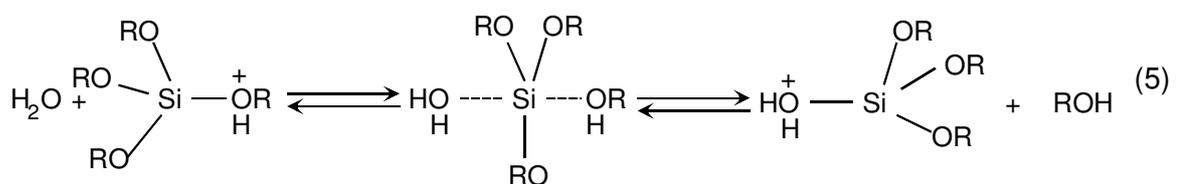


Nach der Umesterung ändert sich die Hydrolysekinetik in Abhängigkeit vom pH- Wert im Sol und von den sterischen und induktiven Effekten der ausgetauschten Alkoxygruppe [23 ,24]. Die Umesterung wurde nur im sauren Medium beobachtet, da hier die geringste sterische

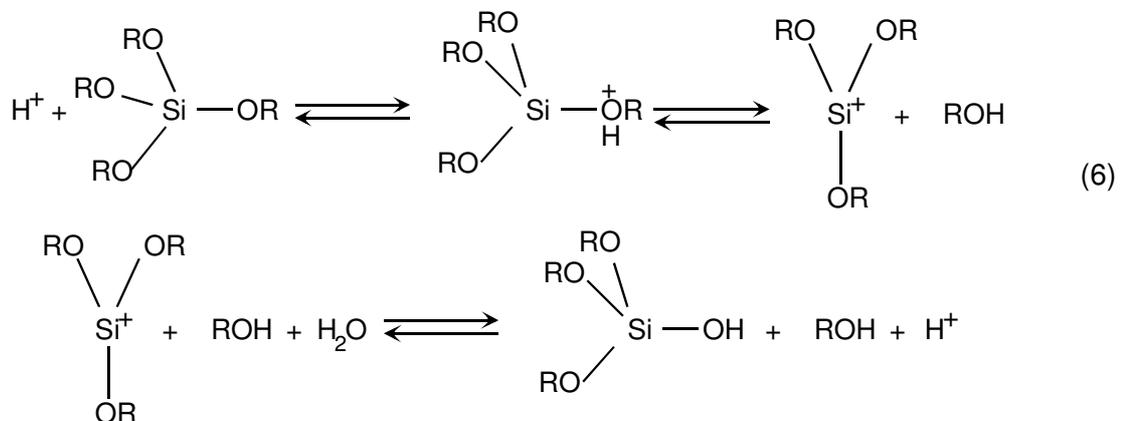
Hinderung vorliegt [25]. Vergleichbare Effekte treten in einem Mehrkomponentensystem mit verschiedenen Alkoxygruppen auf.

Sowohl Hydrolyse als auch Kondensation können als bimolekulare nucleophile Substitutionsreaktion beschrieben werden. Der Mechanismus unterscheidet sich dabei nach der Art des verwendeten Katalysators: Säure, Base (OH⁻) oder nucleophile Agens (F⁻, N-Methylimidazol u.a.) [26].

Im sauren Medium wird in einem ersten schnellen Schritt eine Alkoxygruppe reversibel protoniert. Dadurch sinkt die Elektronendichte am Siliciumatom und dieses wird einem nucleophilen Angriff durch Wasser leichter zugänglich. Alkoholabspaltung und Deprotonierung führen zur Bildung einer Silanolgruppe möglicherweise unter Waldeninversion des SiO₄-Tetraeders (Gl. 4) [27,28].

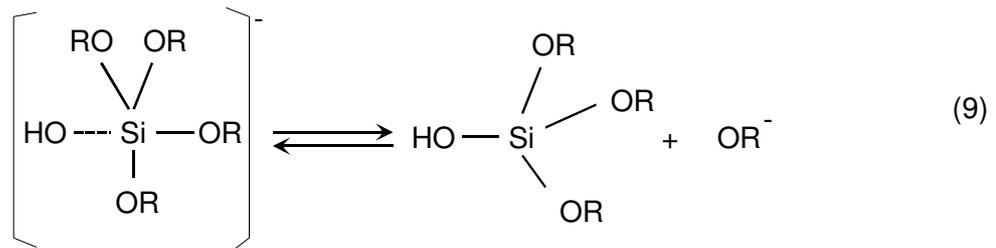
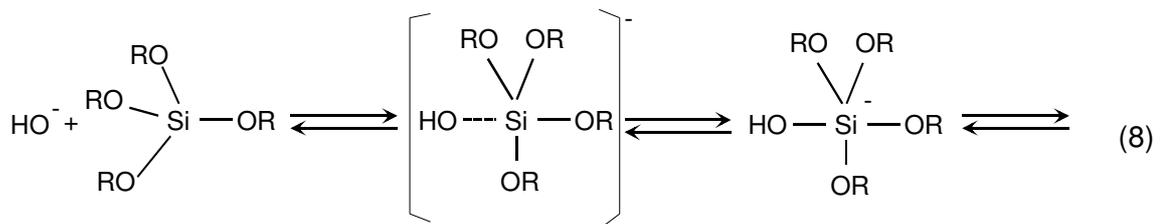
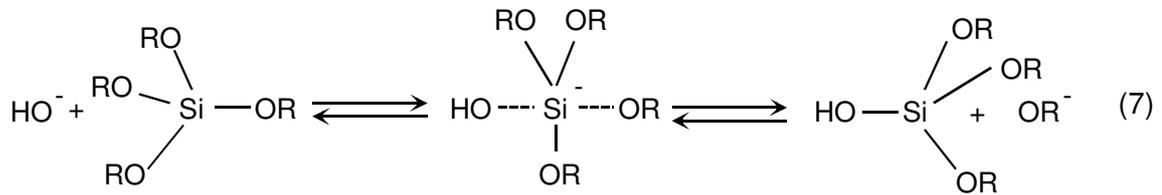


Andere Autoren favorisieren einen Seitenangriff des Wassers ohne Tetraederinversion [29,30]. Denkbar ist auch, dass nach der schnellen Protonierung der Alkoxygruppe ein Siliceniumion entsteht, das mit Wasser unter anschließender Deprotonierung zu Silanol reagiert (Gl. 5) [31,32]. In der chemischen Literatur sind Siliceniumionen R₃Si⁺ bei der Synthese des 2-Silanorborylkations beschrieben [33]. Alternativ könnte es sich um eine durch Lösungsmittelmoleküle stabilisierte Zwischenstufe des Typs (RO)₃SiL₂ mit (L=Lösungsmittel) handeln [34].

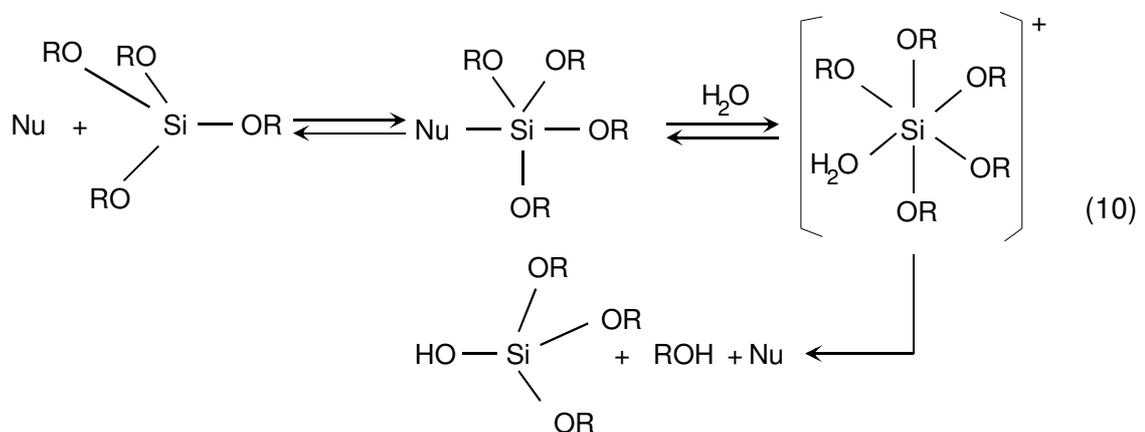


Bei basenkatalysierter Hydrolyse greifen Hydroxylionen nucleophil am Siliciumatom an. Die Silanolbildung erfolgt entweder nach einem S_N2-Si-Mechanismus unter Inversion des

Tetraeders [35] oder über einen Übergangszustand mit pentavalentem Siliciumatom [36,37]. Die Abspaltung der Alkoxygruppe kann durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Lösungsmittel- oder Wassermolekülen erleichtert werden. Nachfolgend wird durch die Reaktion mit Wasser der Katalysator rückgebildet.

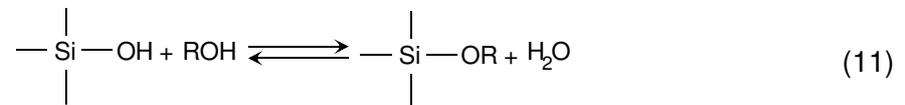


Dieser Mechanismus wurde von Corriu et al. in Frage gestellt, da Basen und andere nucleophile Katalysatoren, wie Fluorid oder N-Methylimidazol, sich unter Bildung eines fünffach koordinierten Komplexes an das Alkoxysilan anlagern können [38]. Der nucleophile Angriff durch Wasser erfolgt leichter, wodurch ein Intermediat mit sechsfach koordiniertem Siliciumatom entsteht, das unter Rückbildung des Katalysators in Alkohol und das Silanol zerfällt [39].

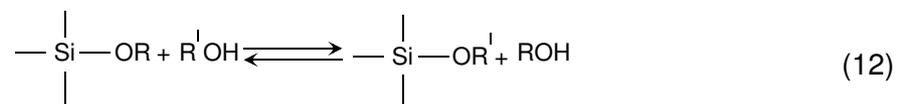


Nu = OH⁻, F⁻, 1-Methyl-imidazol, 4-Dimethylamino-pyridin

Die Rückreaktion der Hydrolyse, die Veresterung der Silanolgruppen, kontrolliert in erheblichem Ausmaß die Konzentration an oligomeren Zwischenstufen im Sol. Sie ist ebenfalls über einen SN₂- Mechanismus möglich:



Diese Reaktion ist im sauren Medium intensiver als im basischen, da im saurem Milieu nach Chojnowski et al. die Silanolgruppe sofort protoniert wird, hingegen muss im Basischen erst ein Alkoholmolekül deprotoniert werden [40]. Umesterungsreaktionen von Alkoxygruppen sind zu beobachten, wenn als Lösungsmittel andere Alkohole als die bei der Hydrolyse freigesetzten verwendet werden.



Nach der Umesterung ändert sich die Hydrolysekinetik in Abhängigkeit vom pH- Wert im Sol und von den sterischen und induktiven Effekten der ausgetauschten Alkoxygruppe. Die Umesterung wurde nur im sauren Medium beobachtet, da hier die geringste sterische Hinderung vorliegt [41]. Vergleichbare Effekte treten in einem Mehrkomponentensystem mit verschiedenen Alkoxygruppen auf.

2.1.2 Trocknung

Nach der Gelbildung wird der Prozessschritt der Trocknung durchgeführt, der mit einer Schrumpfung des Materials einhergeht. Kommt es zu einer Ausbildung von Bindungen oder der gegenseitigen Anziehung von Partikeln, so dass Flüssigkeit durch die Poren gepresst wird, erfolgt die Schrumpfung spontan.

Eine andere Möglichkeit ist das Ausdampfen des Lösungsmittels. Dampft das Lösungsmittel unter normalen Bedingungen aus, entstehen Kapillarspannungen in der Flüssigkeit, die eine Schrumpfung des Netzwerks verursachen. Die Kapillarspannungen werden maximal, wenn der Meniskus der Flüssigkeit in die Poren eindringt. Nachdem sich der Meniskus in die Poren zurückgezogen hat, schrumpft das Gel kaum noch. Das dadurch entstandene trockene Gel wird Xerogel genannt. Die Ausbildung von Xerogelen erfolgt bei Temperaturen bis zu 150 °C .

Während des Trocknens tritt bei Schichten das Problem der Rissbildung auf. Der Grund sind Zugspannungen σ in der Substratebene, die sich bei der Verfestigung des Films entwickeln.

Es wird allgemein festgestellt, dass unterhalb einer kritischen Schichtdicke h_c keine Risse auftreten.

Für gut haftende Schichten wird die kritische Dicke für den Rissfortschritt angegeben durch:

$$h_c = \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma \Omega} \right)^2 \quad (13)$$

Dabei ist K_{Ic} die Bruchzähigkeit und Ω eine Funktion, die vom Verhältnis der Elastizitätsmodule der Schicht und des Substrats abhängt (für gelartige Filme ist $\Omega \cong 1$). Wird das nasse Gel jedoch unter superkritischen Bedingungen in einem Autoklaven getrocknet, kommt es zu einer relativ geringen Schrumpfung. Das so entstandene Gel wird Aerogel genannt.

2.1.3 Sintern

Beim Sol- Gel- Prozess treten abhängig von der Temperatur sowohl amorphe als auch kristalline Phasen auf. Die beiden Phasen unterscheiden sich stark in ihrem Sinterverhalten. Im Fall der amorphen Schichten findet die Verdichtung durch viskoses Fließen statt. Die Verdichtungsrate ist bestimmt über:

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{\gamma_{LV}}{r\eta} \quad (14)$$

Dabei ist ρ die Dichte, γ_{LV} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit, η die Viskosität und r die Partikelgröße.

Kristalline Materialien dagegen sintern durch Diffusion. Der Materialtransport kann entlang der Oberfläche, durch das Gitter, entlang der Korngrenzen oder über die Dampfphase erfolgen. Für sehr kleine Partikel, wie sie in Gelen vorliegen, sind die Oberflächen- und die Korngrenzendiffusion die schnellsten Transportmechanismen.

Mit dem Sintern geht ein Kornwachstum einher. Mit jeder Korngrenze ist eine Grenzflächenenergie verknüpft. Da für kleine Partikel das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr hoch ist, ist auch die Grenzflächenenergie sehr hoch. Ein Kornwachstum ist mit einer Verringerung dieser Energie verbunden, weshalb ein Drang zum Kornwachstum besteht. Dieses Kornwachstum verlangsamt die Verdichtung, da die Diffusionswege entlang den Korngrenzen verlängert werden. Daher ist die Verdichtungsrate durch das viskose Fließen höher als durch die Diffusion. Deshalb werden dichte kristalline Filme zuerst im amorphen Zustand verdichtet. Bei Sol- Gel- Filmen ist noch zu beachten, dass es durch den

Substrateinfluss zu einer heterogenen Keimbildung und dadurch zu einer Texturierung des Films kommen kann.

2.1.4 Organofunktionalisierte Silane

Über den Sol- Gel Prozess erhaltene Werkstoffe, bei denen in ein anorganisches Netzwerk auch organische Gruppen eingebaut werden, bezeichnet man als anorganisch-organische Komposite oder organisch modifizierte Keramiken (**organic modified ceramic**; ORMOCER[®]⁽¹⁾) [42]. Diese werden über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen, z.B. ausgehend von Alkoxiden, erhalten. Es gelten auch bei den modifizierten Silanen, die beschriebenen Modelle der Hydrolyse- und Kondensationsteilschritte [43].

Durch die Kondensationsprozesse erhält man ein dreidimensionales Netzwerk mit einem organisch modifizierten anorganischen Gerüst, dessen Eigenschaften, je nach Art des organischen Restes, von ihm bestimmt werden kann [44]. Die kontrollierbaren Phasendimensionen der anorganisch-organischen Komponenten liegen in der Regel im Molekular- bis Nanometerbereich (< 5 nm). Die organischen Gruppen können eine Funktion als Netzwerkwandler (z.B. Alkyl-, Aryl-), aber auch als Netzwerkbildner (z.B. Vinyl-, Methacryl-, Epoxy-), für ein zusätzliches organisches Netzwerk besitzen.

Da die Aushärtungstemperaturen niedriger sind als die Zersetzungstemperaturen der organischen Materialien, besteht die Möglichkeit zur Darstellung von Mehrkomponentenmaterialien. Der drastische Rückgang der Verdichtungstemperaturen bei organisch modifizierten Netzwerken im Vergleich zu rein anorganischen Netzwerken ist auf die Vergrößerung der Relaxationsmöglichkeiten durch die Netzwerkwandler zurückzuführen.

Eine weitere Möglichkeit der Modifizierung besteht in der Einarbeitung einer „dritten“ Komponente in die anorganisch -organische Matrix (z.B. Metalloxydpartikel, Tenside, Diphenole) [45]. Die Bindungsarten der anorganischen und organischen Komponenten folgen bekannten Bindungsprinzipien polarer und semipolarer Moleküle bzw. Atome . Die Energien der interatomaren Wechselwirkung liegen bei bis zu 1000 kJ/mol [46].

¹ Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München

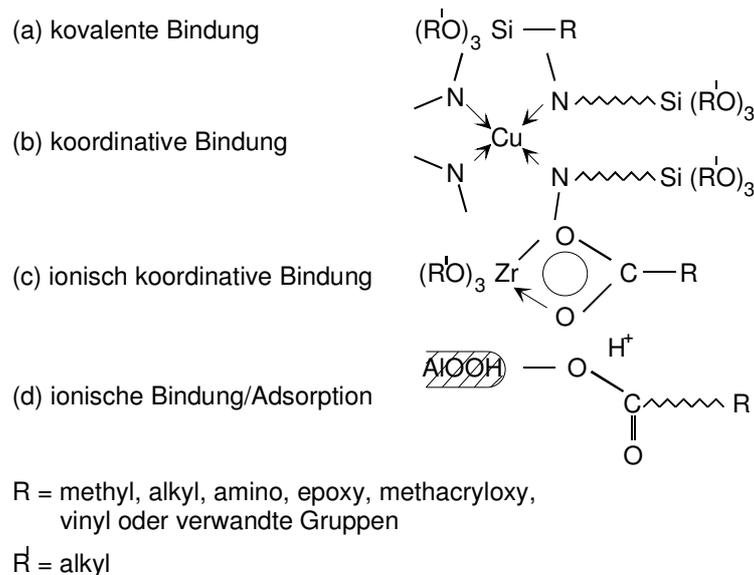


Abb. 1: Bindungstypen zwischen anorganischen und organischen Komponenten

Die verschiedenen Theorien der chemischen Bindung sind ausführlich in den gängigen Lehrbüchern beschrieben und werden hier nur übersichtlich in Abb. 1 dargestellt.

Trialkoxysilane vom Typ $R'-Si-(OR)_3$ sind gängige Vorläufer, um organische Gruppen in ein anorganisches Netzwerk einzubinden. Hydrolyse und Kondensation solcher Silane bilden eine zwei- dimensionale „Faltblatt“-Struktur aus [47].

Der Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus von $R'-Si(OR)_3$ führt zu ebenfalls zu Feststoffen, wie in Kapitel 2.1.1 bereits beschrieben. Diese enthalten zusätzlich organische Teile, die sich hauptsächlich an der Materialoberfläche befinden [48].

Hydrolyse und Kondensation können durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Es entstehen im Prinzip drei Spezies-Typen [47] in der Reaktionsmischung, die als T - Polysiloxane bezeichnet werden.

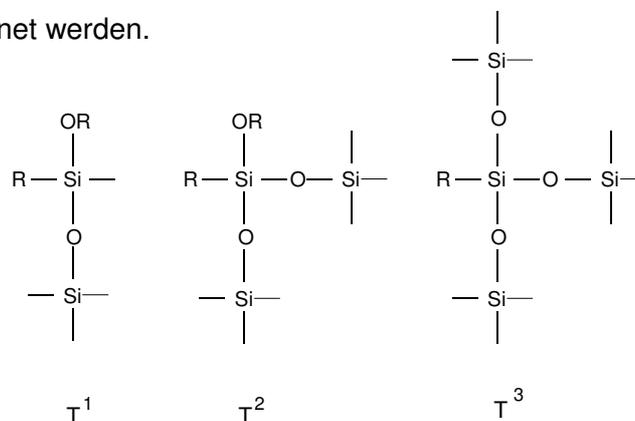
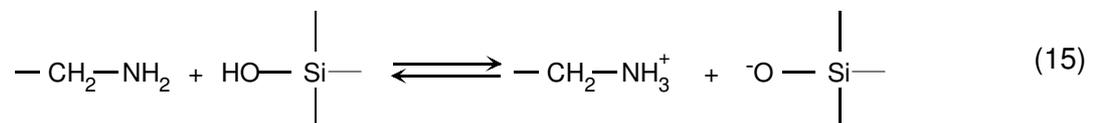


Abb. 2: Kondensationsprodukte T^1 , T^2 und T^3

Wenn man die Hydrolyse und Kondensation eines 3- Aminopropyltriethoxysilanes (APTES) zeitlich verfolgt, sind nach einigen Minuten Reaktionszeit lediglich der Ausgangsstoff, APTES und eine monomere, hydrolysierte Spezies der Form $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si-OH}$ nachweisbar. Der Ausgangsstoff ist auch noch nach einigen Stunden im Reaktionsgemisch detektierbar. Weitere monomere Hydrolysestufen werden nicht gefunden, ebenso keine Spezies mit nur einer Siloxanbindung (T^1). Die Kondensation verläuft simultan zur Hydrolyse, denn bereits nach einer Stunde Reaktionszeit sind vollständig kondensierte Spezies (T^3) nachweisbar. Aber trotz des hohen Anteils an vollständig kondensierten Spezies wird keine Verfestigung des Sols beobachtet [49].

Beim Kondensationsverlauf werden monomere Spezies zu Reaktionsbeginn sehr schnell verbraucht und kleinere Einheiten gebildet, die dann zu größeren Teilchen kondensieren. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden diese Strukturen verfestigt, führen aber nicht zum Aufbau eines Netzwerkes. Bei den gebildeten Teilchen ist der organische Rest nach außen gerichtet. Um die Teilchen wird quasi eine organische Hülle gebildet, die weitere Kondensation mit anderen Solbestandteilen verhindert. Williams et al. [50] führen das auf die sterische Hinderung und auf eine elektronische Barriere, die durch die teilweise Protonierung von Aminogruppen, entsprechend Gleichung (15) verursacht wird, zurück. Wechselwirkungen der $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe mit Wasser und Lösungsmittel können diesen Effekt noch verstärken.

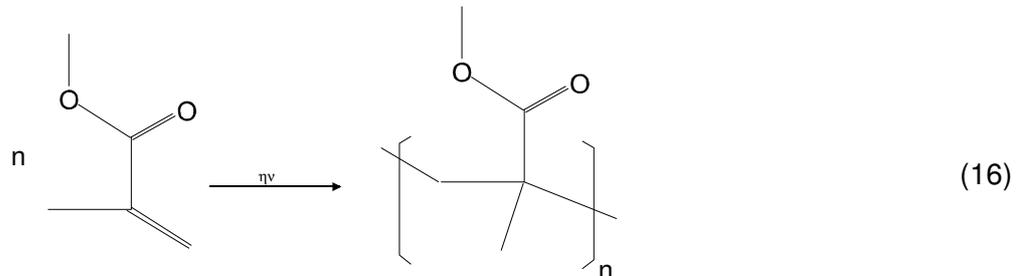


Im ^{29}Si -NMR-Spektrum beobachtet man vier Bereiche der chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Kerne. Zwischen -38 und -41 ppm treten die Si-Kerne primärer Hydrolyseprodukte mit einer, zwei bzw. drei $\equiv\text{Si-OH}$ -Gruppierungen auf (T^0); von Aminopropylsilanolen abgeleitete, kondensierte Spezies sind hingegen zwischen -46 bis -70 ppm im Spektrum erkennbar. Ausgehend von einem betrachteten Si-Atom, können mikrostrukturelle Umgebungen mit einer (T^1 ; -46 bis -49 ppm), zwei (T^2 ; -55 bis -59 ppm) bzw. drei $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Bindungen (T^3 ; -63 bis -70 ppm) aufgelöst werden [51]. Wenn man ^{29}Si -NMR Spektren von hydrolysiertem, ethanolischem Sol von APTES nach einigen Tagen beobachtet, dominiert deutlich die dreidimensionale Siloxanverknüpfung [51].

Der Typ des verwendeten Katalysators im Sol-Gel-Prozess hat keinen Einfluss auf den Grad der Funktionalisierung, die Struktur und Morphologie des erhaltenen Materials. Aber es gibt Unterschiede in den Partikelgrößen, der Größe der Oberfläche und der Makroporen [52].

2.1.5 Polymerisation durch Thermostarter oder Photostarter

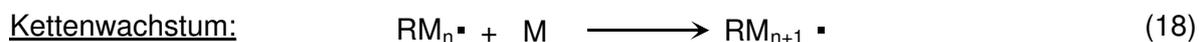
Sowohl die thermisch induzierte Präpolymerisation als auch die lichtinduzierte Postpolymerisation von z.B. MMA zu PMMA erfolgt über einen sogenannten radikalischen Additionspolymerisationsprozess [53,54], bei dem durch sukzessive Aneinanderreihung von Monomeren Polymerketten entstehen. Die Polymerisation ist in Gleichung (16) verdeutlicht.



Der Mechanismus der Additionspolymerisation wird durch das Vorhandensein einer ungesättigten (kovalenten) Bindung zwischen den C-Atomen des Monomers ermöglicht, welche jeweils zwei der vier Valenzelektronen des C-Atoms beansprucht. Die Polymerisation wird durch den Zerfall der Initiatoren AIBN und DMDPE in Radikale mit jeweils einem ungepaarten Elektron eingeleitet. Diese Radikale spalten die C=C - Doppelbindungen der MMA-Moleküle auf und übertragen auf diese Weise ihre radikalischen Eigenschaften auf die C-Atome der Monomere. Der Polymerisationsprozess erfolgt in drei Schritten, der Startreaktion, dem Kettenwachstum und der Abbruchreaktion, wie im Folgenden dargestellt wird.



Durch sukzessive Anlagerung weiterer Monomereinheiten an das radikalische Kettenende M^\bullet entstehen Polymerketten. Das chemisch aktive Zentrum wird dabei bei jedem Wachstumsschritt an das Kettenendmolekül weitergereicht.



Sowohl die Initiatorradikale R^\bullet als auch die Makroradikale RM_{n+1}^\bullet können mit benachbarten Initiatorradikalen oder Makroradikalen reagieren. Durch diese ständige Bildung und Terminierung von Radikalen stellt sich schon nach kurzer Zeit eine Gleichgewichtskonzentration von im System vorhandenen Radikalen in der Größenordnung 10^{-8} mol/l ein [53].

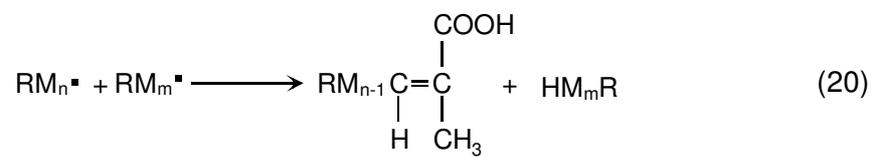
Das Kettenwachstum kann durch zwei unterschiedliche Mechanismen zum Stillstand kommen.

Kettenabbruchsreaktionen:

Kombination:



Disproportionierung:



2.2 Beschichtungstechniken

2.2.1 Beschichtungstechniken zur Flächenbeschichtung

Um Sol-Gel-Beschichtungssysteme auf Substrate wie z.B. Glas oder Kunststoffe aufzutragen, werden bevorzugt das Schleuder- [55,56] und das Tauchbeschichten verwendet. Es gibt eine große Anzahl von Verfahren, die zum Aufbringen von dünnen Schichten angewandt werden [57; 58].

2.2.1.1 Tauchbeschichtung

Das Verfahren wird sehr häufig zur Herstellung transparenter, oxidischer Schichten auf Flachglas verwendet. Die eingesetzte Technologie wird in der Literatur ausführlich beschrieben [59, 60, 61,62]. Eine schematische Darstellung des Verfahrens ist in Abb. 3 zu sehen. Mit dieser Methode lassen sich bis zu mehrere Mikrometer dicke Schichten auf relativ großen Substraten herstellen. Bei den Schott-Glaswerken werden damit einige Quadratmeter große Substrate mit einer Titandioxidschicht von zufriedenstellender Qualität versehen [59].

Das Substrat durchläuft im Herstellungsprozess einen Reinigungsvorgang, die eigentliche Tauchbeschichtung und die anschließende Temperaturbehandlung. Das Reinigen und Trocknen des Substrats vor dem Beschichtungsvorgang ist wichtig, um eine definierte Startbedingung einzustellen, da die Glasfläche gleichmäßig benetzt werden muss.

Nach dem Trocknen wird das Substrat in die Beschichtungslösung getaucht, welche sich gewöhnlich in einer Küvette befindet, und eine bestimmte Zeit in der Lösung belassen. Dann wird es senkrecht mit gleichmäßiger und definierter Geschwindigkeit aus dem Bad in eine wasserhaltige Atmosphäre gezogen. Möglich ist auch die umgekehrte Vorgehensweise, bei der das Substrat unbeweglich bleibt und das Lösungsbad mit konstanter Geschwindigkeit absinkt.

Bei konstanten Parametern des Beschichtungssoles, hängt die Schichtdicke direkt von der Ziehgeschwindigkeit ab. Es werden dicke Schichten bei schnellen Ziehgeschwindigkeiten und dünne Schichten bei langsamen Ziehgeschwindigkeiten erhalten. Verantwortlich dafür ist die Trägheit der Masse sowie die Kohäsionskräfte der Beschichtungsflüssigkeit und wird durch die Gleichung von Landau- Levich [63] definiert.

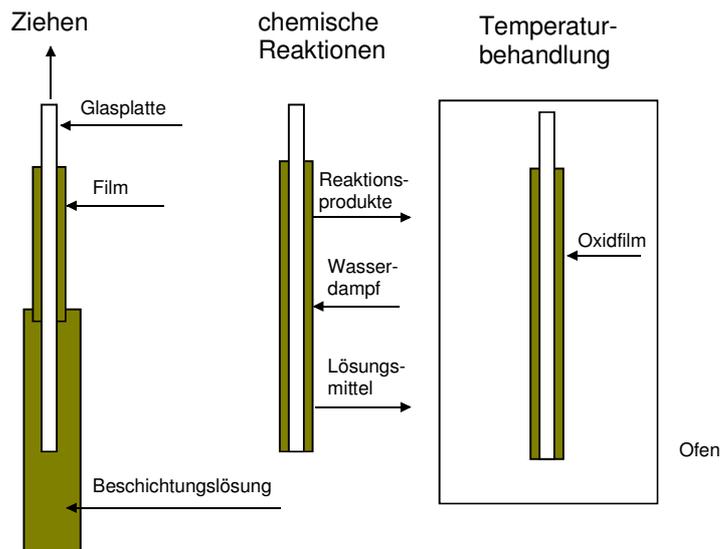


Abb. 3: Schematische Darstellung des Tauchbeschichtens [59]

Wird das Substrat aus der Lösung bewegt, dann führt es die Lösung an der Badoberfläche in einer viskosen Grenzschicht mit sich. Diese ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Die Dicke der Grenzschicht h_0 ($h_0 \equiv h(x=0)$) lässt sich nach einer Formel von Landau- Levich [64] für den Fall kleiner Substratgeschwindigkeit U_0 und geringer Viskosität η der Lösung bestimmen. Sie beruht auf dem Prinzip, dass bei der Schichtdicke h_0 die Zugkraft ($\eta U_0/h$), die Gravitationskraft ($\rho g h$) und die Oberflächenspannung γ_{LV} an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas im Gleichgewicht sind. Dann ist:

$$h_0 = 0,94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \quad (21)$$

wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung ist.

An der freien Oberfläche teilt sich diese Grenzschicht. Dabei fließt die äußere Schicht wieder in die Beschichtungslösung zurück, während die innere an dem Substrat haften bleibt. Während des Austritts aus dem Beschichtungsbad verdünnt sich der Film kontinuierlich durch Verdampfen des Lösungsmittels, erhält eine keilähnliche Form und endet in einer wohldefinierten Trockenlinie ($x=0$ in Abb. 4) [60].

Während des Verdampfens beginnen schon die für den Sol- Gel- Prozess typischen chemischen Vorgänge (Hydrolyse und Kondensation, siehe Kap. 2.1.1), die zu einer verfestigten, gleichmäßigen Gel-Schicht führen. Das gelbeschichtete Substrat wird nun einer Temperaturbehandlung ausgesetzt, während der sich die Metalloxidschicht ausbildet.

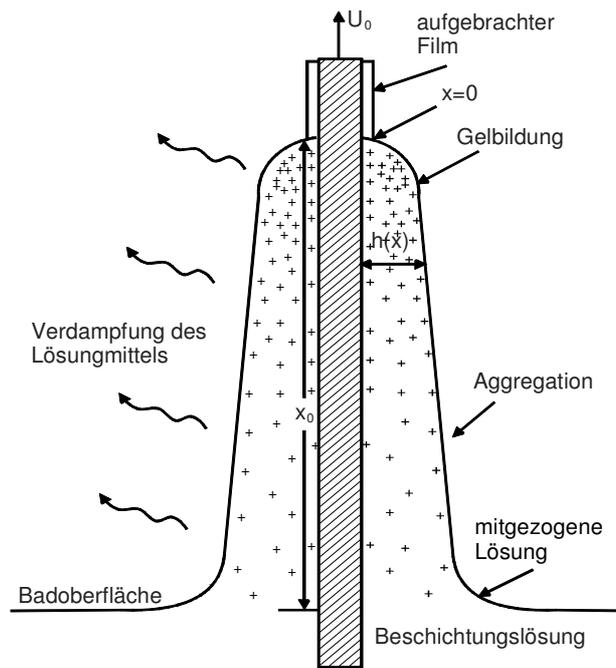


Abb. 4: Schematische Darstellung des aus dem Lösungsbad gezogenen Films [60]

2.2.1.2 Schleuderbeschichtung

Ähnlich einfach im Aufbau und in der Anwendung ist die Schleuderbeschichtung oder auch Spin-Coating. Der industrielle Einsatz ist aber bisher auf wenige Bereiche wie das Aufbringen von Lacken auf Si-Wafer und Compact Discs oder die Vergütung von Brillengläsern beschränkt. Aber auch in die Fertigung von Bildschirmröhren (CRT) hat das Verfahren Einzug gefunden. Das Substrat wird auf einem Drehteller (Chuck) mittels Vakuum fixiert und in Rotation versetzt. Die Aufgabe des Beschichtungssols erfolgt prozessintegriert über einen automatischen Dosierarm. Nach der Beschichtung wird das Substrat vom Teller genommen und über Trocknungs- und Ausheizprozesse ausgebildet. Die Bildung des Films wird von Scriven [65] als 4-Schritt-Prozess beschrieben (Abb. 5).

Das Auftragen der Lösung kann auf das ruhende oder das bereits rotierende Substrat erfolgen, wobei wesentlich mehr Lösung aufgegeben wird als zur Bildung der Schicht notwendig wäre. Die genauen Parameter der Applikation sind der jeweiligen Form des Substrats und der Art der Lösung anzupassen. In der zweiten Phase wird die Lösung durch die Zentrifugalkraft radial nach außen getrieben. Hier soll eine gleichmäßige Verteilung der Beschichtungslösung erreicht werden. Die anschließende Abschleuderphase dient dazu, überschüssige Flüssigkeit zu entfernen, und die Homogenität der späteren Schicht vorzubereiten. Die Verdampfung des Lösungsmittels stellt die letzte Stufe dar. Durch sie wird der bereits homogene Flüssigkeitsfilm lediglich gedünnt. Übrig bleiben nicht verdampfbare Komponenten der Lösung, die nach Hydrolyse und Ausheizen die endgültige Schicht bilden.

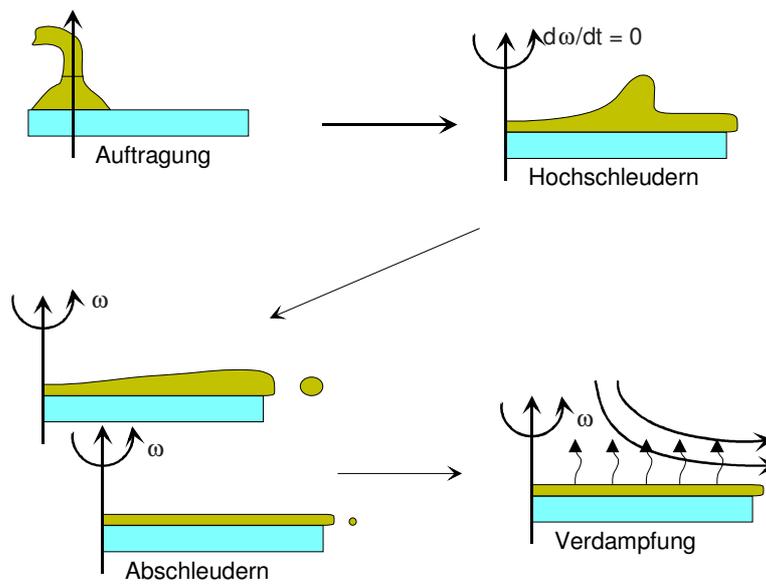


Abb. 5: Schematische Wiedergabe der vier Prozessschritte beim Spin-Coating

Es werden anders als bei der Tauchbeschichtung, bei schnellen Rotationsgeschwindigkeiten dünne Beschichtungsdicken und bei langsamer Geschwindigkeit, dicke Beschichtungsfilmstärken erhalten. Diese Gesetzmäßigkeit ist in Abb. 6 visualisiert.

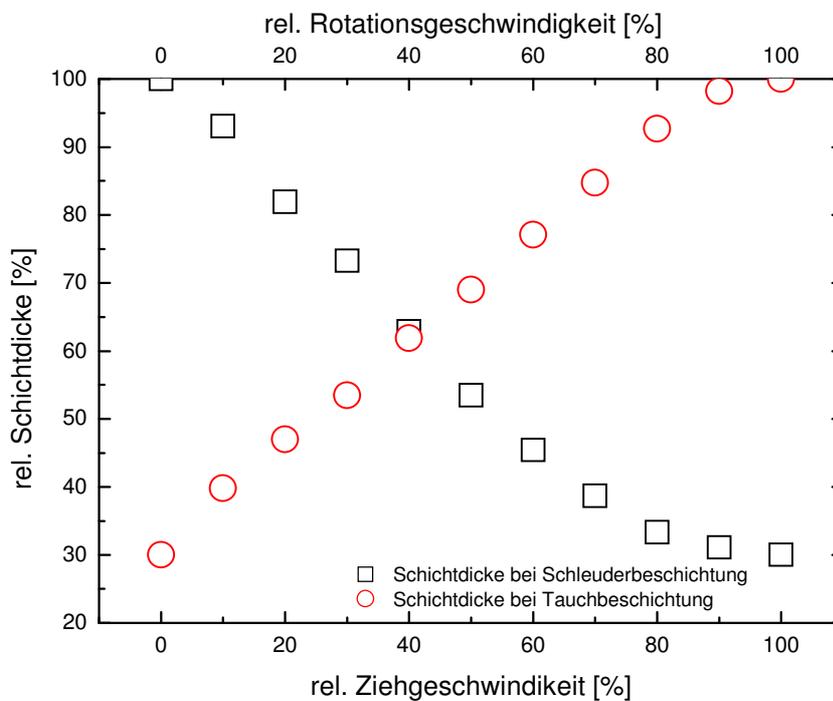


Abb. 6: Abhängigkeit der rel. Schichtdicke von der rel. Ziehgeschwindigkeit

2.2.1.3 PVD- Verfahren

Unter Physical Vapour Deposition (PVD) [66] werden Vakuum-Beschichtungsverfahren zusammengefasst, bei denen das Beschichtungsmaterial durch eine rein-physikalische Methode in den Gasraum überführt wird, um dann auf dem Substrat abgeschieden zu werden. Das am häufigsten angewandte Verfahren stellt hierbei das Sputtern dar, bei dem aus einem Target (Metall, Metalloxid, Keramik, u.ä.) mit Hilfe eines Ionenstrahls oder einer Entladung Material abgetragen wird und sich auf dem Substrat niederschlägt. Der apparative Aufwand ist hoch, da in der Regel ein Vakuum von etwa 10^{-4} mbar in definierter Atmosphäre notwendig ist. Andere PVD- Verfahren stellen das Aufdampfen, bei dem das Schichtmaterial durch thermische Verdampfung in die Gasphase gelangt, und das Ionen- Plattieren dar, bei dem eine höhere kinetische Energie der auftreffenden Teilchen durch Plasmaionisierung erreicht wird. Es existieren eine Reihe von Abwandlungen und Hybridtechniken.

2.2.1.4 CVD- Verfahren

Die CVD-Verfahren [66] (Chemical Vapour Deposition) unterscheiden sich von den PVD-Verfahren grundsätzlich dadurch, dass eine chemische Reaktion zur Bildung des gewünschten Materials notwendig ist. Eine leicht flüchtige Ausgangsverbindung (Precursor) (z.B. Metallchlorid, Metallorganische Verbindung (MOCVD)) wird durch Verdampfen in die Gasphase gebracht und reagiert beispielsweise thermisch induziert mit einem Bestandteil der Gasphase. Oft schränkt die Suche nach einem geeigneten Precursor die Anwendung dieses Verfahrens ein. Auch hier wurden inzwischen zahlreiche weiterentwickelte Hybridverfahren mit Unterstützung physikalischer Methoden (z.B. plasma enhanced, PECVD [67]) vorgestellt. Das Plasma bewirkt ein Aufbrechen der Bindungen des Reaktionsgases und zersetzt es in Radikale, die sich auf dem Substrat niederschlagen und dort die chemische Abscheidereaktion bewirken. Bei geringer Abscheidetemperatur können hohe Abscheideraten erreicht werden. Der Beschuss der wachsenden Schicht mit Ionen aus dem Plasma ermöglicht besondere Schichtstrukturen, eine verbesserte Schichthaftung oder auch die Modifizierung der mechanischen Spannungen in den Schichten [67].

2.2.1.5 Weitere Verfahren

Es finden sich in der Industrie und Literatur noch viele weitere spezielle Auftragechniken, um Polymerfilme auf Untergründe aufzubringen. Im Grunde finden sich aber in allen weiteren Auftragechniken die bereits genannten Grundprinzipien wieder. So z.B. im Walzenverfahren, im speziellen dem Flexodruck, welches als rotierendes

Tampondruckverfahren angesehen werden kann. Hier rotiert eine Gummiwalze über ein Klischee und überträgt ein Polymer oder eine Tinte auf das Papier oder andere Substrate. In Abb. 7 ist die Anordnung der Druckwalzen zueinander schematisch dargestellt.

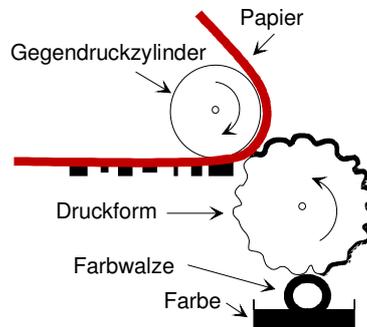


Abb. 7: Schema der Anordnung der Druckwalzen beim Flexodruck

2.2.2 Herstellungsverfahren für strukturierte Beschichtungen

Refraktive Mikrolinsen werden mit hochentwickelten Verfahren der Halbleiterindustrie (Photolithographie, Plasma-Ätzen) auf Wafern aus synthetischem Quarz oder Silizium im Reinraum hergestellt. Diese Verfahren erlauben eine präzise Fertigung von komplexen Array-Optiken und eine exzellente optische Güte der Mikrolinsen. Im folgenden werden einige gängige Verfahren, welche sich für strukturierte Beschichtungen eignen, detailliert erläutert.

2.2.2.1 Lithographie

In der Halbleitertechnologie und anderen verwandten Bereichen, wie der Mikrosystemtechnik, werden mittels der Fotolithografie Strukturinformation von einer sogenannten Fotomaske in einen Fotolack übertragen. Der Fotolack selbst wird zuvor durch Spin-coating oder andere geeignete Methoden auf ein Substrat aufgebracht. Nicht zuletzt wegen der besonders guten Planarität werden bevorzugt Wafer aus Silizium verwendet. Nach der Entwicklung des latenten Bildes kann die Strukturinformation in eine darunterliegende Schicht übertragen werden. Der Fotolack wird danach wieder entfernt [68,69].

Für die Strukturübertragung gibt es zwei Möglichkeiten:

1. additive Methoden, bei denen Material in den Bereichen deponiert wird, in denen beim Entwickeln der Fotolack entfernt wurde, und

2. subtraktive Methoden, bei denen Material in diesen Bereichen entfernt wird (z. B. durch Ätzen).

Die subtraktiven Methoden überwiegen besonders in der reinen Halbleitertechnologie, während additive Methoden in der Mikrosystemtechnik von größerer Bedeutung sind (etwa die Galvanik beim LIGA-Prozess).

Bei der Lithografie gibt es grundlegende Verfahren, die sich unterscheiden hinsichtlich der Wellenlänge des verwendeten "Lichts" und des Abstandes bzw. Kontakts zwischen Fotomaske und Fotolack [70].

Bei der Verwendung von Röntgenstrahlen aus Quellen mit der nötigen Konvergenz (z. B. Synchrotronstrahlung) lassen sich theoretisch kleinere Strukturen herstellen, bzw. das Verfahren besitzt eine erheblich größere Fokustiefe. Die Maskentechnik gestaltet sich allerdings sehr aufwändig, so dass bis heute keine großtechnische Anwendung dieses Verfahrens abzusehen ist. Sie ist nahe verwandt mit der EUV-Lithographie. Erhebliche Forschungstätigkeiten wurden in den späten 1980er und frühen 1990er Jahren zum Beispiel am ersten Berliner Elektronensynchrotron BESSY vom Fraunhofer Institut für Siliziumtechnik durchgeführt. Die dort verwendete Synchrotronstrahlung hatte ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von ca. 7 nm.

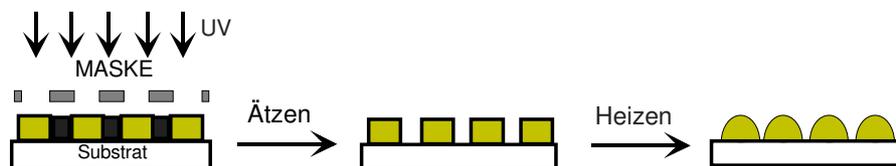


Abb. 8: Schematische Darstellung des Photolithographieprozesses

2.2.2.1.1 Elektronenstrahl- und Ionenlithografie.

Mit Teilchenstrahlen lassen sich die technischen Schwierigkeiten bei der hochauflösenden Lithografie besser beherrschen. So werden die Fotomasken für die optische Lithografie heute praktisch nur noch im Direktschreibverfahren mittels Elektronenstrahlolithografie ("e-Beam") hergestellt. Elektronenstrahlschreiber sind vom Funktionsprinzip her modifizierte Rasterelektronenmikroskope. Der geringe Durchsatz dieses Verfahrens verbietet allerdings die direkte Verwendung bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen. Die hohen Kosten für hochauflösende Fotomasken jedoch führen zu vermehrten Versuchen, die Elektronenstrahlolithografie trotzdem in Chip-Produktionsanlagen einzuführen, wenigstens für

Versuchsfertigungen der neuesten Technologien und besonders kritische (und damit besonders teure) Fertigungsschritte in der normalen Produktion [71].

Mit „open stencil masks“ und Ionenlithografie wären höhere Durchsätze möglich. Aber auch hier ist aufgrund der aufwändigen Maskentechnik keine Anwendung in großem Maßstab in Sicht [72].

2.2.2.1.2 Laserlithografie

Mit Excimer-Lasern oder ähnlichen Quellen kann der Röntgenlithografieschritt durch die Laserlithographie ersetzt werden. Mit dem Verfahren der Laserablation können Strukturen sogar direkt in das Substrat eingebrannt werden, wodurch der Schritt der Lithografie gänzlich entfällt. Zudem hat man mit dem Verfahren der Mikrostereolithografie die Möglichkeit, Strukturen im Raum aufzubauen, ähnlich dem Verfahren des Rapid Prototyping [73].

2.2.2.2 Siebdruck

Der Siebdruck ist ein Druckverfahren, bei dem die Druckfarbe mit einem messerähnlichen Werkzeug, der Gummirakel, durch ein feinmaschiges textiles Gewebe hindurch auf das zu bedruckende Material gedruckt wird (Durchdruckverfahren). An denjenigen Stellen des Gewebes, wo dem Bildmotiv entsprechend keine Farbe gedruckt werden soll, sind die Maschenöffnungen des Gewebes durch eine Schablone farbundurchlässig gemacht worden.

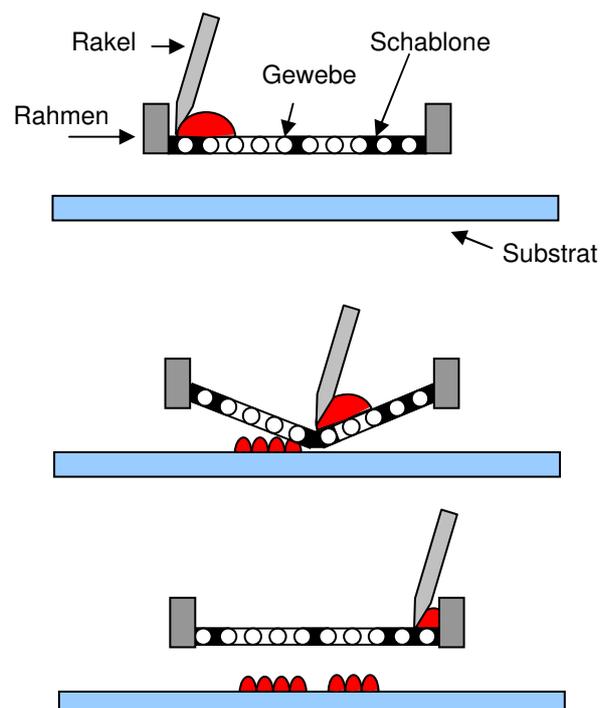


Abb. 9: Prinzip des Siebdruckes

Im Siebdruckverfahren ist es möglich, viele verschiedene Substrate zu bedrucken, sowohl ebene als auch gekrümmte. Dazu werden je nach Material spezielle Druckfarben eingesetzt. Hauptsächlich werden Papiererzeugnisse, Kunststoffe, Textilien, Keramik, Metall und Glas bedruckt. Das Druckformat kann im Extremfall mehrere Meter betragen. Ein Vorteil des Siebdrucks besteht darin, dass durch verschiedene Gewebefeinheiten der Farbauftrag variiert werden kann, so dass hohe Farbschichtdicken erreicht werden können. Im Vergleich zu den anderen Druckverfahren ist die Druckgeschwindigkeit allerdings relativ gering. Der Siebdruck wird hauptsächlich im Bereich der Werbung und Beschriftung, im Textil- und Keramikdruck und für industrielle Anwendungen eingesetzt.

Der Siebdruck wird neben dem Hochdruck, dem Tiefdruck und dem Flachdruck (Offsetdruck) auch als Durchdruck bezeichnet, da die druckenden Stellen der Siebdruckform farbdurchlässig sind. Der Siebdruck gilt historisch gesehen als viertes Druckverfahren [74].

2.2.2.3 Heißprägen

Das Heißprägeverfahren ist ein sehr vielseitig einsetzbares Replikationsverfahren. Beidseitiges Abformen und positioniertes Prägen auf vorstrukturierten Substraten ermöglichen eine Vielzahl interessanter Anwendungen. Verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Materialeigenschaften lassen sich im Prozess leicht kombinieren und erschließen damit eine Vielzahl von Einsatzgebieten. Die vertikale Strukturierungsrichtung und die Einstellung sehr geringer Umformgeschwindigkeiten ermöglichen die Herstellung von Mikrostrukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen und geringen inneren Spannungen.

Als Materialien können die gängigen Thermoplaste eingesetzt werden. Diese Materialklasse zeichnet sich durch eine große Bandbreite an Eigenschaften aus. Kunststoffe mit hoher Gebrauchstemperatur, großer chemischer Beständigkeit oder exzellenten optischen Eigenschaften stehen zur Verfügung. Spezialpolymere, von denen nur geringe Mengen zur Verfügung stehen, können für Musterbauteile verarbeitet werden. Als Formeinsetzung kann nahezu jede Mikrostruktur verwendet werden. Unter den Methoden zur Formeinsetzung zeichnen sich die mechanische Mikrofertigung, die Lasermikrobearbeitung und besonders die lithographischen Methoden (LIGA, UV-LIGA) aus [75,76].

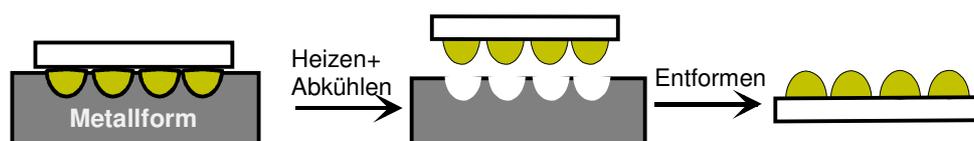


Abb. 10: Schema des Heißprägeprozesses

2.2.2.4 Ink-jet Beschichtungstechnik

Bei der Ink-Jet Beschichtungstechnik werden sehr kleine Tintentröpfchen aus Düsen auf das Substrat gespritzt (anschlagfrei); der Zeichendarstellung nach aber eine Art Matrixdrucker. Vorläufer der Tintenstrahldrucker sind technische und medizinische Geräte, die Messwerte als Tintenkurven aufzeichnen. Ihnen folgten als erste Tintenstrahldrucker die "Continuous-Jet" - Drucker, die einen kontinuierlichen Tintenstrahl benutzten, der nach Bedarf abgelenkt wurde.

Dieses Verfahren wird - in verbesserter Form - auch heute noch bei einigen hochwertigen Tintenstrahldruckern benutzt. Bei normalen Tintenstrahldruckern werden nur bei Bedarf (Drop on Demand) Tröpfchen aus Düsen auf das Papier geschleudert, um einzelne Punkte zu erzeugen (durchschnittliche Größe 0,4 bis 0,3 mm). Diese Tröpfchen entstehen entweder im Bubble-Jet- oder im Piezo-Verfahren. Welche Auflösung der Tintenstrahldrucker erreicht, hängt vor allem davon ab, über wie viele Düsen der Druckkopf verfügt und wie diese angesteuert werden.

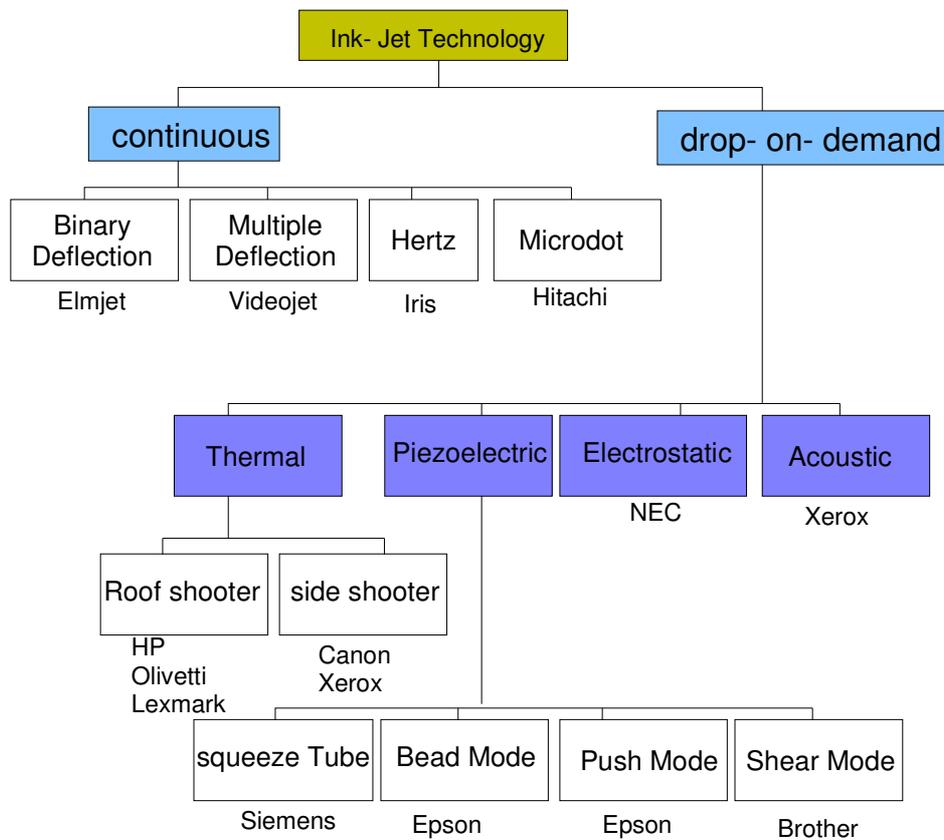


Abb. 11: Übersicht über die verschiedenen Ink-Jet Technologien

Einfache Tintenstrahldrucker erreichen etwa 300 bis 360 dpi, leistungsfähigere 1.200 dpi und mehr. Weichere Verläufe durch unterschiedliche Punktgrößen erzielen eine neue Variante der Bubble- Jet- Technik, die sog. Drop Modulation Technology, die zwei Heizelemente benutzt, deren unterschiedliche Ansteuerung die Tropfengröße beeinflusst [77].

Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten der Ink-Jet Technologie. Die continuous und die drop-on-demand Technologie. Bei der continuous Technik muss die Tinte elektrisch aufladbar sein, weil ein permanenter Ausstoß an Tropfen generiert wird, welcher dann über ein elektrisches Feld entweder in einen Sammelbehälter abgelenkt wird oder der Tropfen auf das Substrat abgesetzt wird [78].

In Abb. 11 sind die verschiedenen Ink-Jet Varianten mit den entsprechenden Herstellern und Marken dargestellt und den beiden Basistechnologien zugeordnet.

In dieser Arbeit wurde aufgrund der nicht benötigten elektrostatischen Aufladung der Tinten, die „drop-on-demand“- Technik vorgezogen. Diese arbeitet mit Piezoaktoren und setzt Tropfen auf Anweisung ab [78]. In Abb. 13 ist ein solcher Druckkopf der Fa. Microdrop schematisch abgebildet.

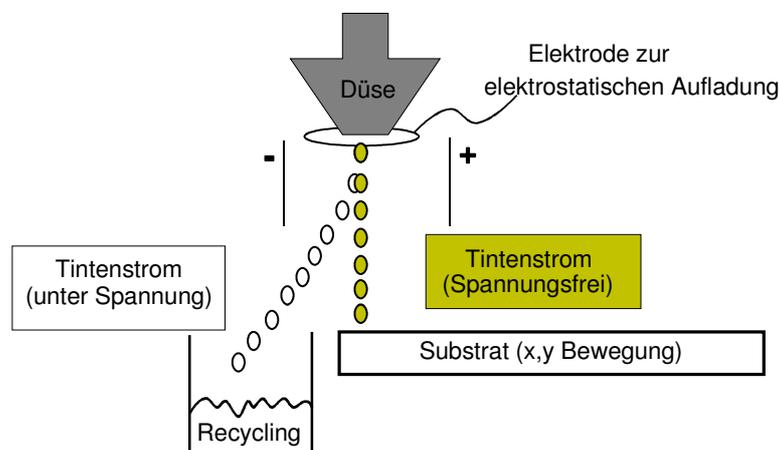


Abb. 12: Prinzip des continuous Ink-Jet Verfahrens

Die ersten Pionierpatente über Tintendrucksysteme mit piezoelektrischen Aktoren wurden in den Jahren 1970 und 1971 angemeldet [79,80]. Nach einigen Jahren der Grundlagenforschung bei verschiedenen Firmen und Instituten gelang es zuerst dem Hause Siemens mit einer Gruppe um Prof. Heinzl, das Prinzip marktreif fertig zu entwickeln [81]. Der erste Drop- on- demand- Tintendrucker, der PT 80i wurde 1977 vorgestellt.

Er war damals eine Revolution, denn er schaffte mit seinen zwölf Düsen, immerhin 270 Zeichen/s (bei 10 Zeichen/ Zoll) nahezu geräuschlos zu drucken. Bei dieser speziellen Piezotechnik wird der Piezoeffekt ausgenutzt. Der Effekt der Piezoelektrizität (Piezoeffekt) beschreibt das Zusammenspiel von mechanischem Druck und elektrischer Spannung in Festkörpern. Er basiert auf dem Phänomen, dass bei der Verformung bestimmter Materialien auf der Oberfläche elektrische Ladungen auftreten (direkter Piezoeffekt). Umgekehrt verformen sich diese (zumeist Kristalle) bei Anlegen einer elektrischen Spannung (inverser Piezoeffekt) [82].

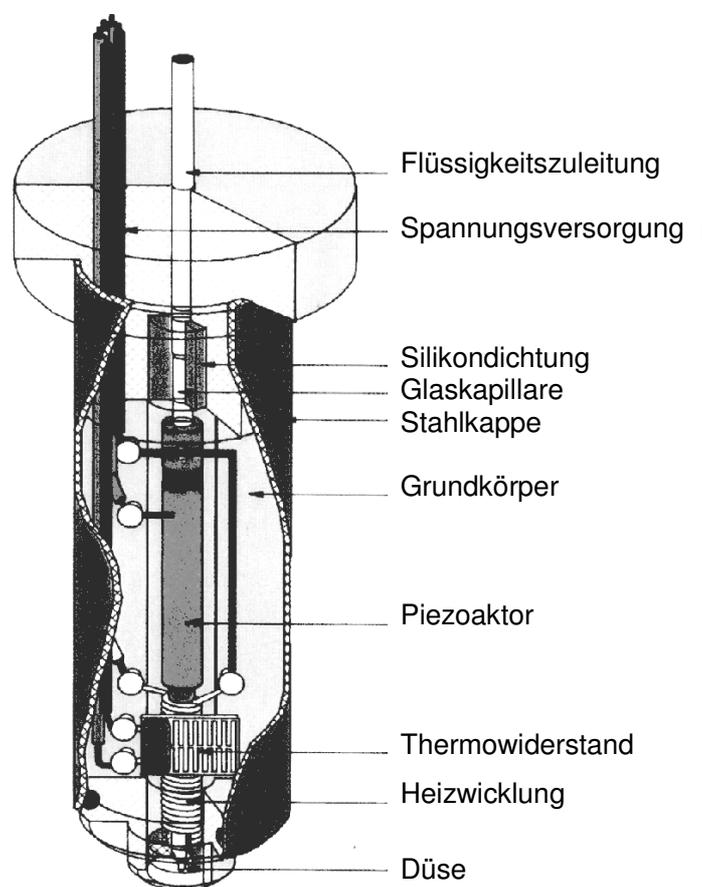


Abb. 13: Schematische Darstellung des drop-on-demand Druckkopfes der Fa. Microdrop [83]

Der Piezoeffekt ist damit in der Physik das Bindeglied zwischen der Elektrostatik und der Mechanik. Der piezoelektrische Effekt ist allerdings bei allen bekannten Materialien relativ klein: Die Verformung bei Anlegen einer Spannung kann kaum eine Promille der Körperabmessung überschreiten. Durch die gerichtete Verformung eines piezoelektrischen Materials bilden sich mikroskopische Dipole innerhalb der Elementarzellen (Verschiebung der Ladungs-Schwerpunkte). Die Aufsummierung über alle Elementarzellen des Kristalls

führt zu einer makroskopisch messbaren elektrischen Spannung. Gerichtete Verformung bedeutet, dass der angelegte Druck nicht von allen Seiten auf die Probe wirkt, sondern beispielsweise nur von gegenüberliegenden Seiten aus. Umgekehrt kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung der Kristall (bzw. das Bauteil aus Piezokeramik) verformt werden. Wie auch jeder andere Festkörper können piezoelektrische Körper mechanische Schwingungen ausführen. Bei Piezoelektrika können diese Schwingungen einerseits elektrisch angeregt werden, bewirken andererseits auch wieder eine elektrische Spannung.

Die Druckgeber bestehen aus Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Blei-Zirconat-Titanat $\{\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\}$. Ähnlich wie bei der Porzellanherstellung wird diese keramische Grundmasse zu Röhrcchen geformt und gebrannt [84]. Die Keramik Kristalle sind nach dem Sintern zunächst völlig ungeordnet. Nachdem man auf die Zylindermantelflächen eine dünne Silberschicht aufgebracht hat, werden die Röhrcchen durch eine hohe elektrische Feldstärke ($> 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$) polarisiert [85]. Dadurch entsteht eine kristalline Vorzugsrichtung, womit die Keramik piezoelektrisches Verhalten bekommt. Unter dem direkten piezoelektrischen Effekt sind Ladungsverschiebungen in polarisierten Kristallen zu verstehen, die durch äußere Kräfte entstehen. Er ist umkehrbar [86].

Für die Druckerzeugung in Tintenschreibern verwendet man den inversen Piezoeffekt. Grundlegend beschreibt Rosenstock [87] die Herstellung, Wirkungsweise und Anwendung der Piezoröhrcchen.

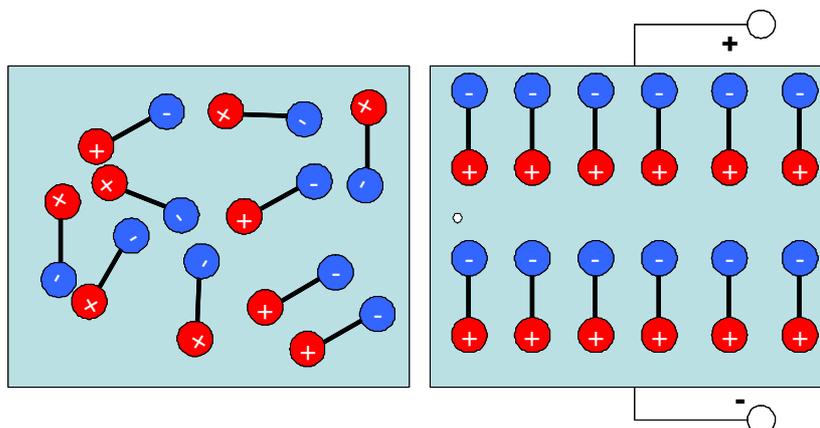


Abb. 14: Ausrichtung der Dipole in einem elektrischen Feld beim Piezoeffekt

Neben den erwünschten Eigenschaften auf Papier oder Folie müssen Ink-Jet Tinten eine ganze Reihe von zusätzlichen Anforderungen erfüllen [88]:

- Verträglichkeit mit den Materialien des Druckwerks
- Homogenität: Keine Ablagerungen in den Kanälen und Düsen, keine Entmischung
- Reinheit: Keine Partikel oder Verunreinigungen

- Lagerfähigkeit zwischen -25 und +70 °C.
- definierte Werte für Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung im Temperaturbereich von 10 bis 40 °C
- kein Bakterien- oder Algenwachstum
- ungiftig, nicht krebsauslösend und nicht brennbar
- Zusätzliche Forderungen für Bubble-Jet-Tinten:
- definierte Dampfblasenbildung ohne Ablagerungen
- kurzzeitige Hitzebeständigkeit bis 350 °C

2.2.2.5 Tampondruckbeschichtung

Der Tampondruck stellt ein Verfahren zum kostengünstigen Bedrucken einer Vielzahl von Gegenständen des täglichen Gebrauchs (z.B. Folien, Schalter in Automobilen, Tasten von Computertastaturen, etc.) dar [89,90,91]. Abb. 15 zeigt schematisch das Druckprinzip.

Das Druckprinzip besteht darin, dass zunächst das Klischee, welches das eingätzte Druckmuster enthält, mit der Druckfarbe überzogen wird. In einem weiteren Schritt wird dann die überschüssige Farbe vom Klischee abgerakelt. Die in den des Klischees befindliche Farbe wird dann mit Hilfe eines Drucktampons aufgenommen und anschließend auf den zu bedruckenden Gegenstand übertragen [92].

Das Klischee ist ein zentraler Bestandteil einer Tampondruckmaschine und kann aus gehärtetem Stahl, Kupfer oder Kunststoff hergestellt werden. Das Druckbild wird über einen photolithographischen Prozess mit nachfolgender Ätzung bis zu einer Tiefe von 30 µm auf das Klischee übertragen, wobei eine Auflösung von Linienstrukturen mit Breiten und Abständen bis herab zu 40 µm erhalten werden kann [89]. Die Wahl des Klischeematerials ist jeweils abhängig von Faktoren wie Anzahl der Drucke mit gleichem Druckbild, Kosten und Flexibilität bei der Erstellung neuer Druckvorlagen. So werden bei einer Massenfertigung im industriellen Maßstab verschleißarme Stahlklischees eingesetzt (bis zu 10 Millionen Drucke möglich [43], während für Kleinserien mit häufig wechselndem Druckbild einfacher anzufertigende Kunststoffklischees vorgezogen werden (bis zu 100.000 Drucke möglich [89]).

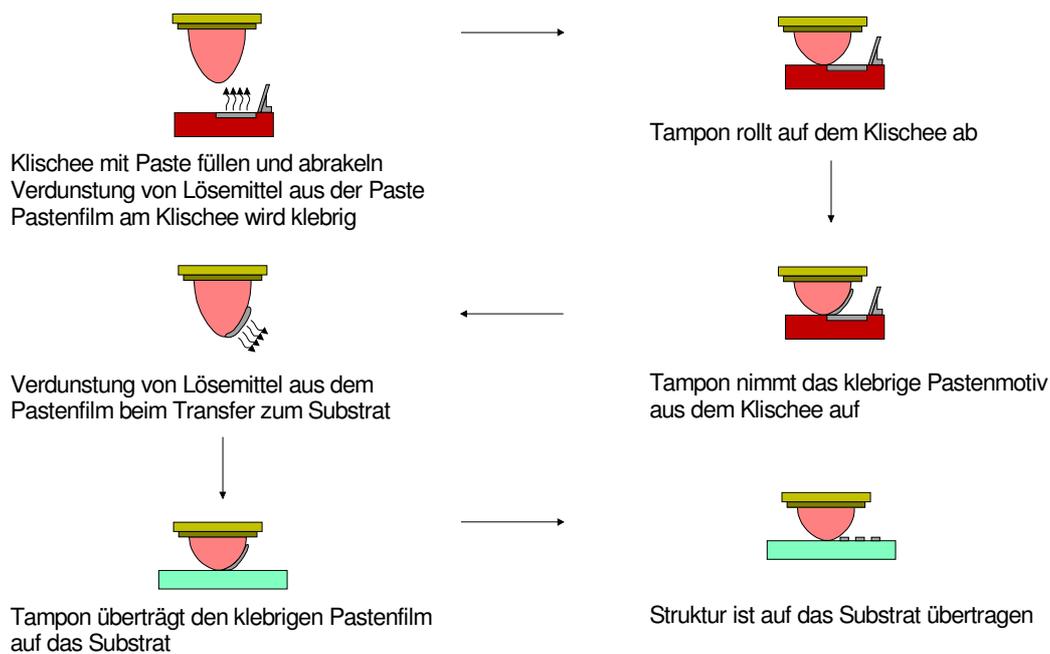


Abb. 15: Schematische Darstellung des Tampondruckverfahrens.

Die Druckfarbe weist bei diesem Prozess in der Regel eine Viskosität zwischen 100 und 5000 mPa·s auf. Darüber hinaus ist es erforderlich, dass die verwendeten Lösungsmittel der Druckfarbe teilweise auf dem Drucktampon verdunsten, wenn sich dieser vom Klischee zum Substrat bewegt. Die Druckfarbe wird dabei klebriger, um beim Druck auf das Substrat vollständig auf dieses überzugehen.

Die beiden zuvor genannten Anforderungen an die Viskosität der Druckfarbe sowie an das Verdunstungsverhalten der eingesetzten Lösungsmittel sind somit bei der geplanten Entwicklung eines strukturierbaren Sol- Gel-Beschichtungsmaterials besonders zu beachten. Der Drucktampon besteht aus einer Mischung von Silikonkautschuk, Siliconöl und anderen Füllstoffen. Form und Härte des Drucktampons müssen der jeweiligen Geometrie der zu bedruckenden Gegenstände angepasst werden, um eine erfolgreiche Druckbildübertragung zu gewährleisten. Bei optimaler Auswahl und Behandlung des Drucktampons können durchschnittlich 100.000 bis 150.000 Drucke in guter Qualität erfolgen [89].

Der Hauptvorteil des Tampondruckverfahrens liegt in dessen Vielseitigkeit und Flexibilität. Außer ebenen Flächen lassen sich mit diesem Verfahren unterschiedlichste Werkstoffe in verschiedensten Formen in ausgezeichneter Qualität bedrucken [93]. Mit keinem anderen Druckverfahren gelingt das Bedrucken so unterschiedlicher Oberflächengeometrien (flach, rund, gewölbt oder gewinkelt bis zu 180°). Darüber hinaus kann der Tampondruck leicht automatisiert und somit in einen industriellen Fertigungsprozess integriert werden.

2.3 Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf Oberflächen

Beim Ink- Jet Verfahren werden Flüssigkeitstropfen auf einer Substratoberfläche abgesetzt, welche anschließend gehärtet werden. Die Grenzflächenspannung, welche zwischen Tropfen, Luft und dem Substrat besteht, bestimmt die Form, die Kontaktfläche des Tropfens zum Substrat und letztendlich nach der Härtung die Geometrie und die Eigenschaften der Mikrolinsen. Es ist daher wichtig, auf die Beziehungen und Abhängigkeiten der Grenzflächenspannung etwas näher einzugehen.

2.3.1 Grenzflächenspannung

Die an der Oberfläche flüssiger Phasen wirkende Kraft, die bestrebt ist, die Oberfläche so weit wie möglich zu verkleinern, heißt Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ist definiert als die in der Oberfläche senkrecht in die Phase wirkende Kraft. Die Dimension ist mN/m "Kraft pro Länge" ($\text{mN/m} = \text{dyn/cm}$ und zahlenmäßig gleich der alten Kapillaritätskonstante erg/cm^2). Manchmal wird sie auch spezifische Oberflächenspannung genannt, denn ihr Wert entspricht genau der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um 1cm^2 neue Oberfläche zu schaffen. Obwohl Grenzfläche bzw. Grenzflächenspannung der allgemeine Begriff ist und den physikalischen Sachverhalt korrekt als Effekt über Stoffgrenzen wiedergibt, wird im Folgenden bei der Betrachtung von Flüssigkeiten bei der Volumengrenze zur Luft der Begriff der Oberflächenspannung gebraucht werden.

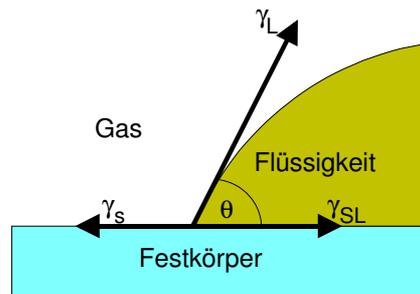
2.3.2 Benetzung

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten der direkten Messung zugänglich ist, nämlich durch die Bestimmung der Kraft, die der Erzeugung neuer Oberfläche entgegensteht (z.B. Meniskusgewichte), ist die Oberflächenspannung fester Körper nur indirekt messbar. Die Oberflächenspannung charakterisiert eine isolierte einzelne Flüssigkeit. Sie bestimmt beispielsweise die freie Tropfenform und -Größe oder auch den Druck in Gasblasen (Hohlräumen). Zwischen nichtmischbaren flüssigen Phasen ist die energetische Stabilität von Emulsionen von der (adhäsiven) Grenzflächenspannung und der jeweiligen (kohäsiven) Oberflächenspannung der Einzelflüssigkeit abhängig. Bei der Benetzung und Benetzbarkeit, der Interaktion flüssiger und fester Stoffe, sind die Verhältnisse der Ober- und Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen und Phasengrenzen in Betracht zu ziehen.

Die Verhältnisse werden anschaulich in Abb. 16 dargestellt und durch die Young-Gleichung (22) beschrieben [94,95]:

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (22)$$

Ein Flüssigkeitstropfen auf einem ideal glatten Festkörper bildet an seinem Rand eine Grenzlinie, an der sich die drei Phasen treffen. Die Tropfenform, als sich einstellende Eigenschaft, gibt die herrschenden Verhältnisse der Grenz- und Oberflächenflächenspannungen - d.h. Energien – wieder.



θ , Kontaktwinkel

γ_s Oberflächenenergie des Festkörpers

γ_{sL} Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper

γ_L Oberflächenspannung der Flüssigkeit (gegen ihren eigenen Dampf)

Abb. 16: Vektorendarstellung der Youngschen Gleichung

2.3.3 Benetzungswinkel

Für viele normale Flüssigkeiten, d.h. nicht assoziierte Flüssigkeiten, gilt die Eötvös'sche Regel (23):

$$\gamma_m = k\sigma(TK' - T) \quad (23)$$

wobei γ_m die molare Oberflächenspannung ist,

$$\gamma_m = \gamma \cdot V_m^{2/3} \quad (24)$$

TK' ist eine, ein wenig unter der kritischen Temperatur TK liegende Temperatur; T die betreffende Temperatur, die oberhalb der Mitte zwischen der absoluten Temperatur ($0K$) und TK zu wählen ist. Die Gleichung wurde in Analogie zum allgemeinen Gasgesetz mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände hergeleitet. Der Temperaturkoeffizient $k\sigma$ (T/dT) ist die Eötvös-Konstante [96], sie sollte für normale Flüssigkeiten also stets den gleichen Wert haben: $k_s = 2,1 [10^{-7} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-2/3} \cdot \text{K}^{-1}]$. Der Wert gilt z.B. für Hg, CS_2 , CCl_4 , Nitrobenzol oder Benzaldehyd.

Abweichungen von diesem Wert deuten auf Assoziationen hin: Wasser 1,10 [$10^{-7} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-2/3}\cdot\text{K}^{-1}$], Ethanol 1,08 [$10^{-7} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-2/3}\cdot\text{K}^{-1}$], Aceton 1,82 [$10^{-7} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-2/3}\cdot\text{K}^{-1}$], Essigsäure 1,30 [$10^{-7} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-2/3}\cdot\text{K}^{-1}$], Phenol 1,36 [$10^{-7} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-2/3}\cdot\text{K}^{-1}$] [97].

Zwischen benachbarten Teilchen, die eine Flüssigkeit bilden, wirken anziehende und abstoßende Kräfte (-> Kohäsion). Aus diesen Kräften resultieren Bindungen zu den Nachbarn. Trotz der Bindung können sich die Teilchen innerhalb der Flüssigkeit bewegen. Dabei werden Bindungen eines Teilchens mit seinen Nachbarn getrennt und danach mit seinen neuen Nachbarn gebildet. Die Energie zur Trennung der Bindung ist Wärmeenergie. Sie wird bei der Bindung zu den neuen Nachbarn wieder freigesetzt. Der Prozess der Bewegung ist also energetisch neutral. Diese Beweglichkeit und die Bindung zwischen den Teilchen ist eine Grundeigenschaft einer Flüssigkeit.

Tab. 1 Wertetabelle für die spezifische Oberflächenspannung bei 20 °C

Flüssigkeit	Spez. Oberflächenspannung σ_L in [mN/m]
Polytetrafluoroethylen	22,50
Ethanol	22,55
Methanol	22,60
Aceton	23,30
Wasser bei 20 °C	72,75
Quecksilber bei 20 °C	476,00

Wirken in der Flüssigkeit Wechselwirkungen in alle Raumrichtungen, so ist dies für ein Teilchen an der Oberfläche nicht der Fall. Hier hört die Flüssigkeit auf und die Gasphase beginnt. Ein Teilchen aus der Lösung kann an die Oberfläche gelangen, wenn dafür ein anderes Teilchen von der Oberfläche in die Flüssigkeit wandert. Auch dies ist energetisch neutral: Es werden genau so viele Bindungen getrennt wie gebildet. Bietet sich aus irgendeinem Grund für eine Flüssigkeit die Gelegenheit ihre Oberfläche zu verkleinern, wird die Flüssigkeit dies anstreben. Es werden sich (mangels Platz) Teilchen von der Oberfläche in die Flüssigkeit bewegen. Dies ist energetisch nicht neutral, da das Teilchen an der Oberfläche weniger Bindungsnachbarn hatte als in der Lösung. Die Freisetzung der Energie ist der Antrieb zur Verkleinerung der Oberfläche. Zur Vergrößerung der Oberfläche muss Arbeit verrichtet bzw. Energie aufgebracht werden. Es werden dann mehr Teilchen an der Oberfläche sein. Diese müssen nun mit weniger Nachbarn auskommen als zuvor. Es müssen Bindungen durch Energie gebrochen werden. Die Oberflächenspannung wirkt in der Oberfläche. Im Gleichgewicht wirkt auf die Teilchen der Oberfläche keine resultierende Kraft, die in Richtung Flüssigkeitsinneres wirkt. Eine Verringerung der Oberfläche führt daher zu

einem Energiegewinn, und dieser ist die Ursache der Oberflächenspannung. Wirkt die Oberflächenspannung in einer Oberfläche in Tropfenform, führt die Spannung in der Kugelförmigkeit zu einem erhöhten Druck in der Flüssigkeit. Auf eine Flüssigkeit in einem Becher wirkt durch die Oberflächenspannung kein erhöhter Druck [98,99].

2.3.4 Oberflächenbeschaffenheit und Lotus-Effekt

Die stark verminderte Benetzbarkeit von Blättern stellt ein sehr auffälliges Phänomen dar, das schon seit langer Zeit bekannt ist. Die Theorie der Benetzung von Oberflächen wurde weitgehend zu Beginn des letzten Jahrhunderts erarbeitet, ist im Detail aber bis heute Gegenstand intensiver Forschung. Ein Kontaktwinkel von 180° bedeutet vollkommene Unbenetzbarkeit, der Tropfen berührt die Oberfläche in nur einem Punkt.

Die Grundlage des Effektes ist in der Wenzelgleichung (25) gegeben:

$$\cos \Theta_{gem} = r \cdot \cos \Theta \quad (25)$$

Wobei r = Rauigkeit und Θ_{gem} = gemessener Kontaktwinkel

Sie bedeutet, dass der Kontaktwinkel realer Oberflächen noch besonders durch die Rauigkeit r der Oberfläche festgelegt ist. Der gemessene Kontaktwinkel (Θ_{gem}) d.h. der wirkliche Randwinkel des Wassertropfens auf dem Blatt der Lotuspflanze, wurde bereits mit dem Verstärkungsfaktor r verstärkt. Idealglatte Oberflächen haben ein $r=1$, bei realen Oberflächen ist r immer größer als 1. Bei schlechter Benetzung, also $\Theta > 90$, wie bei Kunststoffen, wird durch Schleifen der Oberfläche ($r \gg 1$) ein noch größerer Kontaktwinkel effektiv. Schleifen oder fein strukturieren der Oberfläche fördert damit das Abfließen von Wassertropfen; eine benetzende Flüssigkeit würde aber noch besser spreiten.

Stoffe mit einer hohen Grenzflächenspannung werden besser benetzt als solche mit niedriger Grenzflächenspannung zum Beispiel Teflon. Das Verhalten von Wasser auf einer Oberfläche hängt also zusätzlich zur Oberflächenspannung in starkem Maß auch von der Rauigkeit der Oberfläche ab. Ist eine glatte Oberfläche relativ gut benetzbar, dann wird die Benetzbarkeit durch Aufrauung noch weiter verbessert. Ist eine glatte Oberfläche hydrophob und damit schlecht benetzbar, dann führt eine Aufrauung zu Superhydrophobie, also extremer Wasserabstoßung. Im letzteren Fall wird außerdem noch Luft zwischen den Mikrostrukturen und dem Wassertropfen eingeschlossen, was den Lotus-Effekt noch weiter

verstärkt. Bringt man einen einzelnen Tropfen auf ein intaktes bewachstes Lotusblatt auf, dann kugelt er sich ab und verhält sich so wie auf einer heißen Herdplatte [100,101].

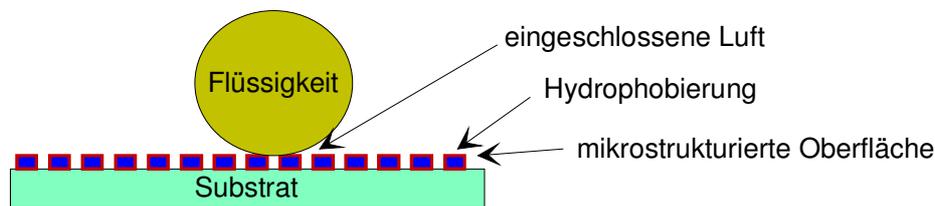


Abb. 17: Schematische Darstellung des Lotus-Effektes.

2.4 Anwendungsfelder für Mikrolinsen, Mikrolinsenfelder und mikrostrukturierte Beschichtungen

Die Hersteller mikrooptischer Bauelemente verspüren eine immer größere Nachfrage nach immer kleineren Teilen. Linsen etwa werden in der Telekommunikation eingesetzt, wo sie Lichtsignale in Bündel von Glasfasern einkoppeln. In der Telekommunikation über Glasfasern muss immer wieder Licht von Laserdioden in die Faser eingekoppelt werden. Dies kann über eine Kombination von Mikrolinsen realisiert werden (Abb. 18). Die Verbindung dieser unter 1mm großen Linsen ist mit herkömmlichen Methoden nicht möglich, da die Linsen kleiner sind als die bereitgestellten Klebstoffmengen. Mikrolinsen werden häufig in Aufbauten für die optische Kommunikationstechnik eingesetzt. Mit Mikrolinsen können Kollimatoren realisiert werden, welche das Licht einer annähernd punktförmigen Quelle (z.B. das Ende einer Glasfaser oder einer Laserdiode) in ein aufgefächertes Bündel von nahezu parallelen Lichtstrahlen umwandeln. Werden optische oder optoelektronische Komponenten mit Mikrolinsen versehen und damit über kollimierte Strahlenbündel Verbindungen zwischen den Komponenten hergestellt, können diese mit relativ grossen Justiertoleranzen positioniert werden [102]. Damit werden die Kosten für die Montage dieser Komponenten, welche einen wesentlichen Teil der Gesamtkosten eines Aufbaus ausmachen können, erheblich reduziert.

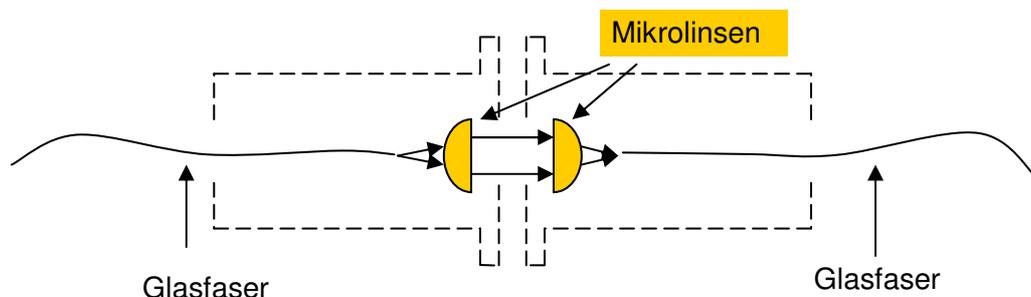


Abb. 18: Glasfaserkupplung mittels Mikrolinsen

Auch für Sicherheitssysteme wie Fingerabdrucksensoren sind kleinste Linsen gefragt – sei es auf Scheckkarten oder als Wegfahrsperrung in Autos. Mikrolinsen kommen überall dort zum Einsatz, wo optische Systeme und Messungen in den Millimeter-Bereich verkleinert werden müssen. Ähnlich dem Trend in der Mikroelektronik werden - zur Steigerung der Leistungsfähigkeit auf engstem Raum - optische Systeme immer weiter miniaturisiert. Auch die Prothetik, z.B. bei der Vermessung der Gebisstopografie, ist auf kleinste, aber leistungsstarke Mikrolinsen angewiesen [103].

Die konfokale Mikroskopie (Abb. 19) ist eine etablierte robuste Technik zur Untersuchung von Volumenverteilung und Oberflächentopografien. Die hauptsächliche Anwendung findet sich in der Biologie, der Medizin und in den Materialwissenschaften. Die konfokale Mikroskopie vor gerne zur Bestimmung dreidimensionaler Oberflächentopografien meist technischer Objekte angewandt.

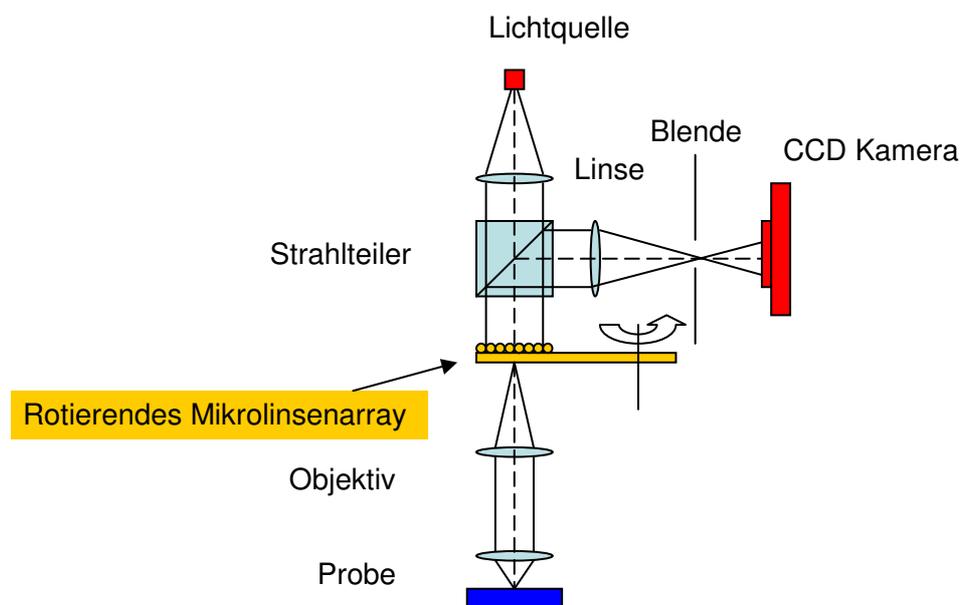


Abb. 19: Konfokales Mikroskop mit rotierender Mikrolinsenscheibe

Eine Punktlichtquelle wird auf das Objekt abgebildet. Das vom Objekt reflektierte Licht wird auf einen punktförmigen Detektor fokussiert. Das Detektorsignal ist genau dann maximal, wenn sich das Objekt in der gemeinsamen Fokusebene von Punktlichtquelle und Detektor befindet. Wenn sich das Objekt vor, bzw. hinter der Fokusebene befindet, ist sowohl die Beleuchtung auf dem Objekt, als auch die Abbildung auf dem Detektor unscharf und die detektierte Intensität entsprechend geringer.

Um mit diesem prinzipiell punktweise arbeitenden Verfahren eine dreidimensionale Topografie aufzunehmen, muss die gesamte Oberfläche in allen drei Raumrichtungen mit

dem Fokus abgetastet werden. Zur Parallelisierung der Messung der Topografie kann eine rotierende Nipkowscheibe verwendet werden, die gleichzeitig einige tausend konfokale Blenden als Punktlichtquellen und Punktdetektoren darstellt [104]. Durch Anordnung der Blenden auf spiralförmigen Bahnen auf der rotierenden Nipkowscheibe entfällt das laterale Scannen der Probe. Zur Messung ist dann nur ein Scan in axialer Richtung notwendig. Der Nachteil der klassischen Nipkowscheibe ist der hohe Lichtverlust. Vom Licht der Lichtquelle kann nur etwa ein Prozent zum Messen genutzt werden. Durch den Einsatz von Mikrolinsen anstelle der Punktblenden kann man einen Füllfaktor von 100% erreichen und somit die Lichtquelle etwa um den Faktor 60 besser ausnutzen [104].

In der Augenheilkunde wurden bislang lediglich globale Sehfehler wie Kurz- oder Weitsichtigkeit und Astigmatismus erkannt und behandelt. Kleinere lokal begrenzte Augenfehler, wie winzige Dellen und Verformungen der Augenhornhaut oder Augenlinse blieben dabei unberücksichtigt. Diese kleinen Abweichungen jedoch sind die wirkliche Hürde zu "perfektem Sehen". Das Mannheimer Unternehmen SMOS (Smart Microoptical Solutions), ein in Jahr 2002 gegründetes Spin-off Unternehmen der Mannheimer Universität entwickelt Linsen mit einem Durchmesser von weniger als einem zehntel Millimeter. Aufgrund der speziellen Herstellungsmethode - Ionenaustausch im Glas - werden die Linsen sehr dicht nebeneinander auf ein gemeinsames Trägerglas gepackt [105].

Richtungsabweichungen des Lichts und damit die kleinsten Fehler des Auges werden gemessen indem jede Mikrolinse nur einen kleinen Bereich des Auges vermisst. Ist das Auge perfekt, werden die eingefangenen Strahlen von den symmetrisch angeordneten Linsen - dem Linsen-Array - zu einem typischen Raster an Brennpunkten fokussiert. Augenfehler dagegen führen dazu, dass der Brennpunkt der entsprechenden Mikrolinse aus dem Raster fällt. Das Prinzip dabei ist einfach: je stärker die Abweichung vom Grundraster der Brennpunkte, um so größer ist der Augenfehler an der Stelle, die die entsprechende Mikrolinse erfasst. Dieses Messverfahren haben die Mannheimer Jungunternehmer aus einem Bereich übernommen, in dem es ebenfalls um extreme Größenordnungen geht. Allerdings am anderen Ende der Skala: aus der Astronomie. Dort wird zwar in Lichtjahren statt in Millimetern gerechnet. Die Anforderungen an die Genauigkeit von Messverfahren aber sind - gerade aufgrund der extremen Größenordnungen – vergleichbar.

Eingesetzt werden die Miniaturlinsen aber auch in Systemen der optischen Datenübertragung etwa für die Kopplung von Glasfasern oder im Bereich der sogenannten "flachen" Optik. Hier werden statt einer großen Linse viele kleine Linsen nebeneinander eingesetzt und damit erheblich kürzere Abbildungsdistanzen erreicht. Original und Abbildung

liegen damit viel näher beieinander [106]. Die Bautiefe optischer Geräte lässt sich so erheblich verringern. In verschiedenen Typen von Scannern und Kopierern werden diese flachen optischen Systeme bereits heute eingesetzt: Die Originalvorlagen werden mit Mikrolinsen abgetastet und auf die lichtempfindliche Trommel übertragen. Die Kamera in der Scheckkarte gehört deshalb zu visionären aber denkbaren Zukunftsanwendungen.

Durch Mikrolinsenfelder kann der Wirkungsgrad von Displays erhöht werden, wobei herkömmliche LCD-Anzeigen durch einen reduzierten Licht-Output gekennzeichnet sind, da ein Teil des Lichtes durch die Konstruktion der Anzeigetafel blockiert wird. Bei der Microlens-Technologie sorgt eine lampenseitig auf der LCD-Zelle angebrachte kompakte Linse dafür, dass das Licht gebündelt durch die Zellöffnung gestrahlt wird, ohne durch die Konstruktion der Tafel behindert zu werden. Diese Technologie führt zu einer um 20 % höheren Lichtausbeute.

Auf der Photokina im Jahr 2002 wurde ein Filter der Firma B+W GmbH zur Weichzeichnung vorgestellt. Weichzeichner sind besonders in der Porträtfotografie ein stets gefragtes Zubehör. Es ist laut Hersteller eine Glasoberfläche mit aufgetragenen Mikrolinsen. Ein Auszug aus der Messebroschüre [107] lautet: „B+W gelang jetzt die Herstellung eines neuartigen Weichzeichners für Aufnahmen in hoher optischer Qualität: Eine innovative Dünnschichttechnik ermöglicht die Herstellung aus Glassubstrat - den Weichzeichnereffekt übernimmt eine Glasoberfläche mit eingelassenen Mikrolinsen.“

3 Experimentelles

3.1 Substrate: Reinigung und Vorbehandlung

3.1.1 Floatglas

Handelsübliches Floatglas, bezogen über den Großhändler, die Firma Glas Hornung aus Saarbrücken, wurde geschnitten zu Substraten der Größe 50 x 50 mm und mittels einer kommerziellen Laborspülmaschine der Fa. Miele gereinigt. Es finden drei Spülvorgänge statt. Nach einer alkalischen Reinigung, wird zuerst mit Leitungswasser vorgespült, dann neutralisiert und anschließend mit deionisiertem Wasser nachgespült. Die Glasscheiben werden bei 90 °C automatisch getrocknet.

3.1.2 Floatglas zur Herstellung von Primerschichten

Zur nachfolgenden Primerbeschichtung wurden die Glassubstrate eingesetzt, welche zuvor wie oben in der Spülmaschine gereinigt wurden. Zur besseren Benetzung mit den Primerlösungen wurden diese anschließend eine Stunde lang in eine alkalische Reinigungslösung bestehend aus 20 ml Ammoniakwasser (25%ig, Fa. Fluka), 20 ml H₂O₂ (35%ig, Fa. Fluka) und 100 ml deionisiertem Wasser 30 min lang bei 60 °C gelegt und anschließend gründlich (1 min) unter fließendem entmineralisiertem Wasser abgespült und im Trockenschrank 1 h lang bei 80 °C getrocknet.

3.2 Ink- Jet und Tampondruck- Beschichtungsanlagen

3.2.1 Aufbau der Ink-jet Anlage

Zur Dosierung von Flüssigkeiten bzw. flüssigen Beschichtungsmaterialien auf Substraten wurde eine innerhalb dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut, welche aus einem Dosierkopf mit einer Kapillare mit 50 µm Durchmesser mit Piezokeramikmantel ohne Drossel (Fa. Microdrop, SP130SP) besteht. Diese Düse wurde mit einem Vorratsgefäß verbunden.

Durch einen angeschlossenen Impulsgeber, dem Generator (Fa. Microdrop, Modell SP - K 130) lässt sich die Dosierung oder vielmehr die Anzahl der Tropfen pro Sekunde über einen Frequenzgenerator steuern.



Abb. 20: Mikrodispensereinheit der Fa. Microdrop

An diesem Frequenzgenerator wurde extern zusätzlich ein 20 kHz- TTL- Trigger angeschlossen, um zusätzlich zu dem Microdrop- Frequenzgenerator, einen Einfluss auf die Impulsbreite und Impulslänge zu erreichen. Außerdem wurde das angelegte Signal mit einem Oszillographen ausgelesen, um es detailliert auswerten zu können. Um nicht nur Einzellinsen zu generieren, sondern um auch Mikrolinsfelder herzustellen, müssen auf dem Substrat verschiedene Positionen des Düsenkopfes angefahren werden. Dies wird durch einen prozessorgesteuerten Positioniertisch ermöglicht, der das punktgenaue Anfahren von x,y und z- Koordinaten computerunterstützt erlaubt. In Abb. 21 ist der Ink- Jet Beschichtungsapparat schematisch dargestellt.

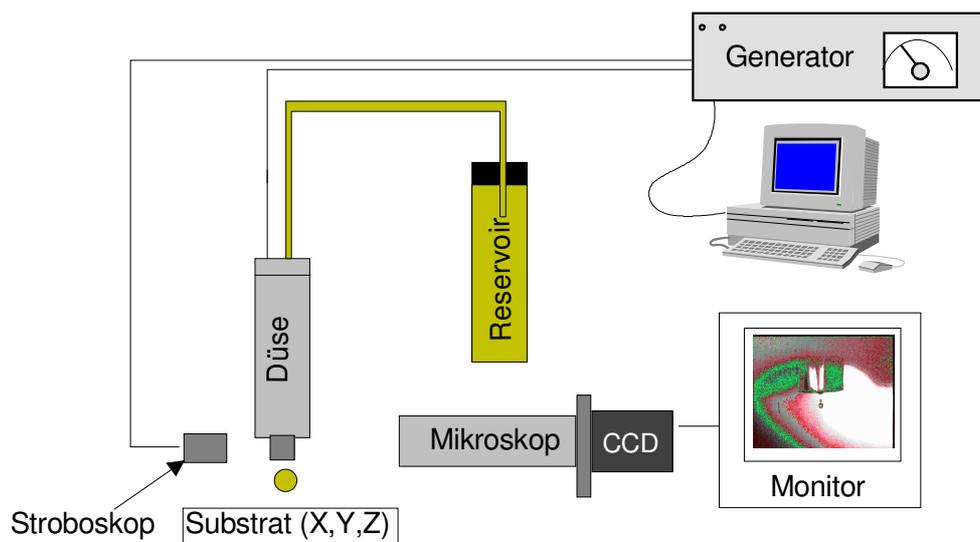


Abb. 21: Schematischer Aufbau der Ink-Jet Beschichtungsanlage

Der Hersteller Fa. Microdrop gibt im Datenblatt seines Dispensers SP-K-130 an, dass Flüssigkeiten mit bis zu 20 mPas dosiert werden können. Außerdem sollen die

ausgestoßenen Tropfenvolumina zwischen 20 und 380 pl liegen. Das Maximum der dosierbaren Menge soll bis zu 1 $\mu\text{l/s}$ möglich sein. Der Fehler der dosierten Mengenabweichung liegt bei $< 1\%$. Das Maximum der Tropfenrate wird mit 1 bis 2000 Hz angegeben. Die Tropfengeschwindigkeit soll $< 2.5 \text{ m/s}$ sein. Die Lebensdauer des Druckkopfes wird mit $>10^{10}$ Dosierzyklen beworben.

3.2.2 Aufbau der Tampondruckanlage

Zur Durchführung der Druckversuche wurde eine halbautomatische Tampondruckmaschine (Fa. Masek) mit einem Silikontampon eingesetzt. Ein verformbarer starr gelagerter Drucktampon nimmt dabei das Drucksol durch eine Vertikalbewegung vom Klischee auf und überträgt in einer solchen Bewegung das Bild auf das Substrat (s. Abschnitt 2.2.2.5). Als Substrate dienten quadratische, 5 x 5 cm große spülmaschinengereinigte Floatglasscheiben.

Gedruckt wurde mit einem Stahlklischee, in das unterschiedlich feine Strukturen entsprechend Abb. 23 eingätzt vorlagen. Das Stahlklischee wurde in drei Abschnitte mit Linien bzw. Punktabständen von 50 μm , 100 μm und 200 μm aufgeteilt. Jeweils wurde der Linien bzw. Punktabstand in 12,5 μm , 25 μm und 50 μm variiert. Es wurden vier verschiedene Ätztiefen angefertigt, so dass schließlich ein kreisrundes Klischee entstand. Es standen somit eine Vielzahl von unterschiedlichen Mustern zur Verfügung, um die Abbildung des Klischees auf ein Substrat mittels des Tampondruckverfahrens zu übertragen.

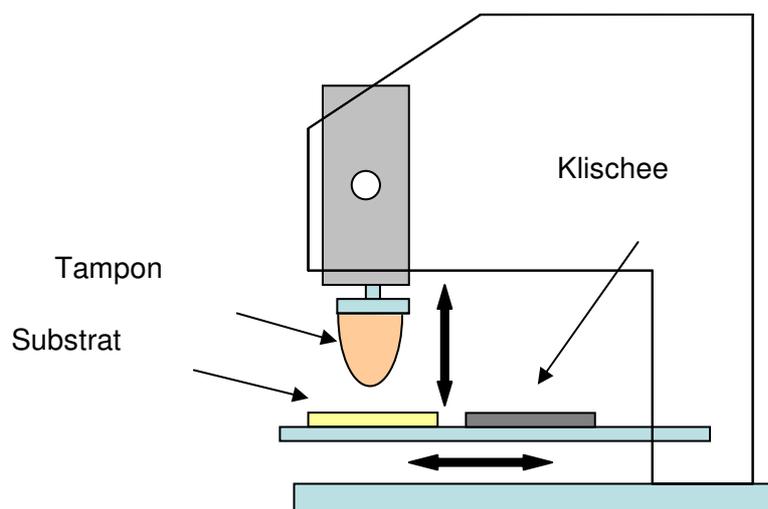


Abb. 22: Schematischer Aufbau der Tampondruckmaschine, Masek, PP-21

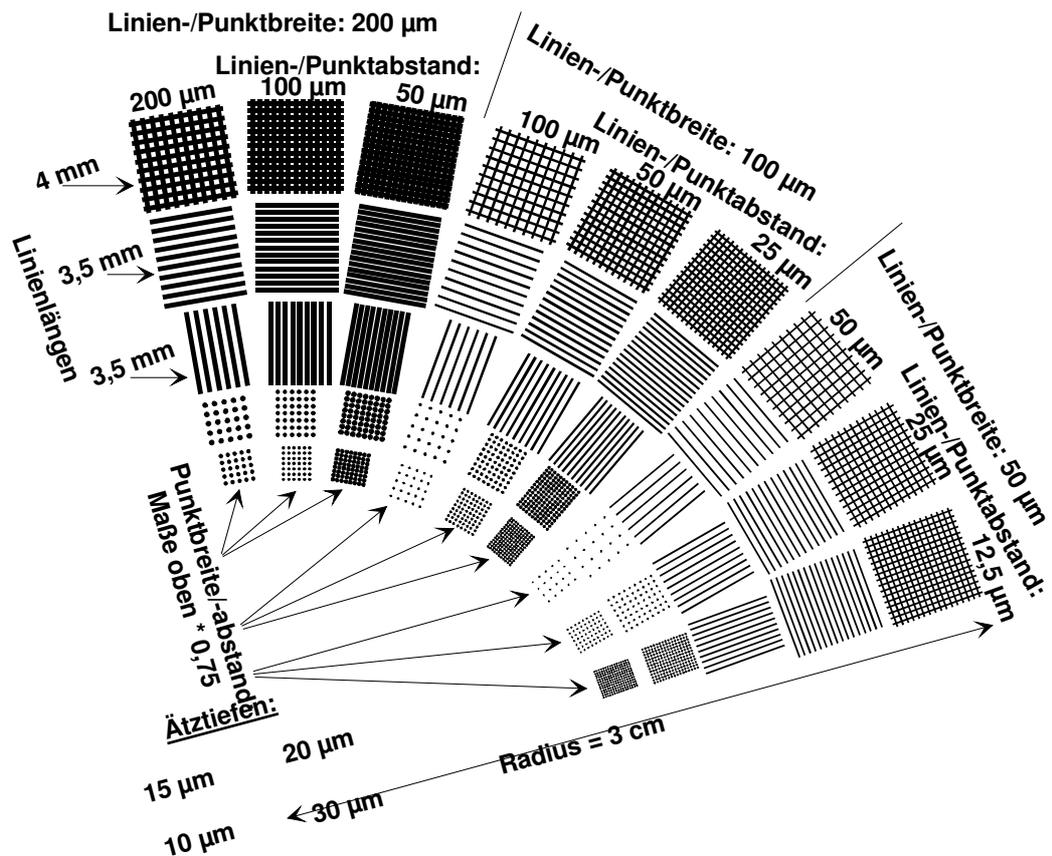
Maßstab 1:5

Abb. 23: Abbild im Maßstab 1:5 des geätzten Klischees für Tampondruckversuche

Die Tampondruckversuche wurden, soweit nicht anders angegeben, mit den in Tab.2 aufgelisteten Standard-Einstellungen der Druckmaschine durchgeführt.

Tab.2: Standard-Einstellungen der Tampondruckmaschine (Fa. Masek, PP21).

Tampon	Nr. 087
Tamponfarbe	weiß, rosa
Anpressdruck des Drucktampons auf das Klischee	5 bar
Anpressdruck des Drucktampons auf das Substrat	5 bar
Geschwindigkeitseinstellung während Druckens	5-8 (Rastereinstellung 1- 10)

3.2.3 Herstellung der druckfähigen Sole

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, werden organisch-anorganische Materialien kontrolliert hydrolysiert und vorkondensiert und dann zu Drucktinten verarbeitet. Dazu werden als Ausgangsstoffe das methacrylatmodifizierte Silan MPTS und das epoxy-modifizierte Silan GPTS als Precursoren ausgewählt. Da es sich bei diesen Edukten um Monomere handelt, müssen diese, um Festkörper zu erhalten, in entsprechende Polymere verwandelt werden.

Dies geschieht durch Synthese über den Sol- Gel Prozess, indem die Alkoxyate durch Wasserzugabe, Hydrolysate bilden und diese miteinander kondensieren können. Es sind theoretisch bei beiden ausgewählten Silanen, pro Molekül Silan bis zu drei Alkoxygruppen hydrolysierbar. Um in den folgenden Versuchen einen leichtere Vergleichsmöglichkeit zu generieren, wird nun der Hydrolysefaktor eingeführt. In der Literatur [108] ist dieser Wert oft auch als ROR-Wert zu finden. Dieser Hydrolysefaktor, im Folgenden HF- Wert genannt, definiert im Weiteren das Molverhältnis von Wasser zu Silan.

$$HF = \frac{\text{mol}(\text{Wasser})}{3 \cdot \text{mol}(\text{Silan})} \quad (26)$$

Tab.3: Übersicht über die Molgewichte der Edukte

Substanz	M [g/mol]
GPTS	236,00
MPTS	248,00
ETHANOL	46,00
TEGDMA	330,00
WASSER	18,00

Entsprechend dem nachfolgendem Schema (Abb. 24) werden alle in dieser Arbeit verwendeten Sole hergestellt.

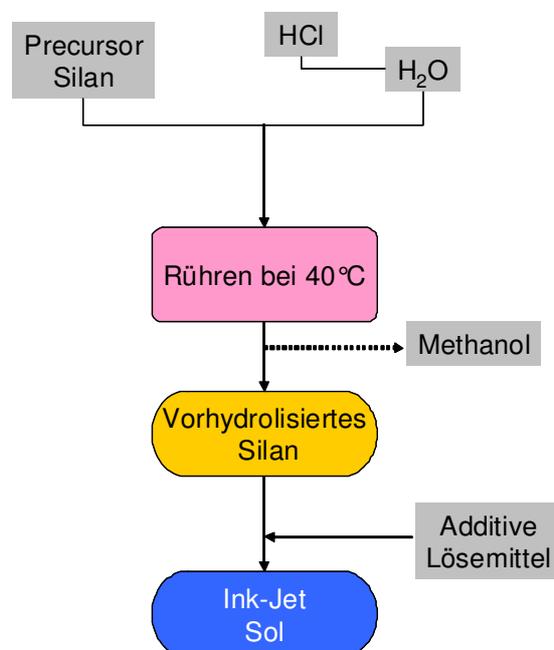


Abb. 24: Syntheschema für die Ink- Jet Sole

Zur chemischen Synthese ist es notwendig in einer Rückflussapparatur zu arbeiten, weil bei der Hydrolyse Methanol entsteht. Damit die Synthese reproduzierbar bleibt, sollten während der Reaktionszeit keine Reaktionsprodukte entweichen.

3.2.3.1 Lösemittelsysteme

3.2.3.1.1 Sol 1: MPTS/TEGDMA -Sol

Das Sol 1 wurde mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von vorhydrolysiertem Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS, Abb. 25) und Tetraethylglykoldimethacrylat (TEGDMA, Abb. 26) präpariert. Die beiden Moleküle vernetzen über die Methacrylgruppen beider Moleküle über einen photochemischen Prozess. Sie bilden dann einen Festkörper, ein Polymer, aus.

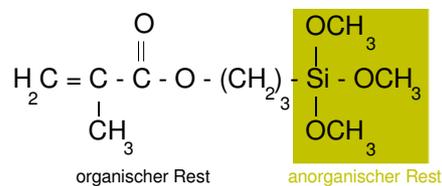


Abb. 25: Strukturformel von MPTS

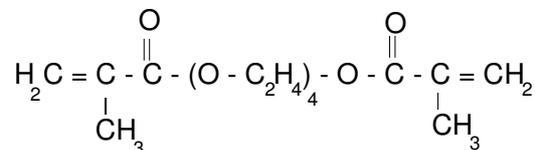


Abb. 26: Strukturformel von TEGDMA

Zur Synthese werden 148,8 g (0,6 mol) MPTS in einem 250 ml- Dreihalskolben aus Duranglas vorgelegt und mittels einem Tropftrichter 17,26 g 0,1 N Salzsäure (entspricht 0,9 mol Wasser) innerhalb von 3 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung bildet zwei Phasen aus. Mit einem Heizpilz wird die Temperatur in der Reaktionsmischung auf 40 °C eingestellt. Nach 24 Stunden ist die Reaktionsmischung einphasig und das hydrolysierte Silan wird entweder aufbewahrt oder kann direkt weiterverarbeitet werden.

Tab. 4: Übersicht der Einwaagen, Hydrolyse Sol 1

HF-Wert	Einwaage MPTS [g]	Einwaage 0,1 N HCl [g]	entspricht Wasser [g]	MPTS [mol]	Wasser [mol]
1,50	148,80	17,26	16,20	0,60	0,90

Zur Weiterverarbeitung als Ink- Jet Tinte wird zu 1,01 g (0,01 mol) des hydrolysierten Silanes, 1,65 g (0,01 mol) TEGDMA und 4,6 g (0,5 mol) 99,9%-iges Ethanol in einem 25 ml Becherglas mit Hilfe eines Magnetrührers eingerührt. Vor dem Drucken wird ein Photostarter Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylbenzophenon, Fa. Ciba, Abb. 27), welcher bei einer Wellenlänge im UV-A- Bereich von 200 nm bis 300 nm Radikale produziert, zugesetzt. Die genaue Lage der Maxima der Absorptionsbanden liegen, gelöst in Methanol, bei 246 nm, 280 nm und 333nm. Der jeweils molare Anteil in der Ink-Jet- Beschichtungslösung beträgt maximal 0,1 Mol -%.

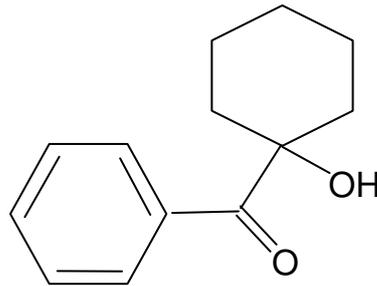


Abb. 27: Strukturformel von Irgacure 184

Das Sol wird mit einem Mikrospritzenfilter (5 μm) vor dem Gebrauch gefiltert und ist nun gebrauchsfähig.

Tab. 5: Übersicht der Einwaagen für druckfähige Ink-Jet Tinte Sol 1

Einwaage hyd. MPTS [g]	Einwaage TEGDMA [g]	Einwaage ETOH [g]	hyd. MPTS [mol]	TEGDMA [mol]	ETOH [mol]
1,01	1,65	4,60	0,01	0,01	0,1

3.2.3.1.2 Sol 2: MPTS -Sol

Das Sol 2 wurde aus der Vorstufe aus Sol 1, dem hydrolysiertem Silan hergestellt, indem es mit Ethanol verdünnt wurde. Um die photoinduzierte Vernetzung zu initiieren, wurde entsprechend Sol 1, ein Photostarter Irgacure 184 in 0,1 molarer Menge zugegeben.

Zur Herstellung der Ink- Jet Tinte wird zu 2,02 g (0,01 mol) des hydrolysierten Silanes, 4,60 g 99,9%-iges Ethanol (0,15 mol) in einem 25 ml Becherglas mittels Magnetrührer eingerührt. Vor dem Drucken wird der Photostarter Irgacure 184 in sehr geringer Menge zugegeben. Der molare Anteil beträgt maximal 0,1 Mol -%. Das Sol wird mit einem Mikrospritzenfilter (5 μm) vor dem Gebrauch gefiltert und ist nun gebrauchsfähig.

Tab. 6: Übersicht der Einwaagen für druckfähige Ink-Jet Tinte Sol 2

Einwaage hyd. MPTS [g]	Einwaage ETOH [g]	hyd. MPTS [mol]	ETOH [mol]
2,02	4,60	0,01	0,1

3.2.3.1.3 Sol 3: GPTS -Sol

Das Sol 2 wurde aus 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS, Abb. 26) präpariert. Das Molekül kann über die Alkoxy- aber auch über die Epoxygruppe mit sich selbst über eine Veresterungsreaktion vernetzt werden. Sie bilden dann einen ebenso ein Festkörper, ein Polymer aus.

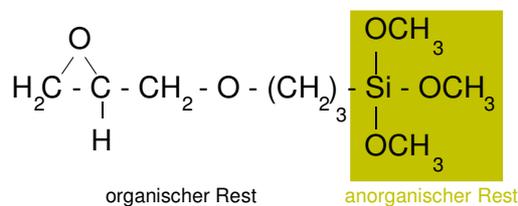


Abb. 28: Strukturformel von GPTS

Zur Synthese werden 141,6 g (0,6 mol) GPTS in einem 250 ml- Dreihalskolben aus Duranglas vorgelegt und mittels einem Tropftrichter 34,52 0,1 N Salzsäure (entspricht 1,8 mol Wasser) innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung bildet zunächst zwei Phasen aus, klart aber innerhalb der Eintropfdauer bereits wieder auf. Die Temperatur im Kolben erhöht sich durch stark exotherme Reaktion auf etwa 55°C. Nach dem Abkühlen wird die Temperatur mit einem Heizpilz in der Reaktionsmischung auf 40°C eingestellt. Nach 24 Stunden wird das hydrolysierte GPTS- Silan entweder weiterverarbeitet oder kann aufbewahrt werden.

Tab. 7: Übersicht der Einwaagen Hydrolyse Sol 3

Sol Bezeichnung	HF-Wert	Einwaage GPTS [g]	Einwaage 0,1 N HCl [g]	entspricht Wasser [g]	GPTS [mol]	Wasser [mol]
Sol 3	1,00	141,60	34,52	32,40	0,60	1,80

Zur Weiterverarbeitung als Ink- Jet Tinte wird zu 7,60 g (0,04 mol) des hydrolysierten Silanes GPTS, 16,10 g Wasser (0,89 mol) in einem 50 ml Becherglas mittels Magnetrührer

eingerrührt. Das Sol wird mit einem Mikrospritzenfilter (5 μm) vor dem Gebrauch gefiltert und ist nun gebrauchsfähig.

Tab. 8: Übersicht der Einwaagen für druckfähige Ink-Jet Tinte Sol 3

Einwaage hyd. GPTS [g]	Einwaage Wasser [g]	hyd. GPTS [mol]	Wasser [mol]
7,60	16,10	0,04	0,89

Zur Vermessung der in Kapitel beschriebenen ^{29}Si -NMR werden folgende Sole (Abschnitt 3.2.3.2.1) nach der Rezeptur des Sol 3 modifiziert.

3.2.3.2 Wässrige Systeme

3.2.3.2.1 Sol 3-X: GPTS- Sol (HF=1 bis 2)

Zur Synthese werden 141,60 g (0,6 mol) GPTS in einem 250 ml- Dreihalskolben aus Duranglas vorgelegt und mittels einem Tropftrichter die in Tabelle angegebene Menge an 0,1 N Salzsäure innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung bildet zunächst zwei Phasen aus, klart aber innerhalb der Eintropfdauer bereits wieder auf.

Die Temperatur im Kolben erhöht sich durch stark exotherme Reaktion auf etwa 55°C. Nach 15 Minuten ist die Reaktionsmischung wieder abgekühlt und das Sol wird weitere 2 Stunden weitergerührt und anschließend vermessen.

Tab. 9: Übersicht der Einwaagen für Sol 3-X

Sol Bezeichnung	HF-Wert	Einwaage GPTS [g]	Einwaage 0,1 N HCl [g]	entspricht Wasser [g]	GPTS [mol]	Wasser [mol]
Sol 3-1	1,00	141,60	34,52	32,40	0,60	1,80
Sol 3-2	1,50	141,60	51,78	48,60	0,60	2,70
Sol 3-3	2,00	141,60	69,05	64,80	0,60	3,60

3.2.3.3 Farbige Sole

Entsprechend der nachfolgenden Tabelle (Tab. 10) wurden zu Sol 3 verschiedene Farbstoffe zugegeben. Die Farbstoffe lösen sich gut in dem Sol 3. Es wird 1 Stunde gerührt und anschließend wird das Sol mit einem Mikrospritzenfilter (5 μm) vor dem Gebrauch gefiltert.

Das Sol 3 wird vorgelegt und die pulverförmigen Farbstoffe werden mit einem Spatel auf einer Waage unter Rühren zugegeben.

Tab. 10: Zusammensetzung der farbigen und Fluoreszenz-Sole

<i>Bezeichnung</i>	<i>Sol 3-1 Menge [g]</i>	<i>Sol 3-2 Menge [g]</i>	<i>Sol 3-3 Menge [g]</i>	<i>Sol 3-4 Menge [g]</i>
Sol 3	10,00	10,00	10,00	10,00
HCl (0,1M)	3,00			
dip.red13		1,00		
HABA			3,00	
acid blue29				1,00
Rh 6G	0,10	0,00		
Gew.-% Farbstoff	1,00	1,00	3,00	1,00

3.2.4 Charakterisierung der Sole

3.2.4.1 Viskosität

Die Viskosität des Sols wurde mit einem Ubbelohde Viskosimeter (Fa. Schott Geräte) gemessen. Der Vorratsbehälter einer kalibrierten Kapillare wird dazu mit dem Sol gefüllt und über eine Saugvorrichtung in die Kapillare transportiert. Schaltet man die Ansaugung ab, kann die Fallzeit Δt des Meniskus über eine Lichtschranke gemessen werden. Die Kapillare wird dazu in einem Temperierbad auf eine konstante Temperatur gebracht. Über die Relation

$$\eta_{kin} = K \cdot \Delta t [mm^2 / s] \quad (27)$$

wird die kinematische Viskosität ermittelt. Die Konstante K ist für jede Kapillare angegeben (Kalibrierung). Durch Multiplikation mit der Dichte ρ_{sol} der Lösung, die über das Volumen und das Gewicht der Lösung ermittelt wird, kann die dynamische Viskosität gemäß

$$\eta_{dyn} = \rho_{sol} \cdot \eta_{kin} \cdot \Delta t [pa \cdot s] \quad (28)$$

berechnet werden.

Die Messungen der dynamischen Viskosität wird im Falle ausgewählter hochviskoser Beschichtungssole für den Tampondruck mit einem Rotationsviskosimeter des Typs Rheolab MC 295 der Fa. Physica unter Verwendung eines Kegel/Platte-Meßsystems (KP 25)

durchgeführt. Dabei wird das jeweilige Sol auf eine temperierbare, flache und kreisrunde Platte aus Edelstahl aufgebracht.

Über dieser Platte rotiert, in Kontakt mit dem jeweiligen Beschichtungssol, ein Kegel mit einer einstellbaren, veränderlichen Drehzahl, während die Platte in Ruhe ist. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Drehzahl in einem Zeitraum von 120 s von 0 auf 1000 s^{-1} erhöht, anschließend 60 s gehalten und danach wieder innerhalb von 120 s auf 0 reduziert.

Eine Auswertesoftware errechnet dann aus dem gemessenen Drehmoment die dynamische Viskosität. Die Viskositätsmessungen erfolgten bei einer Temperatur des jeweiligen Beschichtungssols von 20 °C . Dazu wurden die Lösungen bei dieser Temperatur zunächst jeweils 5 min außerhalb in einem Thermostaten sowie innerhalb des Meßsystems temperiert.

3.2.4.2 UV-VIS-Spektroskopie

Zur optischen Charakterisierung der Proben wurden Transmissionsmessungen im UV-Vis-NIR Bereich durchgeführt. Dafür wurde das Spektrophotometer CARY 5E der Fa. Varian verwendet. Es ermöglicht wellenlängenabhängige Messungen der Transmission zwischen 175 nm und 3300 nm sowie zeitabhängige Messungen bei einer Wellenlänge. Gemessen wird im sogenannten Zweistrahl- (Double-Beam-) Mode, bei dem sich die Probe im ersten Strahlengang befindet und die Referenz im zweiten. Bei jeder Wellenlänge wird der Intensitätsunterschied zwischen dem durch die Probe und dem durch die Referenz transmittierten Licht gemessen und auf eine vorher aufgenommene Hintergrundmessung bezogen.

Die Intensität I des Lichts, die durch eine Probe der Dicke d gelangt, ist gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (29)$$

wobei I_0 die Intensität des Lichts vor der Probe und α der Absorptionskoeffizient der Probe ist. Das Verhältnis I/I_0 bezeichnet man als Transmission T .

Im Falle der Transmissionsmessung der flüssigen Sole wird analog zu den Schichten verfahren, es wird dazu allerdings ein Küvettenhalter in den Strahlengang eingebracht und das Sol in einer Küvette vermessen.

3.2.4.3 Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie

Die zu untersuchenden Proben werden in einem Probenröhrchen von 10 mm Durchmesser vermessen. Zur Unterdrückung des Kern-Overhauser-Effektes wurde das Meßprogramm „Inverse Gated Decoupled“ eingesetzt. Als Relaxationsreagenz wurde Chromacetylacetonat eingesetzt. Die Spektrometerfrequenz zur Messung der ^{29}Si - Kerne liegt bei 39,761 MHz und die Relaxationszeit beträgt 60 sec. Die Pulszahl liegt bei 60 min^{-1} und als interner Standard wurde TMS als Spektrumsreferenz gewählt. Die ^{13}C -NMR Spektren wurden in D_2O aufgenommen

3.2.4.4 FT-Infrarotspektroskopie

Die IR-Untersuchungen erfolgten an einem FTIR- Spektrometer (Fa. Bruker, Modell IFS 25) mit der ATR-Methode, einer Methode mit abgeschwächter Totalreflexion. Es wurde eine Multireflectionseinheit mit ZnSe-Kristall (Einfallswinkel der Strahlung: 45°) verwendet. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} . Innerhalb des Kristalls kommt es zu 6 Reflexionen, wobei der IR Strahl in die Probe eindringt und in der Probe entsprechend absorbiert wird. Für jedes Spektrum wurden 50 Scans im Meßbereich von $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ für den Leer- und Probenkanal aufgenommen.

Kinetische Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf wurden mit Hilfe von IR durchlässigen Siliziumwafern (Fa. Aurel) durchgeführt, die einseitig mit dem Sol auf der polierten Seite durch Schleuderbeschichtung beschichtet wurden. Als Referenz wurde ein unbeschichteter Si-Wafer verwendet.

3.2.4.5 Ellipsometrie

Für die vorliegende Arbeit kam ein kommerzielles Ellipsometer, der Fa. SOPRA (Typ:ES4G) zum Einsatz. Das ES4G ist ein spektroskopisches Ellipsometer mit rotierendem Polarisator und Doppelmonochromator mit Prisma und Gitter. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich von 230 nm bis 930 nm.

Ausgehend von der Lichtquelle, einer Xenon-Hochdrucklampe mit eigener Spannungsversorgung und eigenem Netzfilter, durchläuft das Licht zunächst zur Kollimation ein Linsensystem. Dabei wird aus einem diffusen Strahlenbündel ein möglichst wenig geschwächter, gut ausgerichtet und scharf begrenzter Strahl ausgeblendet. Danach wird der Strahl durch einen rotierenden Polarisator, ein Rochon-Prisma, linear polarisiert. Das linear polarisierte Licht ändert 80 mal pro Sekunde seine Polarisationsrichtung, da das Prisma mit einer Frequenz von 40 Hz rotiert. Es trifft unter einem fest eingestellten Winkel

auf die Probe, die sich auf einem justierbaren Probentisch befindet. Dort wird das Licht abhängig von seiner Polarisationsrichtung reflektiert.

Nach der Reflexion an der Probe und dem Durchgang durch den drehbaren Analysator, ein Glan-Prisma, wird es durch ein weiteres Linsensystem auf einen Lichtleiter fokussiert. Mit diesem Lichtleiter wird das reflektierte Licht in einen Doppelmonochromator eingekoppelt und danach mit einem Photomultiplier (für VIS: 260 nm bis 900 nm) bzw. einem Infrarotdetektor, einer Germaniumdiode, (für NIR: 900 nm bis 1700 nm) detektiert.

Das Spektralellipsometer misst die ellipsometrischen Winkel $\tan \theta$ und $\cos \theta$ über den Spektralbereich von 300 bis 900 nm in 5 nm Schritten und ermittelt über komplexe Rechnungen den spektralen Brechwertverlauf sowie die Schichtdicke und liefert die Cauchy-Parameter zur Extrapolation der Dispersion auf längere Wellenlängen. Dazu wird ein Personal-Computer verwendet, der gleichzeitig auch zur Messsteuerung dient. Als Einfallswinkel der Messungen wurde 75° gewählt, nahe dem Brewsterwinkel des Substrates, da bei diesem Winkel die größtmögliche Genauigkeit erzielt wird. Die Form des Messflecks ist elliptisch und von einer Ausdehnung der Halbachsen von etwa $5 \cdot 10 \text{ mm}^2$.

3.2.4.6 Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der Kompositsole erfolgt mit Hilfe eines Tensiometers. Dabei wird ein zuvor gereinigtes und ausgeglühtes Platinplättchen bekannter Geometrie zunächst 3 mm in das Sol eingetaucht und anschließend wieder auf das Nullniveau zurückgezogen. Die nun auf das Platinplättchen wirkende Kraft wird zehnmal im Abstand von 10 Sekunden mit Hilfe einer Feinwaage bestimmt und daraus die Oberflächenspannung automatisch berechnet.

3.2.4.7 Photonenkorrelationsspektroskopie

Es ist notwendig, da in dem Druckkopf des Ink- Jet Druckers winzige Kapillaren und Schläuche befinden, zu wissen, wie groß die Partikel in den Solen sind, Falls hier Agglomerationen oder Teilchen größer 100 nm zu detektieren sind, muss durch Veränderung der Sol- Rezeptur bzw. Variation der Stabilisatoren der kolloidalen Teilchen chemisch reagiert werden. Zur Messung der Partikelgröße bietet sich das Photonenkorrelationsspektroskopie an.

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) oder auch dynamische Lichtstreuung (DLS) ist ein optisches Messverfahren zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln in Flüssigkeiten. Die Methode nutzt die Streuung von Laserlicht durch die Partikel aus. Grundlage der Methode ist die Tatsache, dass mesoskopisch strukturierte Lösungen Licht streuen (Tyndal-Effekt). Die Intensität des gestreuten Lichts weist dabei zeitliche Schwankungen auf.

Eine der wichtigsten Größen im Zusammenhang mit Streuexperimenten ist der Betrag des sogenannten Streuvektors \vec{q} , der durch Gleichung (30) gegeben ist.

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2} \quad (30)$$

In dieser Gleichung ist α der Streuwinkel, λ die Wellenlänge des verwendeten Lasers und n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels.

Der Messbereich geht von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Nach oben ist das Messverfahren durch die Sedimentation der Partikel begrenzt und nach unten durch die Lichtintensität des Lasers. (Je kleiner die Teilchen sind, umso weniger Licht streuen sie und man kann sie dann nicht mehr detektieren.) Das Messprinzip beruht auf der Brownschen Molekularbewegung der Teilchen. Bei gleicher Temperatur bewegen diese sich umso schneller, je kleiner sie sind. Das zu untersuchende Sol wird dazu in eine Küvette gegeben und mit Laserlicht durchleuchtet. Das Licht eines Lasers durchstrahlt die zu untersuchende Probe. Dabei streuen die darin befindlichen Teilchen das Licht in verschiedene Richtungen. Unter einem bestimmten Winkel befindet sich ein Photomultiplier, der das gestreute Licht detektiert. Jedes einzelne Teilchen kann innerhalb kurzer Zeit einige Photonen zum Detektor streuen. Die zeitliche Verteilung der Detektionsereignisse erlaubt dann, auf die Größe der streuenden Teilchen zurück zu schließen. Wenn größere Teilchen vorhanden sind, bleibt die gemessene Streurrate für eine längere Zeit konstant. Verändert sich die Streurrate innerhalb kürzester Zeit, so sind die Teilchen klein [109].

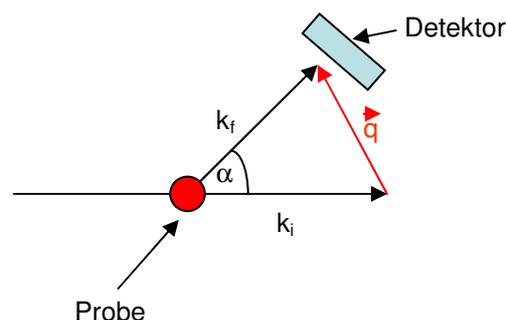


Abb. 29: Streugeometrie der Photonenkorrelationsspektroskopie

In Abb. 29 ist k_i der Wellenvektor des einfallenden Strahls; k_f ist entsprechend der Wellenvektor des gestreuten Strahls. α ist der Streuwinkel. Der Streuvektor \vec{q} ist anschaulich der Impulsübertrag beim Streuvorgang.

Das verwendete DLC Spektrometer war das Modell ALV5000 der Fa. ALV. Die Teilchengrößenbestimmung erfolgte über die an dem Gerät angeschlossene Software.

3.2.5 Substratmodifizierung

3.2.5.1 Beschichtung der Substrate

Zur Primerung werden verschiedene alkoholische und wässrige Lösungen angesetzt. Die Lösungen werden über Spin-Coating (300 U/min, 10 sec) appliziert und anschließend lässt man für eine Minute ablüften, um die Proben danach im Trockenschrank auszuhärten.

Beim Dip Coating werden Substrate mittels einer Tauchmaschine, die die Substrate mit definierter Geschwindigkeit aus dem Sol zieht, beidseitig beschichtet. Die erzielte Nassfilmdicke ist dabei von der Ziehgeschwindigkeit abhängig (Kapitel 2.2.1.1). Die Beschichtungen wurden mit Geschwindigkeiten vom 1-4 mm/ s aus dem Sol gezogen.



Abb. 30: Tauchbeschichtungsanlage, Eigenbau des INM, Saarbrücken, Abteilung Schichttechnologie

3.2.5.2 Aushärtung der beschichteten Substrate

Die thermische Aushärtung der Primer oder Schichten findet im vorgeheizten Umluftofen bei einer Temperatur von 200°C statt. Die Härtingszeiten beträgt 60 min. Die Substrate werden entnommen und an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die strahleninduzierte Härtung wird nach der physikalischen Trocknung in einem UV-Trockner der Firma Beltron GmbH mit Durchlauförderband durchgeführt. Ausgestattet mit

zwei Quecksilber Mitteldruck- UV-Strahlern mit einer Leistung von 120 W/cm^2 . Die Lampen sind separat zuschaltbar und umschaltbar auf reduzierte Lampenleistung.

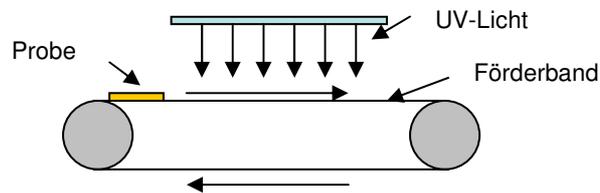


Abb. 31: Schematischer Aufbau des UV-Belichtungsgerätes der Firma Beltron GmbH

Die Durchlaufgeschwindigkeit wird auf 2 m/min eingestellt. Es wird zweimal belichtet. Von den zwei vorhandenen Lampen sind beide Lampen auf halbe Leistung geschaltet (Stellung I). Dies entspricht einer gemessenen Bestrahlungsdichte von $1,5 \text{ J/m}^2$. Die Messung der Strahlungsdichte erfolgt mit einem UV- Integrator der Firma Beltron GmbH, welcher direkt ablesbar eine Gesamtdosisleistung in mJ/m^2 ausgibt. Ein typisches Lampenspektrum eines Quecksilber-Mitteldruckstrahlers ist in Abb. 32 [110] wiedergegeben.

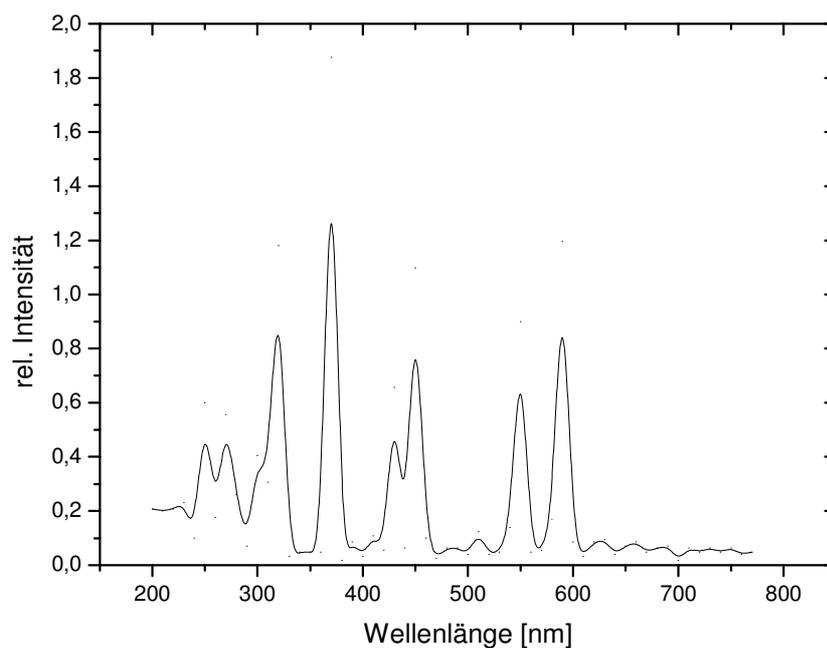


Abb. 32:typisches Lampenspektrum der Quecksilber-Mitteldruckstrahler

3.2.5.3 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkel der Testflüssigkeit Wasser für einseitig beschichtete Proben wird mit einem Goniometer der Firma Krüss bestimmt. Dabei werden Tropfen der Flüssigkeit mit Hilfe einer gebogenen Kanüle auf die Probe aufgebracht und nach konstanter Wartezeit von 10 Sekunden der Winkel der Tangente der Tropfensilhouette mit der Unterlage bestimmt. Der

Durchmesser der Tropfen liegt bei etwa 1 bis 2 mm, da nur innerhalb dieser Größenordnung der zu messende Kontaktwinkel unabhängig vom Durchmesser ist. Die Messtemperatur liegt zwischen 20 und 22 °C.

3.2.6 Charakterisierung mikrostrukturierter Beschichtungen

3.2.6.1 Haftung

Die Beurteilung der Haftung von verdichteten Beschichtungsmaterialien auf den Substraten erfolgte durch eine Gitterschnittprüfung entsprechend DIN 53151. Dabei wurde ein Mehrschneidengerät vom Typ 295/I (Fa. Erichsen, Hemer-Sundwig) mit 6 Schneiden in einem Abstand von jeweils 1 mm verwendet und mit leichtem Druck und einer Geschwindigkeit von ca. $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ von Hand über das Substrat geführt, so dass ein Schnittband mit 6 Schnitten bis auf das Substrat entsteht. Ein weiteres Schnittband wurde gleichermaßen im rechten Winkel dazu gezogen, so dass ein Gitter mit 25 Quadraten resultiert. Im Anschluss daran wurde mit einer Handbürste (Polyamidborsten mit Borstendicke von ca. 0,4 mm und Borstenlänge von ca. 13 mm) über die Gitterschnittfelder jeweils 5 mal parallel zu den Schnitten mit leichtem Druck hin und her gebürstet

3.2.6.2 Oberflächentopographie und Schichtdicke

Die Untersuchung der Rauheit und Schichtdicke der Primerbeschichtungen erfolgte an Proben, bei denen ein Teil des Substratmaterials unbeschichtet blieb, so dass eine Kante entstand. Oben genannte Messungen, sowie die Topographie der strukturierten Beschichtungen erfolgte mit einem Oberflächenprofilometer P10 (Fa. Tencor). Bei diesem Gerät wird die zu vermessende Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat in horizontaler x/y-Richtung unter einem vertikal beweglichen nadelförmigen Tastkopf, welcher auf der Oberfläche aufliegt, hindurchbewegt.

Mit Hilfe eines an den Tastkopf gekoppelten Wegaufnehmers und daran angeschlossenen Personal-Computers wird ein digitalisiertes Oberflächenprofil der Beschichtung erhalten. Im Falle der Rauheitsmessungen wurde die Beschichtung an jeweils 3 verschiedenen quadratischen, ca. $1 \times 1 \text{ mm}$ großen Flächen mit einer Anzahl von 1000×1000 Datenpunkten abgescannt, wobei die Berechnung des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a mit Hilfe der dem Gerät ausgelieferten Auswertesoftware aus dem digitalisierten Oberflächenprofil entsprechend DIN 4768 erfolgte. Der dabei auftretende Fehler liegt im Messbereich $R_a < 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ bei ca. 10% -20%, darüber bei etwa 10%.

Die Messungen der Schichtdicke erfolgten ebenfalls an 3 unterschiedlichen Flächen einer Breite von ca. 2 mm und einer Länge von etwa 30 mm, wobei jeweils 50% dieser Länge auf dem Substrat sowie dem Beschichtungsmaterial lokalisiert war. In der Breite wurden hierbei 5 und in der Länge 3000 Datenpunkte aufgenommen. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgte durch Differenzbildung zwischen beschichteter und unbeschichteter Substratoberfläche aus dem erhaltenen digitalisierten Oberflächenprofil, wobei ein Fehler von ca. 10% auftritt.

3.2.6.3 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen zur Überprüfung der fokalen Ebene der Mikrolinsen wurden mit einem Mikroskop der Fa. OLYMPUS (Typ BH2) mit einem Vergrößerungsbereich zwischen 50 und 800x durchgeführt. Mit Ausnahme der Beurteilung der Gitterschnitte am Beschichtungsmaterial auf einem Glassubstrat, bei dem der Durchlicht-Modus verwendet wurde, erfolgten diese Untersuchungen im Auflicht Modus. Mit Hilfe einer CCD- Kamera (Fa. PANASONIC), welche über eine Frame- Grabber-Karte mit einem Messrechner (PC) verbunden war, wurden digitalisierte Abbildungen erhalten.

3.2.6.4 AFM

Die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie mittels Atomkraftmikroskopie erfolgte an einem Nanoscope III (Digital Instruments Inc. Santa Barbara, USA). Siliciumnitrid Cantilever mit einer Länge von 200 μm und einer Federkraftkonstante von 0,6 N/m mit integrierter pyramidaler Spitze wurden verwendet. Die Messungen wurden im konstanten Kraftmodus unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

3.2.6.5 Intensitätsprofiluntersuchung mittels Foucault- Schneidenprinzip (knife edge Test)

Beim Foucault knife- edge- Test werden die Strahlen einer punktförmigen Lichtquelle im Fokus der zu prüfenden Optik analysiert. Bei einer perfekten Optik werden an dieser Stelle alle Strahlen von der punktförmigen Lichtquelle wieder in einem einzigen Punkt vereinigt. Eine fehlerhafte Optik kann die Strahlen hingegen nicht wieder in einem Punkt bündeln, sie verteilt das Licht auf eine mehr oder weniger große Fläche.

Schiebt man in der Fokussierebene von der Seite her langsam eine Messerschneide in den Strahlengang, so wird der Strahl bei einer perfekten Optik schlagartig unterbrochen. Hinter

der Messerschneide ist im einen Moment die Optik noch gleichmäßig hell beleuchtet und im nächsten Moment, wenn die Messerschneide die Strahlen abschattet, gleichmäßig dunkel. Bei einer fehlerhaften Optik vereinen sich nicht alle Strahlen im Fokus. Für den Betrachter dunkelt ein Teil der Optik schon frühzeitig ab, ein anderer Teil der Optik bleibt länger hell erleuchtet. An Hand des Schattens, der für den Beobachter auf der Optik sichtbar wird, kann er abschätzen, um welche optischen Fehler es sich handelt. Außerdem kann man durch Verschieben der Messerschneide auf der optischen Achse den Brennpunkt sowie die Brennweite genau vermessen.

Im Experiment wird ein He-Ne-Laser der Wellenlänge 632,8 nm verwendet. Das durch eine Mikrolinse fokussierte Lichtfleckenintensitätsprofil $I_\lambda(x,y)$ des Lasers wird mittels einer Schneide (Knife-Edge) untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 33 schematisch dargestellt.

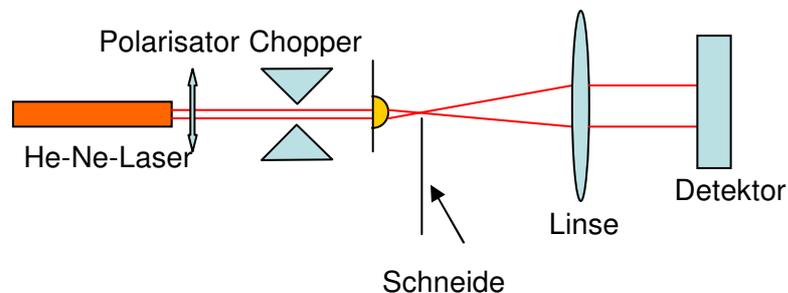


Abb. 33: Versuchsaufbau zur Messung des Intensitätsprofil nach Faucault

Eine scharfe Schneide wird langsam mittels eines Mikrometer-Positioniertisches langsam in den Brennpunkt hineingebracht. Das dabei erhaltene Änderungsprofil $d I_{ph}(Y)/dY$ (in y -Richtung) gibt das Lichtleistung/Länge-Profil $\Delta P_\lambda(-y)$ des Laserflecks wieder. (Y ist der Abstand in y -Richtung zwischen dem Laserfleckenmittelpunkt und der scharfen Kante, „knife edge“.).

Zur Verdeutlichung ist in Abb. 34 die Intensitätsverteilung in Y -Richtung simuliert. Die Schneide auf Position 2 und 3 ist jeweils in der Fokusebene, wobei in Position 2 die Schneide gerade den Fokus abdeckt und Position 3 die Schneide genau am Fokus anliegt.

Die Betrachtungen gelten für ideale Linsen, das heißt im Umkehrschluss, dass jede Unregelmäßigkeit einer Linse eine Abweichung vom idealen Brennpunkt zur Folge hat und mittels der Faucault- Methode detektiert werden kann.

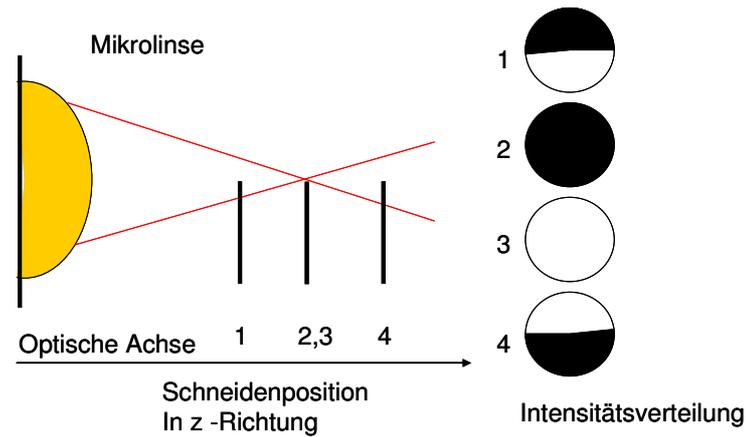


Abb. 34: Simuliertes Intensitätsprofil bei Verschieben der Schneide in y-Richtung

Die räumliche Verteilung der Intensität [J cm^{-2}] des fokussierten Strahlenbündels mit einem gaußförmigen Intensitätsprofil ist durch folgende Gleichung gegeben [111].

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi \cdot w^2(z)} \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (31)$$

Hierbei ist z der Abstand vom Fokus entlang der optischen Achse, r der radiale Abstand von der optischen Achse, P_0 die Pulsenergie und λ die Wellenlänge des Lichts. w_0 ist ein Maß für den Strahldurchmesser im Fokus und verhält sich zur Halbwertsbreite (FWHM) $w_{1/2}$ gemäß der Beziehung.

$$w^2(z) = w_0^2 \left(\frac{1 + z^2}{z_R^2} \right) \quad (32)$$

Die Rayleighlänge z_R ist definiert als die Entfernung vom Fokus auf der optischen Achse, bei der sich die Querschnittsfläche des Strahlenbündels verdoppelt hat. Sie ist gegeben durch:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (33)$$

$w(z)$ beschreibt den Verlauf der Breite der Strahltaile entlang der optischen Achse.

$$w_{1/2} = \sqrt[3]{2 \ln(2)} w_0 \quad (34)$$

Die maximale Intensität I_{\max} des Laserstrahls im Fokus ist nach Formel (35) gegeben durch:

$$I_{\max} = \frac{2P_0}{\pi w_0^2} \quad (35)$$

Löst man die Gleichungen (31) bis (35) für ein gegebenes (r,z) nach r auf, ergibt sich die Beziehung (36):

$$r(I, z) = \sqrt{-\frac{w_0^2}{2} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right) \ln\left[\frac{I}{I_{\max}} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)\right]} \quad \text{für } 0 \leq z \leq z_R \sqrt{\frac{I_{\max}}{I} - 1} \quad (36)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ink- jet Beschichtungstechnik

4.1.1 Charakterisierung der Beschichtungssole

GPTS ist in der Lage sowohl ein anorganisches wie auch ein organisches Netzwerk auszubilden. Die anorganische Vernetzung erfolgt beispielsweise über den Sol- Gel Prozess durch Hydrolyse und anschließende Kondensation der Silanolgruppen unter katalytischer Anwesenheit von Protonen oder Hydroxidionen [112]. Im folgenden organischen Vernetzungsschritt werden die GPTMS - Hydrolysate unter Öffnung des Oxiranringes eine ionische Polymerisation zu einem Polyethergerüst eingeleitet wird. Die Öffnung des Epoxidringes ist mit steigender Temperatur sowohl basisch als auch sauer katalysiert über eine SN₂-Reaktion (Abb. 35) möglich.[113].

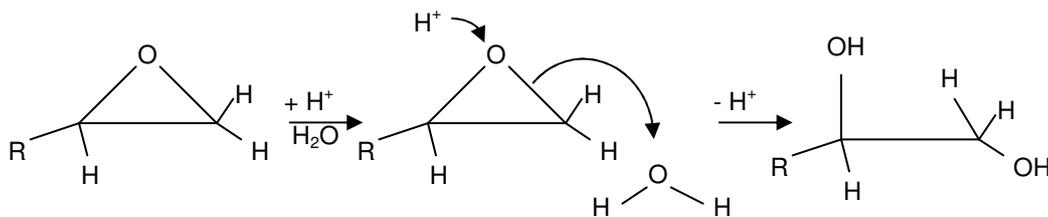


Abb. 35: SN₂- Mechanismus der Ringöffnung des Oxiranringes

Um die sauer induzierte Epoxid- Ringöffnung zu bestätigen, wird mittels FTIR von Sol 3 (siehe Kapitel 3.2.3.1.3) und einer daraus hergestellten Schicht ein Transmissionsspektrum aufgenommen.

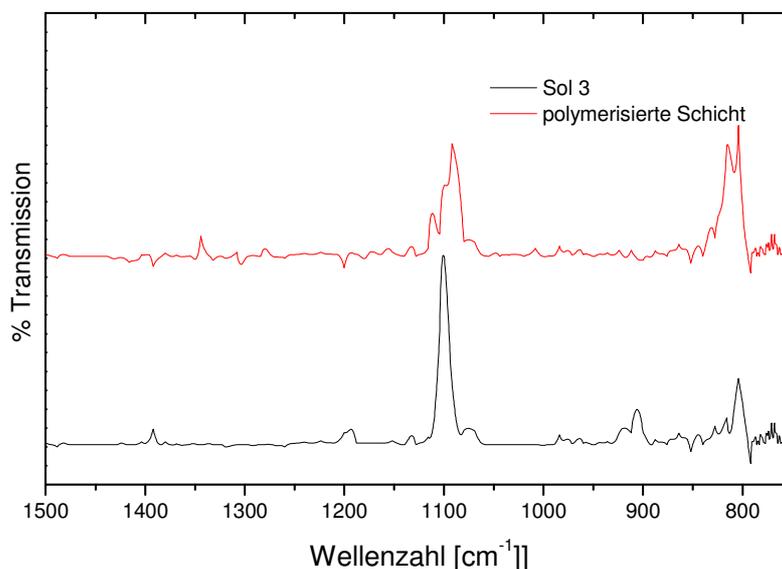


Abb. 36: FTIR Spektrum von Sol 3 (unten) und einer daraus gehärteten Schicht (oben)

Die für die Epoxidgruppe charakteristische Bande liegt bei einer Wellenzahl von 900cm^{-1} bis 910cm^{-1} . Die Bandenzuordnung des FTIR-Spektrums ist in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: Zuordnung der charakteristischen Signale im FTIR-Spektrum

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Zuordnung
1342, 1251	v (C-O-C)	Ethergruppe, Epoxid
1195	v (CH ₃)	Methylgruppe
1099	v (Si-O-R)	Alkoxygruppe
907	v (C-O-C)	Epoxid
815	v (Si-O-R)	Alkoxygruppe

Wie aus Tab. 11 ersichtlich kann im FTIR-Spektrum (Abb. 36) der ungeöffnete Oxiranring des GPTS über die Schwingung bei 900cm^{-1} bis 910cm^{-1} erkannt werden. Im Sol 3 sind zumindest noch einige Epoxygruppen ungeöffnet. Die FTIR ist jedoch rein qualitativ, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie viel Prozent der Epoxygruppen noch ungeöffnet vorliegen. Im oberen Graphen in Abb. 36 ist aber für die gehärtete Schicht kein Signal der Epoxygruppe mehr zu erkennen, so dass man auf eine vollständige organischen Vernetzung schließen kann. Eine quantitative Aussage der ungeöffneten Epoxygruppen wird im nächsten Kapitel (4.1.1.1) getroffen.

4.1.1.1 ¹³C-NMR

Die Epoxid- Ringöffnung ist außerdem gut im ¹³C-NMR zu detektieren. Eine zeitliche quantitative Messung der Epoxygruppen wurde mittels Messung der chem. Verschiebung der ¹³C-Atome überprüft. Während eine Probe von reinem GPTS, welches auf die gleiche Konzentration wie Sol 3 mit Methanol verdünnt wurde, relativ gesehen zu 100% normierte Epoxygruppen zeigte, wurden nach saurer Hydrolyse nach 24 Stunden Reaktionszeit, gesamt noch 83% intakte Epoxygruppen detektiert. Nach 4 Wochen Lagerzeit zeigte die gleiche Probe nur noch 39% geschlossene Epoxygruppen. Tab. 12 zeigt die Abnahme des Epoxygehaltes in der Übersicht.

Tab. 12: Abnahme des Epoxygehaltes von Sol 3 nach Alterung

Eigenschaft/ Probe	GPTS, verdünnt	SOL3 (24 Stunden)	SOL3 (4 Wochen)
Intakte Epoxygruppen	100%	83%	36%

Eine Veränderung des Verhaltens von Sol 3 in der Ink- jet Anlage wurde mit älteren Solen jedoch in der Praxis nicht festgestellt. Auch die Werte der Viskosität des Sol 3 blieben

konstant bzw. waren im Rahmen der Messfehler. Weil aber die Reaktivität und damit die Aushärtung durch die Minimierung der Epoxygruppen eingeschränkt sein sollte, wurde für die weiteren Versuche nur frisches Sol 3 bzw. maximal zwei Wochen altes Sol 3 verwendet.

4.1.1.2 ^{29}Si -NMR

Da im Sol 3 die im Gegensatz zur sonst üblichen unterstöchiometrischen Hydrolyse bei dem Molekül GPTS mit überstöchiometrischem Hydrolyseanteil gearbeitet wird, ist die Reaktivität des GPTS bei überstöchiometrischer Hydrolyse von großem Interesse.

Um Aufschlüsse über das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von GPTS- Systemen bei verschiedenen Hydrolysefaktoren, im Folgenden als HF-Werte bezeichnet zu erhalten, wurden Hydrolysate anhand der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurden Hydrolysate von stöchiometrisch (HF=1) über eineinhalb- überstöchiometrisch (HF=1,5) bis zu doppelt überstöchiometrisch (HF=2) hergestellt und untersucht. ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen Verschiebungen der Siliziumatome in Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen Umgebung. GPTS kann jeweils 3 Hydrolyse- bzw. Kondensationsstufen durchlaufen.

Es resultiert die Bezeichnung T_i für die verschiedenen auftretenden Kondensationsstufen, d.h. T_0 entspricht dem Edukt bzw. Hydrolysat, T_1 bis T_3 beschreiben die drei möglichen Kondensationsgrade. T_0^0 und die drei möglichen Hydrolysestufen T_0^{1-3} werden über die entsprechende Hochzahl beschrieben. Durch die Vielzahl der entstehenden Verbindungen, in denen die Zahl der OH- und OR- Gruppen an den Siliziumatomen stark variiert, treten die Reaktionsprodukte von Hydrolyse und Kondensation in den Spektren als Multiplets auf.

In den folgenden Tabellen (Tab.13 und Tab.14) sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen δ der Hydrolyse und Kondensationsstufen von GPTS bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard zusammengestellt.

Tab.13: Charakteristische chemische Verschiebungen δ der Hydrolysestufen von GPTS (^{29}Si -NMR) bezogen auf TMS als Standard

δ Hydrolysate	Zuordnung
-42,1	T_0^0
-41,3	T_0^1
-40,9	T_0^2
-40,5	T_0^3

Tab.14: Charakteristische chemische Verschiebungen δ der Kondensationsstufen von GPTS (^{29}Si -NMR) bezogen auf TMS als Standard

δ Kondensate	Zuordnung
-48 bis -52	T ₁
-56 bis -60	T ₂
-65 bis -70	T ₃

Anhand der in Tab.13 und Tab.14 aufgeführten Verschiebungen wurden nachfolgende Untersuchungen zum Hydrolyse- und Kondensationsgrad unter variierenden Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden das GPTS- Silan mit unterschiedlichen Gehalten an Wasser versetzt und nach 2h Hydrolysezeit die Hydrolyse und Kondensationssignale spektroskopisch detektiert. Die Spektren wurden integriert und die Integrationspeaks auf 100% normiert (Abb. 37), d.h. die Summe der Integration über die Edukte, hydrolysierte Spezies und Kondensate ist 100. Diese Abbildung gibt noch keine Aussage über den Kondensationsgrad, sondern dient zum Vergleich der einzelnen Signale im Verhältnis zueinander.

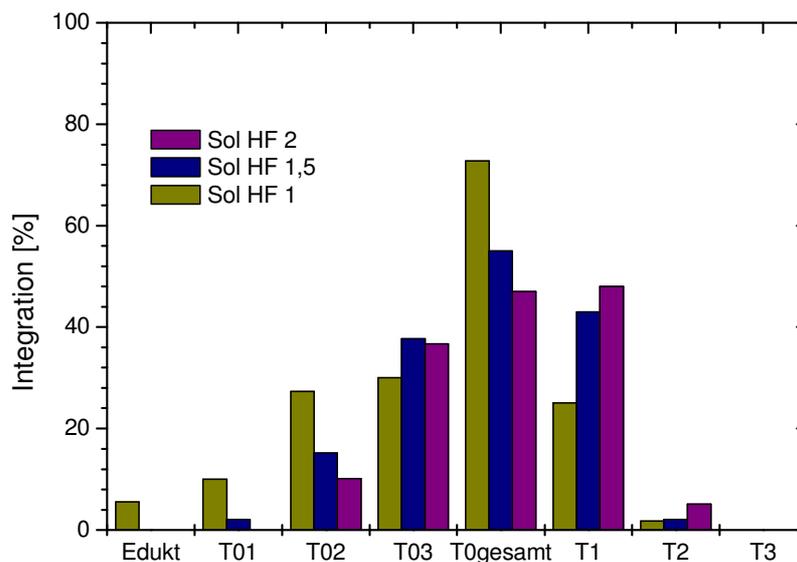


Abb. 37: ^{29}Si -NMR-Spektroskopische Untersuchung von GPTS- Systemen mit unterschiedlichen Gehalten an Hydrolysewasser nach 2 h Hydrolysezeit.

Aus den ^{29}Si -spektroskopischen Untersuchungen sind deutlich die Abhängigkeiten vom Hydrolyse und Kondensationsgrad der untersuchten Systeme zu erkennen. Nach 2 h Hydrolysezeit liegen beim GPTS (HF=1) noch 5,5 % der Verbindungen als Edukt vor. Insgesamt 72,8 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten, also als Edukt oder in einem nicht vernetzten hydrolysierten Zustand vor wobei 10% einfach hydrolysiert

(T_0^1), 27,3% zweifach hydrolysiert (T_0^2) und 30% dreifach hydrolysiert (T_0^3) vorliegen. Unter gleichen Bedingungen liegt bei höherer Hydrolysewassermenge beim GPTS (HF=1,5) kein Edukt vor. Nur noch 55 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten Zustand vor, wobei 2,1% einfach hydrolysiert (T_0^1), 15,2% zweifach hydrolysiert (T_0^2) und 37,7% dreifach hydrolysiert (T_0^3) vorliegen.

Bei weiterer Steigerung der Hydrolysewassermenge beim GPTS (HF=2) liegen weder Edukt noch einfach hydrolysierte Spezies vor. 46,8 % der Silane liegen in einem nicht kondensierten Zustand vor, wobei 10,1% zweifach hydrolysiert (T_0^2) und 36,7% dreifach hydrolysiert (T_0^3) vorliegen. Mit steigender Hydrolysewassermenge nimmt die Menge der nicht kondensierten Gruppen insgesamt (T_{gesamt}) ab mit 72% bei HF=1 Hydrolyse, 55% bei HF=1,5 Hydrolyse und 47% bei HF=2 Hydrolyse, wobei die überwiegende Anzahl mit steigender Hydrolysemenge als vollständig hydrolysiertes T_0^3 - Hydrolysat vorliegt. Die Hydrolyse steigt insgesamt mit höherem Wassergehalt. Restedukt und nur einfach hydrolysierte Spezies sind bei HF=2 Hydrolyse nicht mehr vorhanden, d.h. man kann unter den vorgegebenen Bedingungen eine fast vollständige Hydrolyse detektieren.

Die Kondensation schreitet bei steigender Hydrolysewassermenge sowohl bei den T_1 (HF=1: 25% T_1 / HF=1,5-43% T_1 / HF=2-48% T_1) wie auch bei den T_2 Kondensaten (HF=1-1,8% T_2 / HF=1,5-2,1% T_2 / HF=2-5,1% T_2) voran. Dreifach kondensierte Spezies (T_3) konnten unter den Reaktionsbedingungen noch nicht detektiert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass unter den betrachteten Bedingungen (20°C, 2 h Hydrolysezeit) mit steigender Hydrolysewassermenge in einem GPTS- System sowohl Hydrolyse als auch Kondensationsreaktionen beschleunigt ablaufen, so dass im Gegensatz zu einem HF=1 hydrolysierten System in einem HF=2 hydrolysierten System kein Restedukt mehr vorhanden ist und bereits hohe Kondensationsstufen erreicht werden.

Es zeigt sich also, dass das Hydrolyseverhalten bei HF=2 Hydrolyse dazu führt, dass beim GPTS eine fast vollständige Hydrolyse stattfindet.

Für GPTS wurde aus den integrierten Spektren der Kondensationsgrad in den Vorhydrolysaten durch die nachfolgende Formel (37) ermittelt:

$$K = \frac{0 \cdot T_0 + 1 \cdot T_1 + 2 \cdot T_2 + 3 \cdot T_3}{3 \cdot T_{3(\text{max./theoret.})}} \quad (37)$$

Mit K = Kondensationsgrad und $T_{3(\text{max./theoret.})} = T_0 + \sum_1^3 T_{0i} + \sum_1^3 T_i = 100\%$

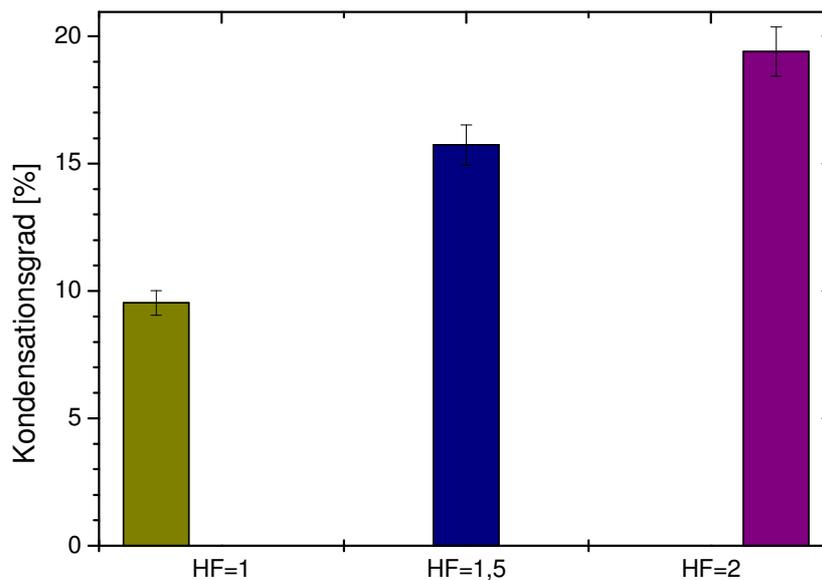


Abb. 38: Kondensationsgrade der verschiedenen hydrolysierten GPTS Systeme

Der Kondensationsgrad steigt mit Erhöhung der Hydrolysewassermenge. Ein höherer Kondensationsgrad in dem untersuchten Bereich sollte sich positiv auf die mechanischen und die optischen Eigenschaften der Mikrolinsen auswirken.

4.1.1.3 Teilchengröße der Sole

Es ist notwendig, da in dem Druckkopf des Ink- Jet Druckers winzige Kapillaren und Schläuche befinden, zu wissen, wie groß die Partikel in den Solen sind. Falls hier Agglomerationen oder Teilchen größer 100 nm zu detektieren sind, muss durch Veränderung der Sol- Rezeptur bzw. Variation der chemischen Stabilisatoren (HCl, sauer stabilisiertes Sol) der kolloidalen Teilchen gegengesteuert werden, damit die Kapillaren nicht zu verstopfen drohen.

Zur Messung der Partikelgröße wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) angewandt. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens ist in Kapitel 3.2.4.7 gegeben. Die Sol- Proben wurden in einer Glasküvette mit Laserlicht mit einer Wellenlänge von 632 nm durchstrahlt und in verschiedenen Winkeln von 30° bis 45° das Streulicht detektiert und die Partikelgröße bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 39 dargestellt.

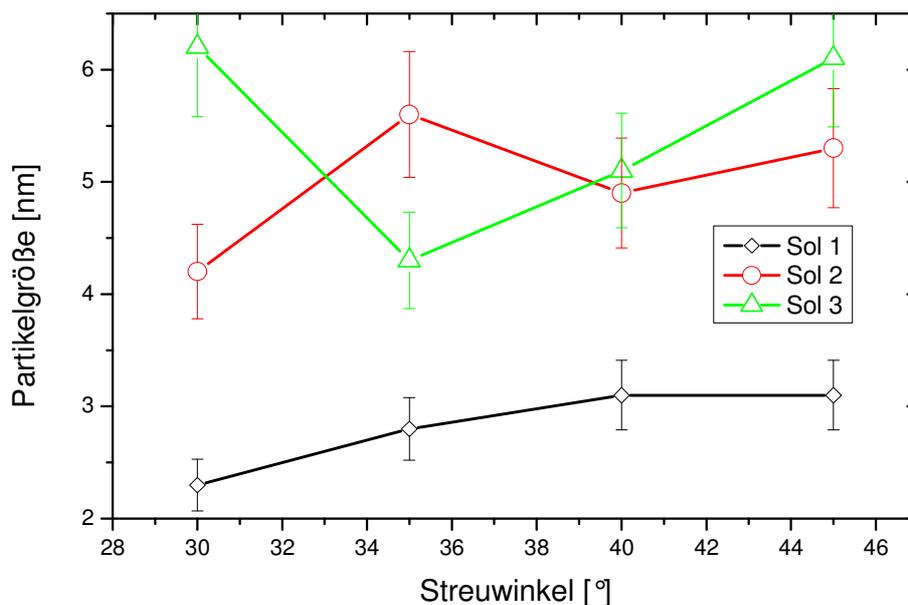


Abb. 39: Partikelgrößen der Sole in Abhängigkeit des Streuwinkels

Aus Abb. 39 erkennt man deutlich, dass alle Sole deutlich unter 10 nm Partikelgröße liegen. Es ist folglich davon auszugehen, dass die Sole in der Kapillare keine Verstopfungen verursachen durch Partikel, welche sich in dem Sol befinden. Wenn man davon ausgeht, dass im Messbereich von unter 10 nm, der Fehler der PCS Messung relativ hoch liegt, dann kann kaum ein Unterschied in der Partikelgröße der untersuchten Sole festgestellt werden. Wichtig ist jedoch hervorzuheben und festzuhalten, dass alle bisher untersuchten Sole die Kapillare der Ink- jet Anlage nicht durch zu große Partikel verstopfen sollten.

4.1.1.4 Viskosität

Der Hersteller des Ink- Jet Dosierkopfes (Fa. Microdrop) gibt an, dass Flüssigkeiten von 1 bis 100 mPa*s dosiert werden können. Um die angesetzten Sole bzgl. der Viskosität zu überprüfen, werden diese im Ubbelohde- Viskosimeter vermessen. Die Dichte wird über die Masse [g] pro eingefülltem Volumen auf einer Feinwaage bei annähernd 20°C ermittelt. Die dynamische Viskosität wird durch Multiplikation mit der Dichte entsprechend Formel (28) berechnet. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sind in Tab. 15 dargestellt.

Tab. 15: Übersicht der Viskositäten der verwendeten Ink-Jet-Sole

Bezeichnung	kin. Visk. [mm^2/s]	dyn. Visk. [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]	Dichte [g/cm^3]
Sol1	3,40	2,75	0,81
Sol2	2,90	2,41	0,83
Sol3	3,90	3,94	1,01

Es ist aus

Tab. 15 ersichtlich, dass alle Sole die Herstellerkriterien im Bezug auf die Viskosität erfüllen. Es treten folglich aufgrund der Viskosität keine Dosierungsprobleme auf.

4.1.1.5 Transparenz der flüssigen Sole

Die strukturierten Beschichtungen, insbesondere die Mikrolinsen sollen vornehmlich in optischen Anwendungen ihre Verwendung finden, daher ist die Transparenz über ein breites Wellenlängenintervall von großer Bedeutung. Dazu werden die Sole zunächst im Flüssigen und später auch im polymerisierten Zustand auf Transparenz über den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 3000 nm vermessen werden. Dazu wird die UV-/VIS Spektroskopie angewendet. Glasküvetten aus Borosilikatglas der Dicke 10 mm, gefüllt mit Precursorsol werden in den Strahlengang des Spektrometers gebracht und gegen leere Küvetten (Luft) vermessen.

Die Transmission über den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 3000 nm ist exemplarisch für zwei Sole aus MPTS und GPTS in Abb. 40 dargestellt. Die in dieser Arbeit vermessenen Sole aus den Edukten MPTS und GPTS zeigen einen ähnlichen Verlauf.

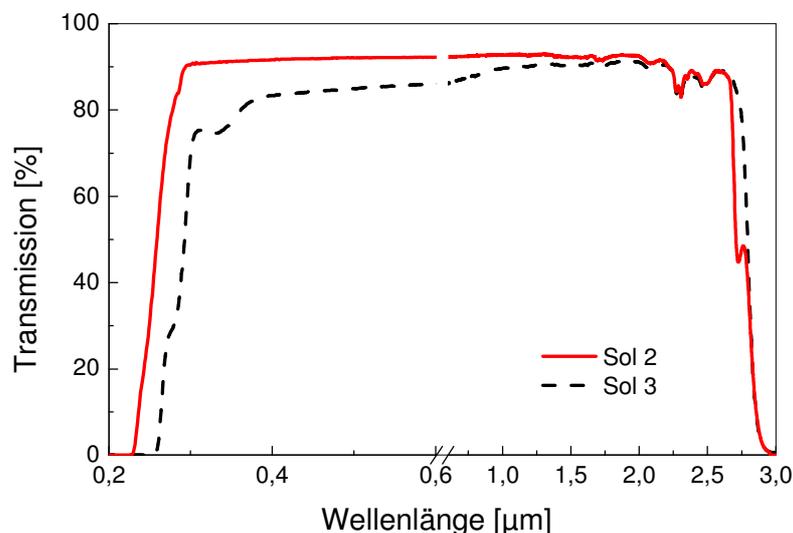


Abb. 40: Transmissionskurven der Beschichtungssole

Die Transmissionskurve zeigt eine breite und hohe Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 1500 nm. Wichtig ist es an dieser Stelle zu erwähnen, dass eine Absorption in einem bestimmten Wellenlängenbereich, eine optische Eignung nicht ausschließen würde. Eine Absorption vor allem im sichtbaren Wellenlängenbereich hätte eine Anwendung in der Optik jedoch stark auf Nischenanwendungen eingeschränkt. Sehr viel wichtiger als die Transmissionspektren der flüssigen Sole ist das Transmissionsspektrum der gehärteten Schichten, welche in Kapitel

4.1.1.11 näher behandelt werden. Generell kann man für die folgenden Versuche festhalten, dass die innerhalb der Arbeit synthetisierten kolloidalen Beschichtungsmaterialien zur Herstellung von Mikrolinsen, insbesondere für die optische Anwendung geeignet sind.

4.1.1.6 Bestimmung der Brechnungsindices der gehärteten Schichten

Wie in Kapitel 3.2.4.5 beschrieben, werden aus den Solen 1 bis 3, Schichten mittels Spin coating aufgetragen, gehärtet und mittels Ellipsometrie vermessen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Brechnungsindices ist in Abb. 41 dargestellt.

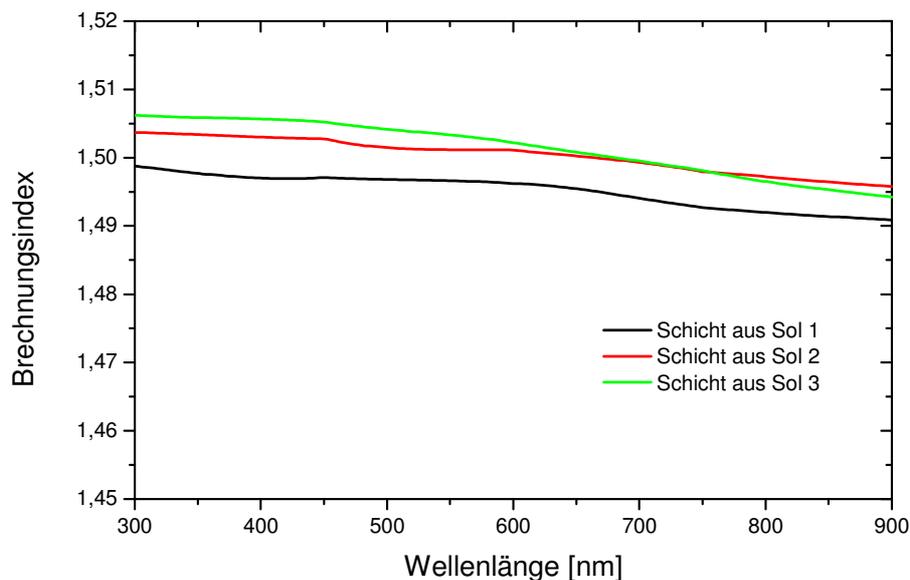


Abb. 41: Darstellung des Brechnungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge

Die Brechnungsindices der gehärteten Schichten aus den Solen 1 bis 3 ergibt sich gemittelt zu 1,5 und liegt innerhalb glasähnlicher Werte an. Eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Brechnungsindices ist im untersuchten Bereich von 300 nm bis 900 nm kaum erkennbar. Für spätere Berechnungen wird der Brechnungsindex für alle drei Systeme gleichermaßen auf $n = 1,5$ gerundet.

4.1.1.7 Eignung als Ink- Jet Tinte und Druckfähigkeit

Um eine prinzipielle Einschätzung der Druckfähigkeit zu erhalten, werden die Ink- Jet Sole in den Vorratsbehälter des Ink- Jet Anlage überführt und an dem Generator solange die Impulsbreite variiert, bis ein Tropfen reproduzierbar generiert wurde.

Über die CCD-Kamera und das Stroboskop kann man den Tropfen visualisieren. In Abb. 42 links ist eine schlecht eingestellte Reproduzierbarkeit der Tropfenemission und in Abb. 43 eine optimal eingestellte Emission der Tropfen, ein „ruhender“ Tropfen dargestellt.

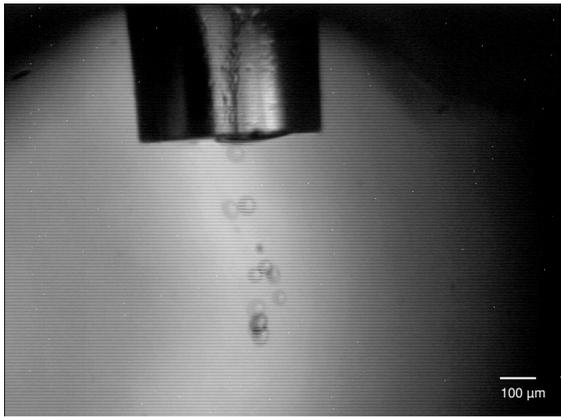


Abb. 42: Ungenaue Emission der Tropfen

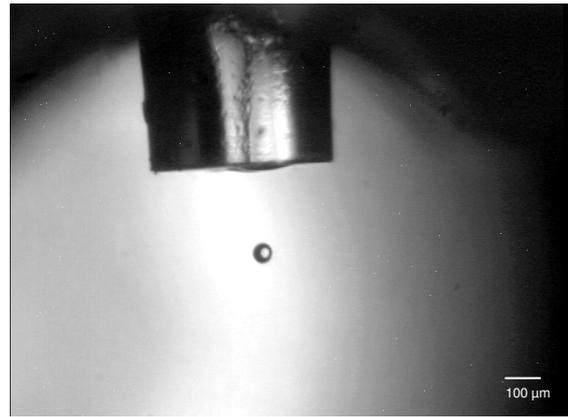


Abb. 43: „Ruhender“ Tropfen

In Kapitel 4.1.2 wird die Tropfenemission und die Einstellung des Generators näher untersucht. Es ist bei den Druckversuchen festzuhalten, dass alle drei Sole dosierbar sind, dh. es ist ein „ruhender“ Tropfen zu generieren.

Die Vermessung und Auswertung der gehärteten Tropfen auf einem spülmaschinengereinigten Floatglas war allerdings eine Überraschung.

So wurde mit den beiden alkoholhaltigen Solen (Sol 1 und Sol 2), nur bedingt eine Linsenform erhalten. Die Oberflächentopographie glich eher einer diffraktiven Linse. Die Geometrie einer solchen Oberflächentopographie ist exemplarisch in Abb. 44 dargestellt.

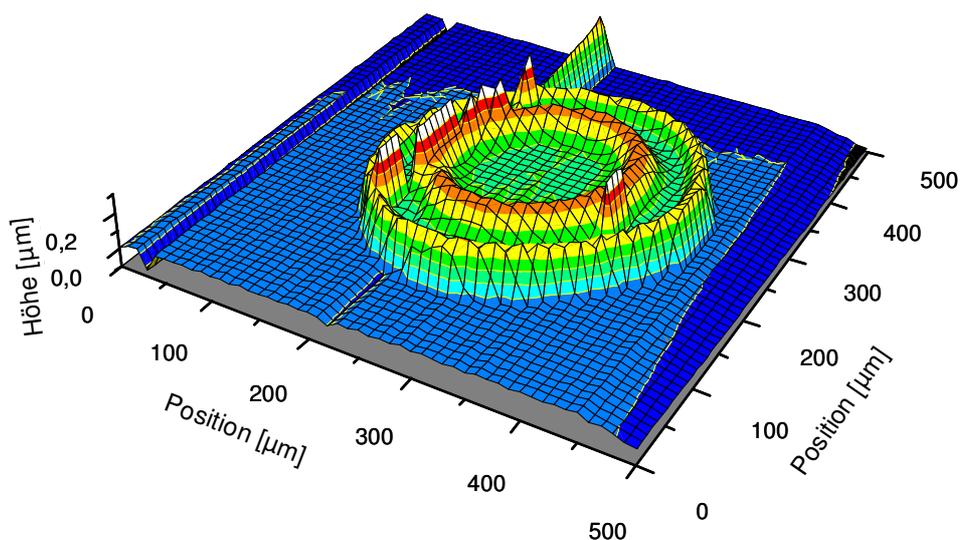


Abb. 44: „Diffraktive“ Linse durch Spreitung des Beschichtungsmaterials

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann durch Betrachtung der Benetzungseigenschaften, Oberflächenenergien und Kontaktwinkel gegeben werden. Eine Definition und die Zusammenhänge sind in Kapitel 2.3 näher erläutert.

Es ist festzustellen, dass sich das gehärtete Polymer zu den Rändern orientiert hat, d.h. es hat ein Stofftransport zu den Kanten der benetzten Fläche stattgefunden. Den Effekt kennt man aus dem Alltag, wenn man im Winter Salzränder auf den Schuhen findet. Das Wasser trocknet auf den Schuhen langsam ab und dabei kristallisiert Salz aus. Die konzentrierte Salzlösung spreitet auf dem Schuh, so dass das Salz dann zu den Rändern transportiert wird.

In der Analytik wird dieser Effekt u.a. zur Stofftrennung z.B. in der Papierchromatographie genutzt. Dort wie auch bei den Inj-Jet- Tropfen auf dem Glassubstrat trocknet Lösemittel während des Benetzungsvorganges ab und nimmt während des Spreitens gelöste Teilchen bzw. Polymer zur Grenzfläche des Tropfens mit. Trifft nämlich der emittierte Tropfen mit den kolloidalen Teilchen auf eine gereinigte Glasoberfläche auf, so wird er durch die Oberflächenenergie des Substrates Glas dazu veranlasst, seine Kugelform zu verlassen und auf der Oberfläche zu spreiten. Der Tropfen spreitet so lange auf der Oberfläche bis die Oberflächenenergie des Substrates $\gamma_{s,g}$ und die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Substrat $\gamma_{s,l}$, sowie die Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\gamma_{l,g}$ im Gleichgewicht sind.

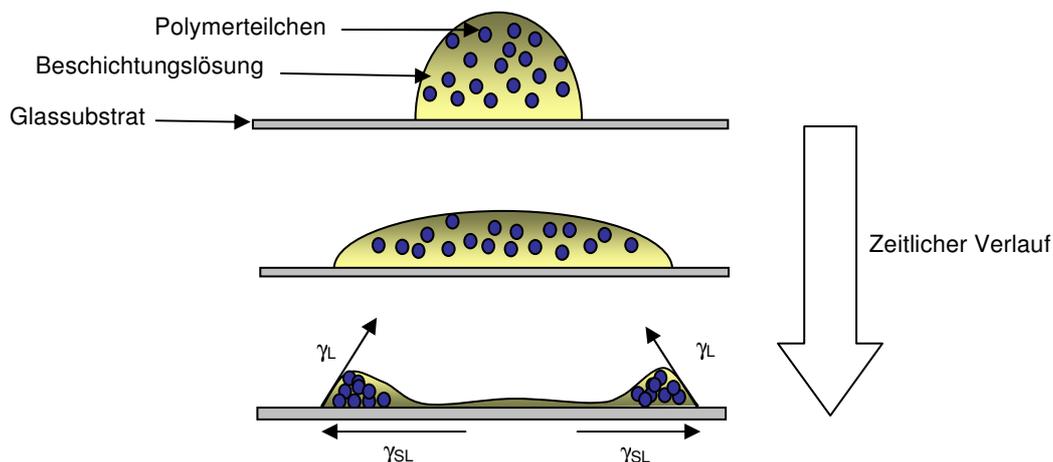


Abb. 45: zeitlicher Verlauf des Spreitens (schematisch)

Der im Versuch ermittelte zeitliche Verlauf des Spreitens und die damit verbundene Änderung des Durchmessers einer Kugelkappe auf einem Floatglassubstrat ist in Abb. 46 gezeigt. Dazu wurde unter dem Lichtmikroskop mit einer Mikroliterspritze der zeitliche Spreitvorgang der Sole auf dem Glassubstrat verfolgt. Die Vergrößerung des Mikroskops war 10x. Dabei entsprachen 20 Skalenteile in der Realität einem Millimeter.

Der Fehler bei der Zeiterfassung unter gleichzeitigem Ablesen der Skalenteile des Fortschreitewinkels bereitete einige Schwierigkeiten, Der Fehler wurde in der Abb. 46 sehr groß mit 20 % rel. Fehler angenommen. Der größte Fehler liegt in der zeitgleichen Erfassung der Uhr und dem Ablesen der Skalenteile, so dass die Sekunden beim Betrachten des Ausschnitts gezählt wurden.

Es war aber deutlich zu erkennen, dass die alkoholbasierten Systeme wesentlich länger spreiteten als das wässrige System.

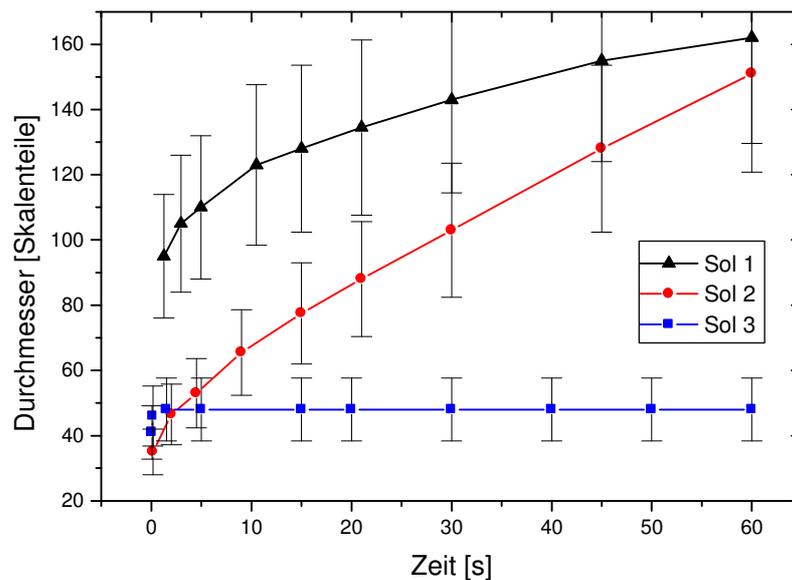


Abb. 46: Zeitlicher Verlauf des Benetzungsverhaltens

Wenn man annimmt, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\gamma_{L,g}$ und die des Substrates über diesen Zeitraum konstant bleiben, dann hängt der Effekt nur von der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Substrat $\gamma_{L,s}$ ab.

Bei dem wässrigen Sol aus GPTS war der Effekt auch zu erkennen, allerdings nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den ethanolhaltigen Solen. Die gedruckten Linsen hatten zwar eine refraktive Linsenform, jedoch waren die auf das Glassubstrat projizierten Linsenränder nicht perfekt rund und es war auch kein definierter Fokus im Strahlengang des Lichtmikroskops zu messen. Die Linse glich einer leicht ovalen Form in der Projektion auf das Substrat. Die im Profilometer gemessene Topographie der gedruckten Linsen aus dem Sol 3 ist in Abb. 47 gezeigt.

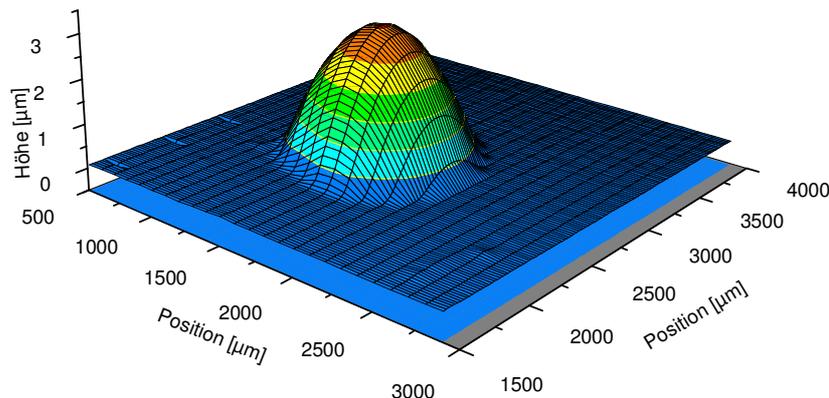


Abb. 47: Refraktive Linsenform, hergestellt aus Sol 3

Die Versuche mit Sol 3 sind nach den oben angeführten Überlegungen sehr viel versprechend und geben einen Hinweis darauf, dass Benetzung auf dem Substrat eine sehr große Rolle bzgl. der Linsengeometrie spielt. Deshalb werden zunächst Benetzungskräfte untersucht werden, um Aufschluss über die Zusammenhänge der Linsen- und Druckparameter zu erhalten.

Eine andere Überlegung das Benetzungsproblem der alkoholbasierten Tinten zu lösen war, die Flugphase des Tropfens zu verlängern, damit der Alkohol aus dem Tropfen bereits vor dem Auftreffen auf dem Substrat verflüchtigt ist und somit in die Oberflächenbenetzung nicht negativ eingreift. Jedoch konnte die Flugbahn der Tropfen nicht mehr beherrscht werden. Die Luftbewegung im Labor, auch im Reinraum und innerhalb einer Flowbox mit laminarer Luftbewegung waren zu stark, so dass der Tropfen abgelenkt wurde und nicht seine vorbestimmte Position auf dem Substrat fand.

Ein niedrigerer Anteil an Ethanol verringert die Reproduzierbarkeit der Tropfenemission. Ein Mindestalkoholgehalt von 70 Gew.% war im Übrigen notwendig, um überhaupt Tropfen zu generieren. Obwohl die Viskosität immer noch deutlich unter 100 mPa*s lag, verstopfte die Düse sehr schnell. Da die Glaskapillare sehr empfindlich ist, wurde auf weitere Versuche ohne Lösemittel verzichtet.

Es wird im Folgenden ausschließlich auf präparierten Oberflächen oder auf Primerschichten appliziert, um eine definierte Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenenergie zu erhalten. Die Versuche auf diesen Primerschichten sind in Kapitel 4.1.5 detailliert beschrieben.

4.1.1.8 Haltbarkeit der Beschichtungen

Damit die in dieser Arbeit herzustellenden Mikrolinsen auch über einen langen Zeitraum ihren Einsatzzweck erfüllen können, z.B. zur Lichtverstärkung in Projektoren, sollten die Linsensysteme, zumindest bedingt, gegen Temperatur und Feuchtigkeit stabil sein und unter Lichteinwirkung nicht zu schnell degradieren. Immerhin ist in auch bei ORMOCEREN, aufgebaut aus organisch- modifizierten Silanen, eine chemische Gruppe von organischer Natur, welche einen dauerhaften Einsatz wegen schlechter Beständigkeit in Frage stellen könnte.

Dazu werden eine in der chemischen Industrie aus dem Bereich „Lacke, Farben und Beschichtungen“ übliche Verfahren angewendet, welche eine Aussage über eine zumindest potentielle Eignung der Beschichtungsmaterialien gewährleistet. Es werden in Anlehnung an DIN-Normen die folgenden Versuche durchgeführt. Es ist einfacher die Prüfungen an glatten Schichten als an strukturierten Schichten durchzuführen, denn Haftung und Vergilbung können somit visuell und messtechnisch besser beurteilt werden. Die Haltbarkeit kann aber durchaus auf die Linsen übertragen werden.

Es werden dazu von den Beschichtungssolen, mittels Schleuderbeschichtung bei 100 U/min für 10 Sekunden, je zwei spülmaschinengereinigte Floatglassubstrate mit den Dimensionen 50 mm x 50 mm einseitig beschichtet. Um eine unbeschichtete Fläche zur Vermessung der Schichtdicke zu erhalten, werden die Substrate mit einem Klebestreifen kaschiert, welcher nach der Beschichtung wieder entfernt wird. Die Härtung der MPTS- Sole geschieht im UV Durchlauftrockner (Beltron) und die Härtung des GPTS- Soles wurde im Umluftofen bei 200 °C durchgeführt. Die Schichtdicke wurde mittels Profilometrie vermessen. Die Schichtparameter sind in Tab. 16 dargestellt.

Tab. 16: Schichtparameter für Prüfungen auf die Haltbarkeit

<i>Bezeichnung</i>	<i>Schichtdicke [µm]</i>	<i>Aussehen</i>
Schicht- Sol1	3,46	klar transparent, teilweise kleine Krater
Schicht- Sol2	3,16	klar transparent, teilweise kleine Krater
Schicht- Sol3	6,10	klar transparent, kaum Krater

4.1.1.9 Wasserauslagerung und Chemikalienbeständigkeit

Um für die vorliegende Arbeit einen einfachen Test zur Bestimmung der Wasserstabilität in Anlehnung an die DIN-Norm, Chemikalienbeständigkeit nach DIN 198 zu erhalten, wurden die zu untersuchenden Substrate in entmineralisiertes Wasser und Ethanol (VE-H₂O) bei 20°C eingelagert. Die eingelagerten Proben wurden täglich entnommen, an der Luft

getrocknet und optisch auf Risse oder Abplatzungen untersucht. Bereits nach 24 Stunden waren die in Ethanol ausgelagerten Proben alle stark angegriffen, bzw. unterwandert und zeigten Abplatzungen. Nach einer Woche Auslagerung, konnte bei den in Wasser ausgelagerten Proben, an den Beschichtungsfehlstellen erste Unterwanderungen und leichte Abplatzungen festgestellt werden. Nichtsdestotrotz konnte eine Woche Beständigkeit gegen Feuchtigkeit demonstriert werden, wodurch eine Haltbarkeit bei Verwendung bei normalem Raumklima und typischen relativen Luftfeuchtigkeiten von 40 - 50 % rF. gewährleistet sein sollte und den Systemen nicht schaden sollte.

Die Beständigkeit gegen Alkohol, insbesondere Ethanol war nicht gegeben. Es war aber möglich die Schichten mit einem alkoholbefeuchteten Tuch zu reinigen und sie für mindestens 10 Minuten in Alkohol zu tauchen ohne dass visuelle Schädigungen sichtbar waren. So dass bei einem Gebrauch der Mikrolinsen- Systeme, besonders da es sich um feine Optiken handelt bei sachgemäßem Gebrauch, der Handhabung ähnlich einem optischen Filter, keine Probleme auftreten sollten.

4.1.1.10 Haftungsprüfung

Aufgrund der Schwierigkeit einer Haftungsprüfung einer strukturierten Beschichtung, wird die Haftungsprüfung auf Flächenbeschichtungen durchgeführt. Die Prüfung findet gemäß Kapitel 3.2.6.1 statt. Die Haftung aller geprüfter Sole auf Floatglas war einwandfrei. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tab.17 zusammengestellt.

Tab.17: Werte der Gitterschnittprüfung und Tapetest nach DIN 53151

<i>Bezeichnung</i>	<i>Schichtdicke [μm]</i>	<i>GT/TT</i>
Schicht -Sol1	3,10	0/0
Schicht- Sol2	3,56	0/0
Schicht- Sol3	5,30	0/0

Es ist festzuhalten, dass gemäß den Ergebnissen der Haftungsprüfung an Flächenbeschichtungen der verschiedenen Sole und deren Beurteilung nach DIN 53151 keine Enthftung oder Delaminierung auch der strukturierten Beschichtungen auftreten dürfte.

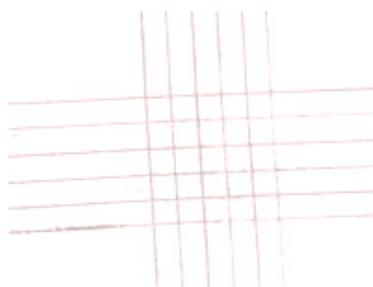


Abb. 48: Gitterschnittprüfung zur Überprüfung der Haftung

4.1.1.10.1 Sun-Test

Zur Überprüfung der UV-Stabilität werden beschichtete und unbeschichtete Glassubstrate in einem Schnellbelichtungsgerät (SUNTEST CPS) ohne Quarzglaskantenfilter bestrahlt. Die Bestrahlungsleistung der Xenonröhre betrug 780 W/m^2 (Emissionskante bei 250 nm) für den Wellenlängenbereich unter 800 nm. Zur Beurteilung der UV Stabilität wird in einem Farbmessgerät der Firma BYK- Gardner der $L^*a^*b^*$ - Farbraum vermessen. Dieser Farbraum wird durch ein dreidimensionales Koordinatensystem beschrieben. Die a^* -Achse beschreibt den Grün- oder Rotanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Grün und positive Werte für Rot stehen. Die b^* -Achse beschreibt den Blau- oder Gelbanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Blau und positive Werte für Gelb stehen. Dem Messprinzip liegen spektroskopische Messungen im UV/VIS Wellenlängenbereich zugrunde (Messbereich 300 bis 800 nm). Durch Intensitätsmessungen werden die Farbwerte vom Gerät rechnerisch bestimmt. Die Differenz der Gelbwerte von unbelichteten zu belichteten Proben wird dann berechnet und der Gelbwert ΔYI nach DIN 6167 bestimmt. Der Gelbwert ist dabei definiert als Differenz der beiden Transmissionswerte vor der UV- Belastung und nach der UV- Belastung.

$$\Delta YI = YI - YI_0 \quad (38)$$

Die Bestrahlungsdauer der Schichten im Suntest-Gerät betrug jeweils 500 Stunden.

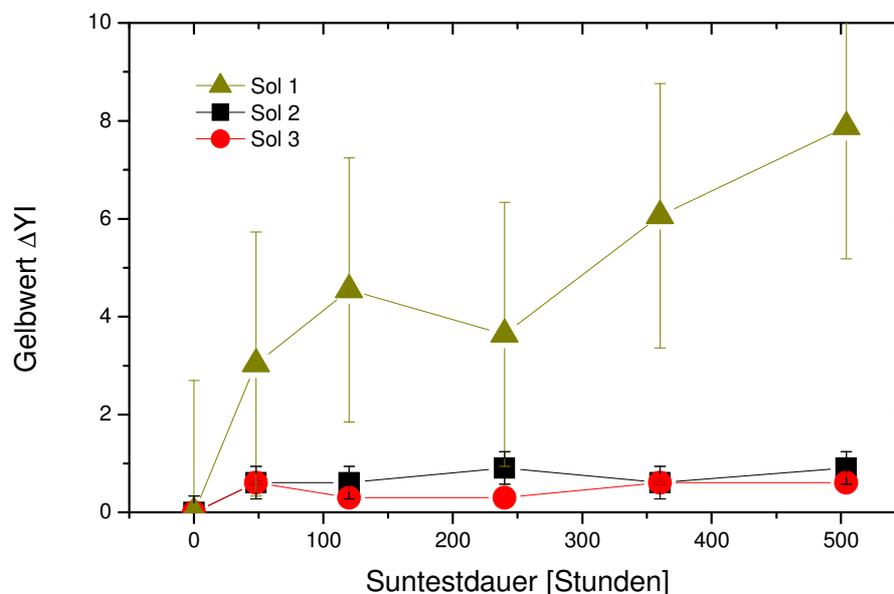


Abb. 49: Gelbwerte nach Suntest- Bestrahlungsdauer

Es konnte in den Suntestbestrahlungsversuchen eine Eignung beider Systeme aus reinem Silan für optische Bauteile gezeigt werden. Gelbwerte (ΔYI) von < 5 sind visuell nicht

sichtbar. Ein Gelbwert von weniger als 5 ist ein sehr guter Wert im Vergleich zu Werkstoffen aus Kunststoff und sollte für Linsensysteme damit sehr gut geeignet sein.

Eine Flexibilisierung mit organischen Copolymeren zeigt sich im Hinblick auf spezielle Außenanwendungen als schwierig. Nach 500 Stunden Bestrahlung liegt der Gelbwert im Bereich einer bereits sichtbaren Veränderung. Zum Vergleich zeigen aber unstabilierte Kunststoffe, wie Polycarbonat, Gelbwerte von über 20 nach einer solchen intensiven UV-Bestrahlung [114].

Im Weiteren Verlauf der Versuche dieser Arbeit wird ausschließlich auf reine Silan- Sole konzentriert und weitergearbeitet. Auf eine Kombination oder Kopolymerisation mit organischen Molekülen wird verzichtet und nach den bisherigen Versuchen nicht benötigt.

4.1.1.11 Transparenz der Schichten

Entsprechend der im Kapitel 3.2.4.2 beschriebenen Vorgehensweise, wurden auch die gehärteten Schichten bzgl. der Transmission vermessen. Um auch eine Aussage über die Transmission bei sehr dicken Linsen mit Höhen von mehr als 10 μm zu erhalten, wurde eine Schicht von etwa 25 μm auf eine spülmaschinengereinigte Floatglasscheibe aufgebracht. Dazu wurden einige Tropfen des Sol 2 und Sol 3 mit einer Pipette auf ein spülmaschinengereinigtes Glassubstrat aufgebracht und mittels Schleuderbeschichtungsanlage zu einer glatten homogenen Schicht verarbeitet.

Danach wurde im Fall des Sol 2 mit UV-Licht (UV-Durchlauftrockner, Beltron) und im Fall des Sol 3 im Ofen bei 200°C für 60 Minuten gehärtet. Beide Beschichtungen zeigten im Wesentlichen im untersuchten Wellenlängenbereich das gleiche Transmissionsverhalten.

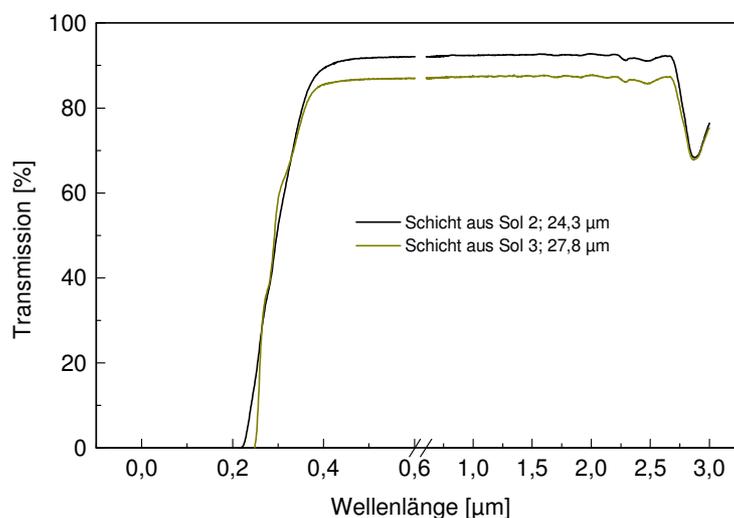


Abb. 50: Transmissionsverlauf der gehärteten Schichten

Es zeigt sich, dass prinzipiell die resultierenden Schichten nach der Polymerisation aus beiden Beschichtungssolen als Werkstoff für optische Anwendungen geeignet sind. Nachdem alle beschichtungsrelevanten Parameter bzgl. des Ink- Jet Sols geprüft sind, werden nun detaillierte Untersuchungen auf Einflüsse der Kräfte des Druckkopfes beim Drucken durchgeführt.

4.1.2 Beeinflussung der emittierten Tropfengröße

Um die Einflüsse, die über die Frequenz, Impulsbreite und –dauer, insgesamt also der angelegten Emissionsenergie an der Piezokeramik auf die Tropfen zu erfahren, werden im Folgenden mit dem Sol 3 (GPTS- Sol) nähere Untersuchungen durchgeführt.

4.1.2.1 Frequenz, Impulsdauer und Impulsspannung

Das Tropfenvolumen des emittierten Tröpfchens hängt natürlich in erster Linie von den Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität des geförderten Mediums ab. Neben diesen Parametern für das Medium ist der Kapillardurchmesser der Düse für die Dimension der Tropfen verantwortlich. Je größer der Düsendurchmesser gewählt wird, umso größer ist das Volumen des Tröpfchens. In dieser Arbeit wurde mit einem Kapillardurchmesser von 50 μm (Herstellerangabe) gearbeitet. Am Steuergerät werden die Spannung, die Impulsbreite und die Periode - das ist der zeitliche Abstand zwischen zwei Kontraktionen des Piezokristalls - eingestellt. Neben dem Dauerbetrieb sind als Betriebsarten die Auslösung eines Einzeltropfens oder eines Blocks von bis zu 999 Tropfen möglich.

Die Einzeltropfen oder Tropfenblöcke können alternativ mit einem Taster am Steuergerät oder extern über einen TTL-Impuls ausgelöst werden. Eine Stroboskopleuchtdiode, die mit derselben Frequenz wie der Pumpenkopf betrieben wird, dient als Hintergrundbeleuchtung für die Aufnahme von stehenden Videobildern zur Kontrolle der Tropfenabgabe. Die Zeit zwischen Auslösung der Pumpe und dem Aufblinken der Leuchtdiode kann variiert werden. Das ermöglicht die Beobachtung der Tropfen z.B. vom Austritt aus der Kapillare bis zu einer Entfernung von ungefähr zwanzig Tropfendurchmessern von der Kapillarspitze und die Erkennung von Tropfensatelliten. Die Triggerimpulse können darüber hinaus über einen BNC-Ausgang auf einem Oszilloskop sichtbar gemacht und damit die eingestellten Werte von Spannung und Impulsbreite ausgemessen werden. Die Periode zwischen zwei Tropfen kann an einer Anzeige am Steuergerät abgelesen werden.

Die angelegte Spannung an dem Piezoaktor steuert im wesentlichen den Volumenausstoß an der Kapillare. Um den Tropfen sichtbar und auswertbar zu machen wurde bei angelegter

Spannung mittels einer CCD Kamera, Videograbberkarte und einem Stroboskop ein stehendes Tropfenbild am Computer erzeugt und der Durchmesser des Tropfens vermessen. Es wurde der Mittelwert des horizontalen und vertikalen Durchmessers errechnet. Als Referenzmaßstab auf dem Videobild diente die Düsenöffnung von 50 μm .

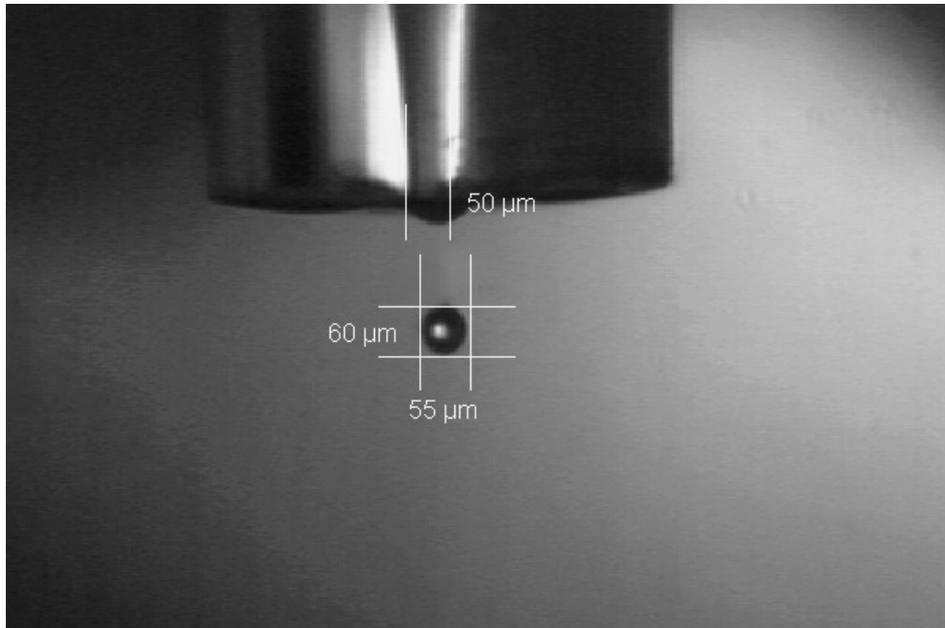


Abb. 51: Vermessung der Tropfengröße am Videobild

Über die mathematische Gleichung des Volumens einer Kugel (39) wurde das Volumen der Tröpfchen berechnet.

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (39)$$

mit d = Durchmesser [μm]; V = [μL]

Tab.18: Wertepaare für die Tröpfchengröße und das entsprechende Volumen

Spannung [V]	Durchmesser [μm]	Volumen [μL]
50	56	90
55	58	100
60	61	116
65	64	134
70	66	152
75	68	164
80	69	175
85	70	182

Trägt man die Werte gegeneinander auf (Abb. 52) wird die Abhängigkeit des Tropfenvolumens von der Höhe der angelegten Spannung am Piezoaktor sehr deutlich. Je höher die angelegte Spannung ist, umso größer wird das ausgestoßene Volumen an der Kapillare.

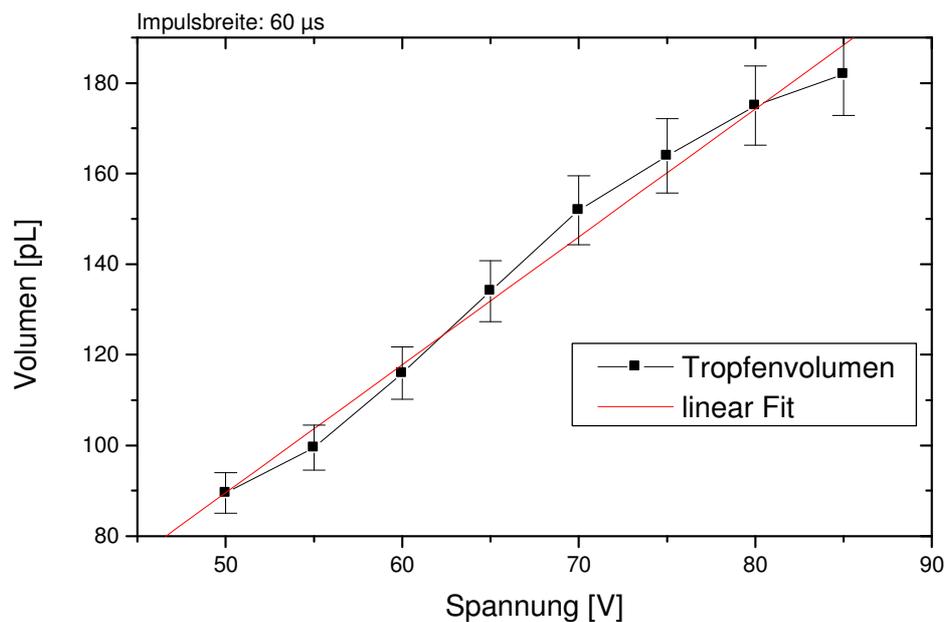


Abb. 52: Abhängigkeit des Tropfenvolumens von der angelegten Spannung

Die Impulsbreite hat keinen direkten Einfluss auf die Tröpfchengröße. Sie hat vielmehr einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Tropfen. Im nächsten Abschnitt 4.1.3 wird diese Einflussgröße näher erläutert. Die Impulsbreite muss immer zur jeweiligen Spannung einjustiert werden. Sind die drei Impulsparameter Spannung, Impulsbreite und Periode nicht richtig aufeinander abgestimmt, führt ein Druckimpuls unter Umständen zur Generierung nicht nur eines Tropfens, sondern auch zur Bildung von sogenannten Satelliten. Diese Tropfensatelliten beschreiben eine andere Flugbahn als die Haupttropfen. Eine genaue Dosierung von Lösungsmitteln oder Lösungen ist dann nicht möglich. Darüber hinaus entscheidet die Abstimmung der drei Parameter zur Ansteuerung des Piezoaktors über die Flugweite der Tropfen, die bis zu 20 mm betragen kann.

Mit Hilfe der Ansteuerungselektronik ist es möglich, über vorhandene Trimpotentiometer die Spannungsimpulse in der Höhe zwischen 5 V und 300 V und die Impulsbreite im Bereich von 3 µs bis 160 µs zu variieren. Die Periodendauer des Wiederholungstaktes kann von 442 µs bis 8820 µs variiert werden. Bei den Untersuchungen konnte somit ein stabiler Bereich der Einzeltropfenerzeugung gefunden werden, welcher für gewöhnlich im Bereich zwischen etwa 60 µs und 120 µs Impulsbreite lag.

Die Parameter zur Ansteuerung der Mikrodispenser müssen für jedes Sol und nach Absinken des Flüssigkeitsstands im Vorratsbehälter um ca. 1 cm oder nach dem Entlüften des Pumpensystems, z.B. nach Neubefüllung oder Blasenbildung im Teflonschlauch, neu

justiert werden, weil am Videobild, Satellitentropfen oder teilweise gar keine Tropfen zu erkennen waren.

Eine wichtige Voraussetzung für die Dosierung von Flüssigkeiten mit diesem piezoelektrischen Mikrodispenser ist die gasfreie Befüllung des Pumpensystems. Wenn Hohlräume in der Kapillare vorhanden sind, führt die Kontraktion des Piezo-Aktors nur zur Verkleinerung des Gasvolumens und nicht zur Abschnürung eines Tröpfchens am Kapillarende.

Zur Überprüfung des Einflusses der Tropfengröße auf die Dimensionen der gehärteten Linsen wurden Tropfen des Sol 3 (GPTS) mit einer mit Wasser eingestellten dynamischen Viskosität von $3,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ auf spülmaschinengereinigtem und oberflächenmodifiziertem Floatglas (Kapitel 3.2.5) bei verschiedenen Impulsbreiten von $40 \mu\text{s}$ bis $125 \mu\text{s}$ abgesetzt. Der resultierende Linsendurchmesser ist in Abhängigkeit von der Impulsbreite in Abb. 53 gezeigt. Die Spannung wurde bei dem Versuch auf 60 V eingestellt.

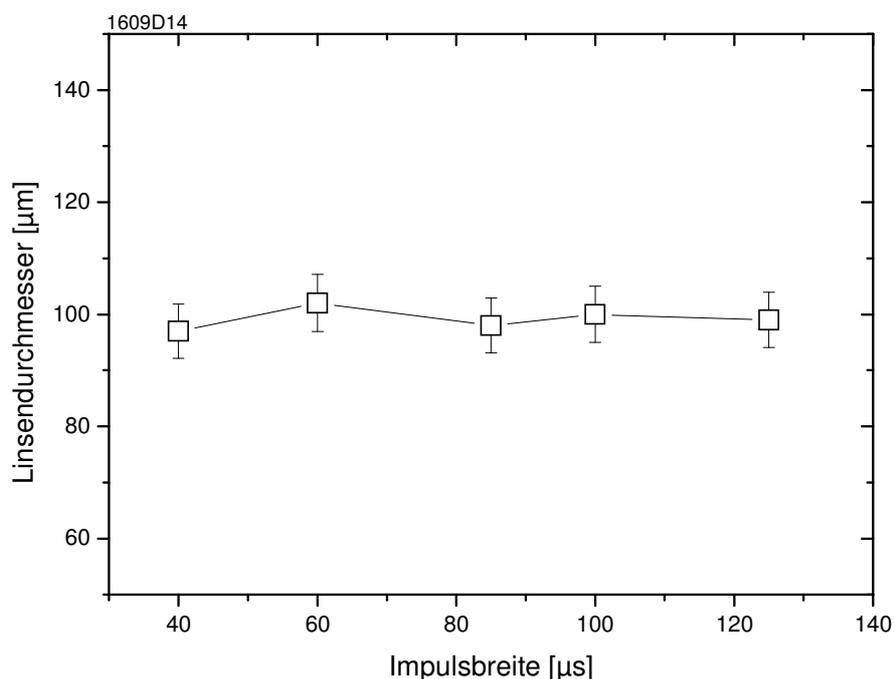


Abb. 53: Einfluss der Linsendurchmesser von der Impulsbreite

Man erkennt anhand des Graphen aus Abb. 53 keine generelle Abhängigkeit der resultierenden Linsendurchmesser von der gewählten Impulsbreite.

In Abb. 54 ist die emittierte Tropfengröße gegen den resultierenden Linsendurchmesser aufgetragen. Der Graph wurde mittels eines Computerprogrammes „Microcal Origin“ mathematisch ausgewertet. Er folgt einer Polynomfunktion 2. Grades (40).

$$Y = A + B_1X + B_2X^2 \quad (40)$$

Die Koeffizienten wurden durch Regression zu $A = 4398,4 \pm 592,9$, $B_1 = -156,92958 \pm 19,81151$ und $B_2 = 1,42224 \pm 0,1648$ bestimmt.

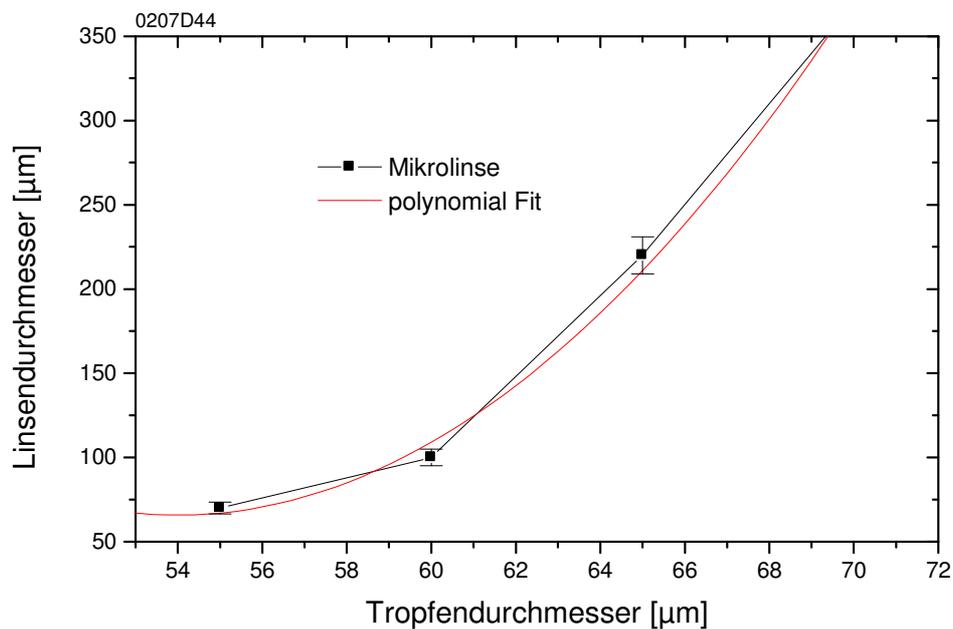


Abb. 54: Abhängigkeit vom Linsendurchmesser von der Tropfengröße

Die in Abb. 54 dargestellte Grafik resultiert aus einer Beschichtungsserie eines in der Spülmaschine gereinigten und oberflächenmodifiziertem Floatglassubstrates mit dem System Sol 3 (GPTS). Die Emission der Tropfen wurde bei einer Spannung von 60 V und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Mikrolinsen wurden nach der Positionierung anschließend bei 200°C im Umluftofen polymerisiert.

4.1.3 Geschwindigkeit des Tropfens

Es werden nacheinander zwei unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen dem Spannungsimpuls für den Tropfengenerator und dem Impuls für die Stroboskop-LED eingestellt, und jeweils ein Bild abgespeichert. Die Flugstrecke wird genauso wie in Abb. 51 bestimmt. Die Differenz der Position dividiert durch die Differenz der jeweiligen

Verzögerungszeiten ergibt die Geschwindigkeit des Tropfens. Diese Versuche wurden ebenfalls mit Sol 3 (GPTS) durchgeführt.

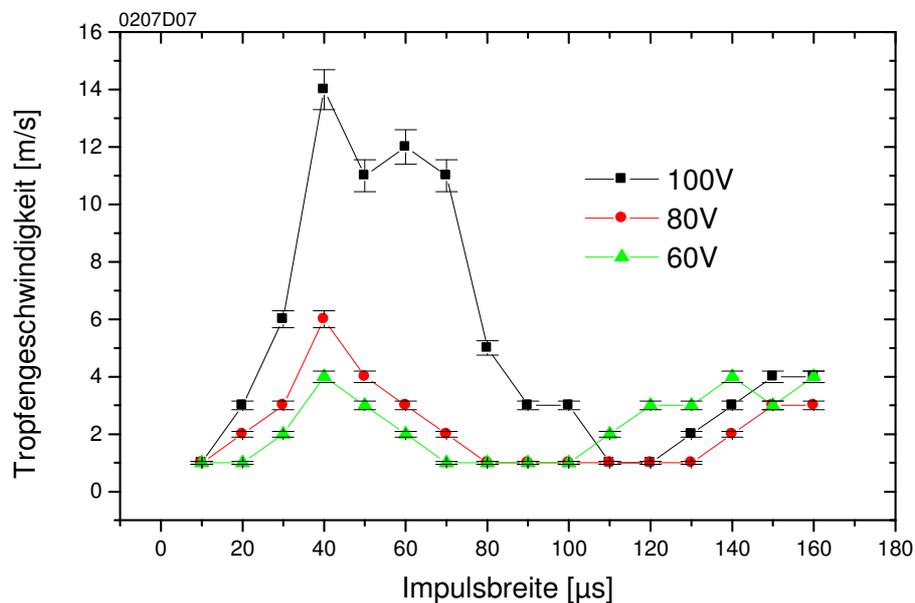


Abb. 55: Abhängigkeit der Tropfengeschwindigkeit von der Impulsbreite

Die Tropfengeschwindigkeiten liegen bei höherer Spannung, insbesondere bei 100 V bei sehr hohen Werten. Die höchste Geschwindigkeit von 14 m/s wirkte sich beim Drucken negativ auf das Verhalten der Tropfen aus. Es sind hierbei Satellitentropfen um die Mikrolinse zu erkennen, welche durch ein „Zerplatzen der Tropfen beim Auftreffen auf dem Substrat verursacht sein könnten. Hier soll darauf hingewiesen sein, dass auch Satellitentropfen beim Austritt aus der Kapillare die Ursache hierfür sein könnten. Nichtsdestotrotz sei auch hier darauf hingewiesen, dass auch eine festgelegte Parametermatrix, um bestimmte Tropfengrößen zu erreichen, nachjustiert werden musste. Die Abweichungen waren dabei zwar nur infinitesimal, aber es ließ das System doch sehr anfällig erscheinen.

Der stabilste Einzeltropfenbereich ist für eine Treiberspannung von 60 V am weitesten ausgedehnt, wobei die Anfangsgeschwindigkeiten mit Werten zwischen 1 und 4 m/s relativ gering sind, um für die weiteren Versuche ein „sanftes“ Absetzen auf den Substraten zu ermöglichen.

Exemplarisch sind in den beiden folgenden Abbildungen (Abb. 56 und Abb. 57) zwei Emissionszustände gezeigt, die von den Einstellungen des Generators sehr nahe

beieinander liegen. Die Spannung liegt jeweils gleich bei 60V, die Impulsbreite weicht nur etwa 10 μs voneinander ab.

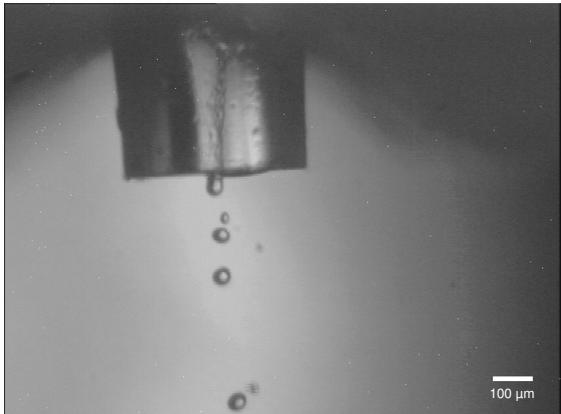


Abb. 56: Tropfenemission bei einer Impulsbreite von 100 μs

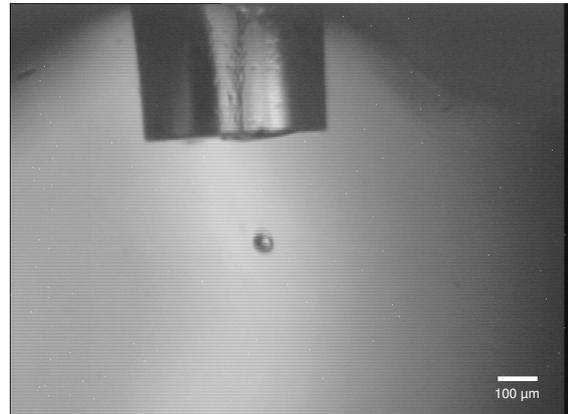


Abb. 57: Tropfenemission bei einer Impulsbreite von 90 μs

Man sieht, dass die Reproduktion definierter Emissionszustände extreme Schwierigkeiten bereitet. Definierte Einzeltropfen sind aber unabdingbar mit der Homogenität eines Linsenfeldes und der Geometrie der Mikrolinsen verknüpft. Es wird deshalb bei allen Versuchen darauf geachtet, dass die Tropfen, welche emittiert werden, nahezu einen konstanten Durchmesser von etwa 50 μm besitzen. Die Geschwindigkeit der Tropfenmission ist hierbei nachrangig. Ursachen für die Schwankungen in den Gleichmäßigkeiten der Emission könnten durch erhöhte Dampfdrücke der Sole während des Betriebes hervorgerufen werden. Die Kapillare im Druckkopf erwärmt sich wahrscheinlich während des Betriebes durch Reibungseffekte der kleinen Teilchen in den Solen. Zumindest ist eine Justage auch während eines Dauerbetriebes meist notwendig gewesen. Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der Arbeit sehr oft zwischen den verschiedenen Solen gewechselt wurde und ein Lufteinschluss in der Kapillare keine Seltenheit war.

Um so hergestellte Mikrolinsen miteinander vergleichen zu können, werden neben dem Durchmesser und der Höhe von Mikrolinsen, die Feststellung von Gütekriterien, wie Brennweite, numerische Apertur notwendig sein. Die spezifischen Parameter und Kriterien, werden im Folgenden eingeführt und erklärt.

4.1.4 Charakterisierung von Mikrolinsen

Betrachtet man eine refraktive Linse als Kugelkappe einer Kugel, so lassen sich damit die Linsenparameter, wie z.B. die Brennweite und Numerische Apertur aus den Linsengeometrien, wie Höhe und Durchmesser kalkulieren

4.1.4.1 Berechnung des Kugelradius

Im Folgenden werden diese Betrachtungen näher diskutiert. In Abb. 58 ist ein Schnitt durch eine Kugel mit dem entsprechenden Kugelkappensegment skizziert. Es werden als R , der Kugeldurchmesser und r , der Radius der Linse definiert.

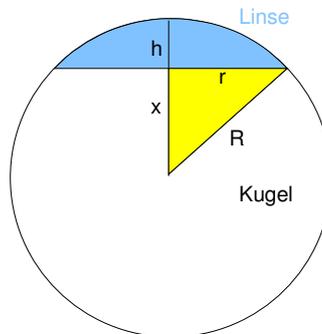


Abb. 58: Kugelsegment zur Berechnung von Linsenparametern

Nach dem Satz des Pythagoras ist in dem gelben ebenen rechtwinkligen Dreieck, die Summe der Flächeninhalte der Kathetenquadrate gleich dem Flächeninhalt des Hypotenusenquadrates. In einer Formel (41) ausgedrückt

$$R^2 = x^2 + r^2 \quad (41)$$

Der Kugelradius kann somit durch Ziehen der Quadratwurzel von Formel (41) durch Formel (42) gelöst werden.

$$R = \sqrt{x^2 + r^2} \quad (42)$$

Setzt man für x den Ausdruck $x = \frac{r^2 - h^2}{2h}$ ein, so kann man nur aus der Höhe und dem Radius der Linse, den Kugelradius R bestimmen.

Es folgt die Gleichung nach Vereinfachung über eine Binomische Formel:

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h} \quad (43)$$

4.1.4.2 Berechnung der Brennweite

Konstruiert man den Strahlengang durch eine Linse aus der Betrachtung der Brechung an einer Kugelfläche für achsennahe Strahlen, so gelangt man zu Abb. 59.

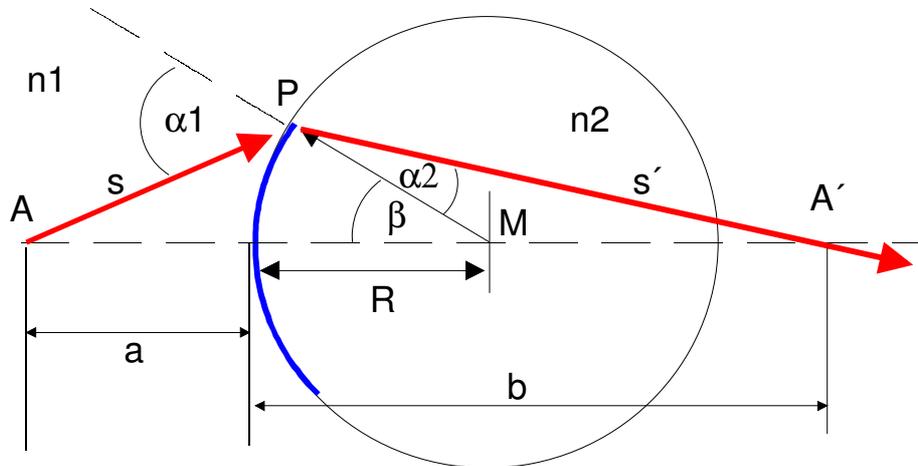


Abb. 59: Strahlengang einer Linse, betrachtet als Kugelfläche

Nach dem Snelliusschem Brechungsgesetz ist:

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (44)$$

Und nach dem Sinussatz ist:

$$\frac{(a+R)}{s} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta} \quad (45)$$

$$\frac{b-R}{s'} = \frac{\sin \alpha_2}{\sin \beta} \quad (46)$$

Daraus folgt:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{(a+R)}{s} \cdot \frac{s'}{(b-R)} \quad (47)$$

$$n_1 \frac{(a+R)}{s} = n_2 \frac{(b-R)}{s'} \quad (48)$$

Für achsennahe Strahlen gilt $a \approx s$; $b \approx s'$ und man erhält:

$$n_1 \cdot \frac{(a+R)}{a} = n_2 \cdot \frac{(b-R)}{b} \quad (49)$$

$$n_1 \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{a} \right) = n_2 \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{b} \right) \quad (50)$$

$$\frac{n_1}{a} + \frac{n_2}{b} = \frac{(n_2 - n_1)}{R} \quad (51)$$

Für Vakuum bzw. Luft kann man den Brechungsindex $n_1 = 1$ setzen und nachdem man für n_2 einfach n schreibt, ergibt sich:

$$\frac{1}{s} + \frac{n}{s'} = \frac{(n-1)}{R} \quad (52)$$

Je weiter der (Quell-)Punkt von der Kugelfläche wegrückt (d.h. je größer die Strecke s wird), umso dichter rückt der (Bild-)Punkt an die Kugelfläche heran, bzw. s' wird kleiner. Wenn der Gegenstandspunkt sehr weit entfernt liegt, wird $\frac{1}{s} = 0$.

Den Abstand des Bildpunktes s' , der sich für diesen Grenzfall ergibt, nennt man die Brennweite f' .

$$f' = \frac{R}{(n-1)} \quad (53)$$

Da sich der Strahlengang natürlich auch umkehren lässt, hat die Kugelfläche natürlich auch auf der anderen Seite eine Brennweite f . ($s' = \infty$ und $s = f$):

$$f = \frac{R}{(n-1)} \quad (54)$$

4.1.4.3 Berechnung der numerischen Apertur (F- Number)

Ein optisches Element, wie zum Beispiel ein Objektiv wird durch seine Vergrößerung, seine numerische Apertur, den optischen Arbeitsabstand und den rückwärtigen Abbildungsabstand charakterisiert. Mathematisch richtig wird der Öffnungswinkel durch eine Blende in der hinteren Brennebene des Objektivs bestimmt, bautechnisch ist aber die Fassung der ersten Linse limitierend. Dieses ist näherungsweise auch richtig wie im Rahmen der Fraunhofer-Beugung erläutert wird. Bemerkenswert dabei ist, dass das Objekt unter dem Mikroskop so klein ist, dass das meistens nur 1 mm entfernte Objektiv sich im Fernfeld befindet, da das Nahfeld sich nur über den Bereich einiger Wellenlängen erstreckt.

Anstelle der numerischen Apertur wird vor allem in der Fotografie häufig die Blendenzahl angegeben. Mitunter wird sie entsprechend dem englischen Sprachgebrauch auch F-Zahl genannt. Die Blendenzahl ist umso größer je kleiner die numerische Apertur ist (umgekehrt

proportional). Die numerische Apertur ist ein Maß für die Lichtempfindlichkeit der Linse und gegeben durch die folgende Formel (55):

$$F = NA = \sin \theta \cong n_m \frac{r}{f} \quad (55)$$

wobei n_m der Brechungsindex des umgebenden Mediums ist. Im Falle von Luft ist $n_m=1$.

Die Brennweite einer dicken Linse in Luft ist gegeben durch die Formel

$$\frac{1}{f} = (n-1) \left[\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n-1)d}{nR_1R_2} \right] \quad (56)$$

wobei n =Brechungsindex, r , R = Radien der Linse und d =Mittendicke der Linse sind.

Durch Einsetzen von (56) in (55) und Vereinfachen, erhält man die Formel zur Berechnung der F-Number nur aus der Geometrie der Linse und dem Brechungsindex des umgebenden Mediums.

$$F = \frac{1}{2z} \left\{ n(1-z^2) - \left[1 - (nz)^2 \right] \right\} \quad (57)$$

wobei $z = r/R$ mit r = Linsenradius und R der Kugelradius und n der Brechungsindex der Umgebung ist.

Die maximale Auflösung ist der minimale Abstand zwischen zwei unterscheidbaren Strukturen d_{\min} . Dieser ist proportional zur Wellenlänge des verwendeten Lichtes λ und ergibt sich mit Hilfe der numerischen Apertur wie folgt:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2F} \quad (58)$$

Die numerische Apertur ist umgekehrt proportional zum Auflösungsvermögen, d.h. die F-Zahl sollte so klein wie möglich sein, um ein gutes Auflösungsvermögen zu erhalten.

4.1.5 Modifizierte Substrate

Zur Herstellung von modifizierten Substratoberflächen werden auf Floatglas spezielle Niedrigenergieschichten als Primerschichten aufgetragen. Dazu kommen prinzipiell alkyl- oder auch perfluorierte Silanisierungen in Betracht. Es ist aus Arbeiten von R. Kasemann [115],[116] bekannt, dass Fluorsilane in Sol- Gel-Schichten zur Luftseite wandern und einen

Gradientenwerkstoff bilden. Kasemann stellte durch den Sol -Gel -Prozess anorganisch - organische Komposite her, bei denen Fluoralkylsilane in ein anorganisches Netzwerk copolymerisieren. Dabei wurde Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) vorhydrolysiert und mit Zirkontetrapropylat (ZTP) bzw. mit Zirkontetrapropylat/ Methacrylsäure versetzt. Zu diesem Vorkondensat gab man nun die Silankomponente mit einem Perfluoralkylrest (z.B. 1H,1H,2H,2H,-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS)). Man erhält ein Sol, das sich sehr gut zum Herstellen von Schichten eignet.

Das heißt, dass die perfluorierten Gruppen sich selbstorganisierend an der Oberfläche anreichern und dort eine Hydrophobierung verursachen. Es soll in weiteren Versuchen, überprüft werden, ob solche Schichten sehr dünn als Primerschichten einsetzbar sind, um die Geometrie von Mikrolinsen bzgl. Der Reproduzierbarkeit und Gleichmäßigkeit auf Glassubstraten positiv beeinflussen können.

Dazu werden folgende Sole hergestellt und mittels Tauchbeschichtung bei einer Ziehgeschwindigkeit von $v_{\text{zieh}}=2$ mm/s auf den hydrophilierten Floatglassubstraten aufgebracht.

Es werden folgende Ansätze mit unterschiedlichem Anteil an FTS auf die Glassubstrate aufgebracht.

Tab. 19: Zusammensetzung der Primerschichten

<i>Bezeichnung</i>	<i>P 1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>P4</i>
	<i>Menge [g]</i>	<i>Menge [g]</i>	<i>Menge [g]</i>	<i>Menge [g]</i>
FTS	0,50	0,50	0,25	0,00
HCl (0,1M)	0,10	0,10	0,10	0,10
Ethanol 99%	250,00	250,00	250,00	250,00
GPTS	0,00	2,00	0,00	2,00
MPTS	0,00	0,00	2,00	0,00

Die Primerschichten werden nun einer Beständigkeit gegen Wasser und Ethanol unterzogen. Schließlich bestehen die Drucktinten aus Ethanol bzw. Wasser und der Benetzungsgrad sollte sich während des Druckes nicht ändern.

4.1.5.1 Beständigkeit der Primerschichten

Da sich die Primerschichten während des Ink- Jet- Druckversuches nicht verändern dürfen und sich nur damit eine gute Reproduzierbarkeit über das Mikrolinsenfeld ergeben kann, werden hohe Anforderungen an die Primerschicht gestellt. Dazu werden die Beständigkeit gegen die beiden Lösemittel der Ink- Jet Tinten, nämlich Ethanol und Wasser geprüft.

In einem Schott-Becherglas der Größe 250 ml werden je eine beschichtete Floatglasscheibe der Probennummern 1-8 in Wasser und Ethanol für 24 Stunden ausgelagert. Der Kontaktwinkel gegen Wasser wird vor der Auslagerung und nach der Auslagerung am Goniometer gemessen.

Tab.20: Kontaktwinkel von Primerschichten vor und nach Auslagerung

	<i>Probe [N°]</i>	<i>initial</i>	<i>nach Auslagerung</i>
P1-H ₂ O	1	112	113
P1-EtOH	2	116	68
P2-H ₂ O	3	106	70
P2-EtOH	4	103	75
P3-H ₂ O	5	99	84
P3-EtOH	6	102	95
P4-H ₂ O	7	79	74
P4-EtOH	8	74	60

Die Werte der Kontaktwinkel sind in Abb. 60 als Balkendiagramm aufgetragen. Die Kontaktwinkel sind mit einem relativen Fehler von etwa 5 % zu werten, denn das Anlegen der Tangente bei der Messung kann sehr individuell geschehen. Messungen sollten hier von nur einer Person durchgeführt werden, um größere systematische Fehler auszuschließen.

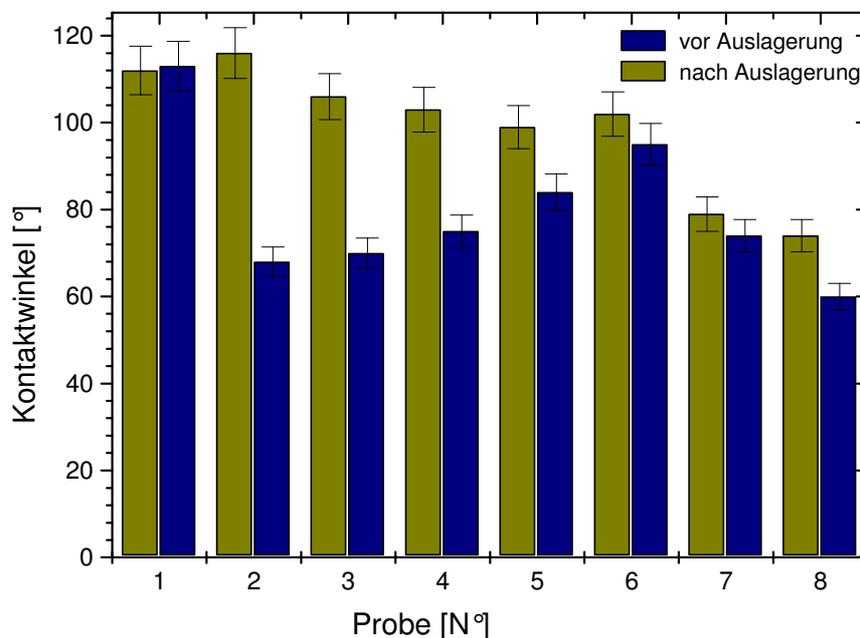


Abb. 60: Grafik der Kontaktwinkel der Primerschichten vor und nach Auslagerung

Es zeigt sich, dass die Primerschichten gut auf dem Substrat haften und wenig Abweichung vom Urzustand aufweisen, so dass mit diesen vier Rezepturen für modifizierte

Primerschichten mit ihren unterschiedlichen Oberflächenenergien, Druckversuche mit der Ink- Jet Anlage durchgeführt werden. Es wird dazu das Sol 2 und das Sol 3 verwendet.

Zur Überprüfung wird erneut der Fortschreitewinkel auf diesen modifizierten Substratoberflächen untersucht. Ein Überblick ist in Abb. 61 gegeben.

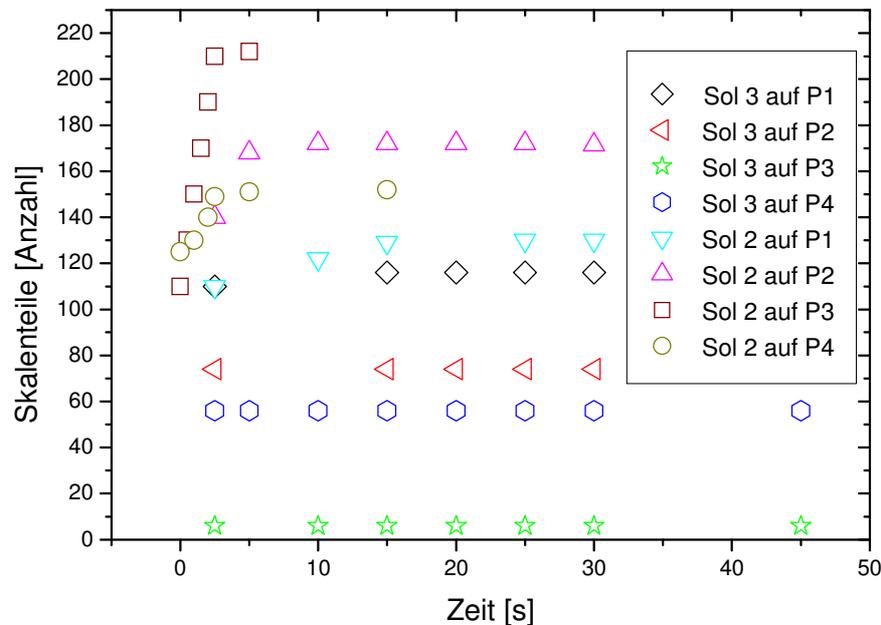


Abb. 61: dynamischer Fortschreitewinkel auf verschiedenen Primerschichten

Aus Abb. 61 wird deutlich, dass nur die Kombination aus Primerschicht und dem Sol 3 zum Erfolg führen wird. Eine Veränderung des Benetzungsverhaltens, wenn auch durch die Silanisierung etwas minimiert gegenüber der Floatglasoberfläche, wird zu Inhomogenitäten des Mikrolinsensfeldes führen. Es sei darauf hingewiesen, dass es nicht darauf ankommt, welche Primerschicht den höchsten Kontaktwinkel besitzt. Durch Variation der der Primerschicht sollte sich nun das Breiten/Höhenverhältnis der Mikrolinsen steuern lassen.

Eine Überprüfung durch Drucken von Sol 3 auf der Primerschicht P4 zeigt ein sehr homogenes Druckbild über das Linsensfeld und jede Einzellinse war in der Projektion auf das Glassubstrat absolut rund die Brennweite konnte exakt bestimmt werden. Exemplarisch ist in Abb. 64 eine Linse auf einer Primerschicht aus P4 dargestellt. Die optischen Linsenparameter werden in Kapitel 4.1.5.2 detailliert besprochen.

Die Versuche, welche einen Lotus Effekt auf dem Untergrund, vornehmlich Floatglas erzeugen, waren nicht geeignet, um darauf Mikrolinsen zu erzeugen. Ein Kontaktwinkel von annähernd 180° konnte in dieser Arbeit nicht realisiert werden. Auch wenn dieser erreicht

worden wäre, ist anzunehmen, dass die Flüssigkeitskügelchen nur sehr schwierig auf ihrer angedachten Position beharren würden. Sie würden sich vielmehr bei der geringsten Erschütterung oder Neigung des Substrates zu größeren Kügelchen zusammenschließen. Aus diesem Grund werden auch die Bestrebungen einen „echten“ Lotus-Effekt zu erzeugen, nicht weiterverfolgt.

Eine erhöhte Hydrophobie war jedoch zu erreichen. Ein sehr hoher Kontaktwinkel gegenüber den wasserbasierten Tinten von größer 135° wurde gemessen. Jedoch waren die hergestellten Strukturierungen sehr mikroporös, dass das Beschichtungssol beim Härtevorgang entweder in die strukturierte Schicht hinein migriert ist und dadurch nach dem Härten der Linsen, sich nur sehr schlechte Linsenformen und Reproduzierbarkeiten herstellen ließen. Ein solches Verhalten ist in Abb. 62 dargestellt. Andererseits waren die Primerschichten von den Kugelformen sehr gut, aber dafür auch sehr trübe, so dass diese Schichten für optische Anwendungen nicht zu verwenden waren. Auf die detaillierten Ergebnisse wird deshalb hier auch nicht näher eingegangen. Aufgrund des in der Presse viel gelobten und alles könnenden Effektes wegen und der Vollständigkeit wegen sollte dieses Themengebiet kurz erwähnt sein.

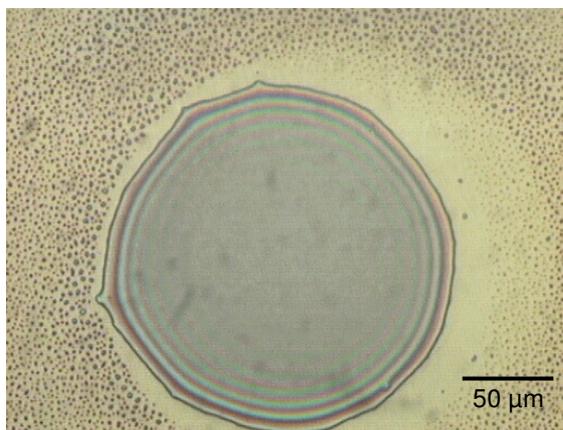


Abb. 62: GPTS-Linse auf ITO (AF 45)

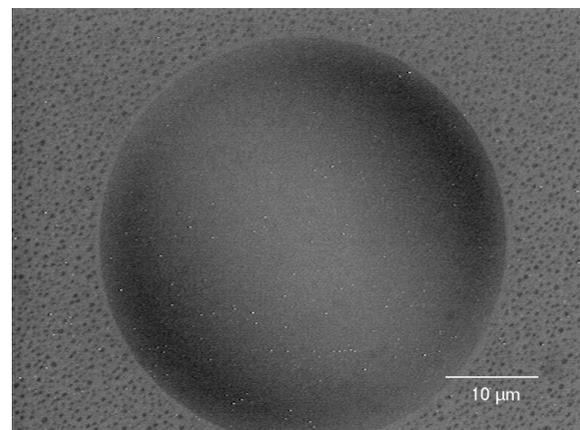


Abb. 63: Linse auf SiO₂-FTS-Struktur-schicht

4.1.5.2 Charakterisierung der optischen Parameter der Mikrolinsen

Auf die nur mäßige Homogenität der Geometrie von Mikrolinsen auf spülmaschinengereinigtem Floatglas wurde bereits in Kapitel 4.1.1.7 hingewiesen. Die Positionierung von Tropfen auf definierten und homogenen Primerschichten (P1-P4) wird in Beziehung zu den unbeschichteten Floatglasscheiben (P0) gesetzt. In der Tab. 21 sind die Linsenparameter der Mikrolinsen auf den vier verschiedenen Primerschichten aus Tab. 19 dokumentiert.

Tab. 21: Übersicht der vermessen Linsengeometrie

Primerschicht [Bez.]	Radius [μm]	Höhe [μm]	Durchmesser [μm]
P0	541	2,3	1082
P1	38	9,0	75
P2	49	7,7	98
P3	65	6,4	130
P4	88	5,9	176

Es zeigt sich eine auffallende Änderung der Geometrie in Bezug auf das Höhen-Breitenverhältnis der Mikrolinsen. So ist der Radius der Linsen bei gleicher Einstellung des Dosierkopfes deutlich schmaler geworden. Da das gleiche Volumen dosiert sein sollte, ist die Höhe der Linsen größer geworden. Die Werte aus Tab. 21 sind Mittelwerte über ein Linsenfeld von 100 Linsen. Die Homogenität der Linsen auf allen vier Primerschichten war visuell deutlich besser gegenüber den Linsen ohne Primerschicht.

Die Durchmesser wurden zu $37,5 \mu\text{m} \pm 0,5\mu\text{m}$ vermessen, somit lag der relative Fehler bei 2,6 %. Bei den anderen Mikrolinsenfeldern wurde die Homogenität abgeschätzt, weil der Rechneraufwand bei der Vermessung der 3D- Graphiken doch enorm ist. So wurden die Höhenprofile der restlichen Linsenfelder eingefärbt und die Fehler abgeschätzt. Diese lagen bei den Schichten P1 bis P4 ebenfalls im Bereich von unter 5 % rel. Fehler.

In Abb. 64 ist eine Linse auf einer Primerschicht P4 dargestellt. Man erkennt die Homogenität der Linse. Sie ist in der Projektion auf das Substrat kreisrund und folgt als Linse einer Kugelform. Die optischen Parameter werden in Kapitel 3.2.6.5 weiter analysiert.

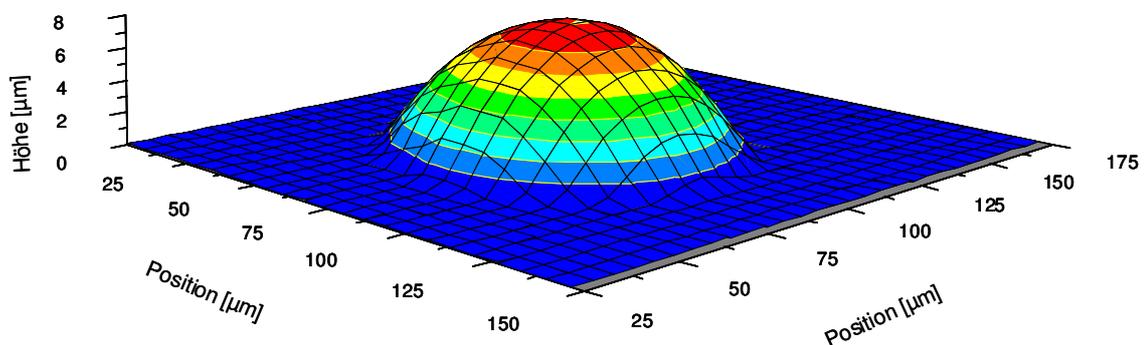


Abb. 64: Gedruckte Linse aus Sol 3 auf Primerschicht P4

Um eine Beziehung zu den gemessenen Kontaktwinkeln der Schichten und den resultierenden Linsendurchmessern zu erhalten, werden die Kontaktwinkel, welche ein Maß

für die Oberflächenenergien der Schichten sind, gegen die Werte der Kugelradien der Linsen aufgetragen.

In Tab. 22 sind zunächst die geometrischen Parameter der Linsen und die berechneten Kugelradien dargestellt.

Tab. 22: Kalkulierte Kugelradien der Mikrolinsen auf verschiedenen Primerschichten

Primer [Bez.]	Radius r [μm]	Höhe h [μm]	Durchmesser d [μm]	Kugelradius R [μm]
P0	541	2,3	1082	63627
P1	38	9,0	75	83
P2	49	7,7	98	160
P3	65	6,4	130	333
P4	88	5,9	176	656

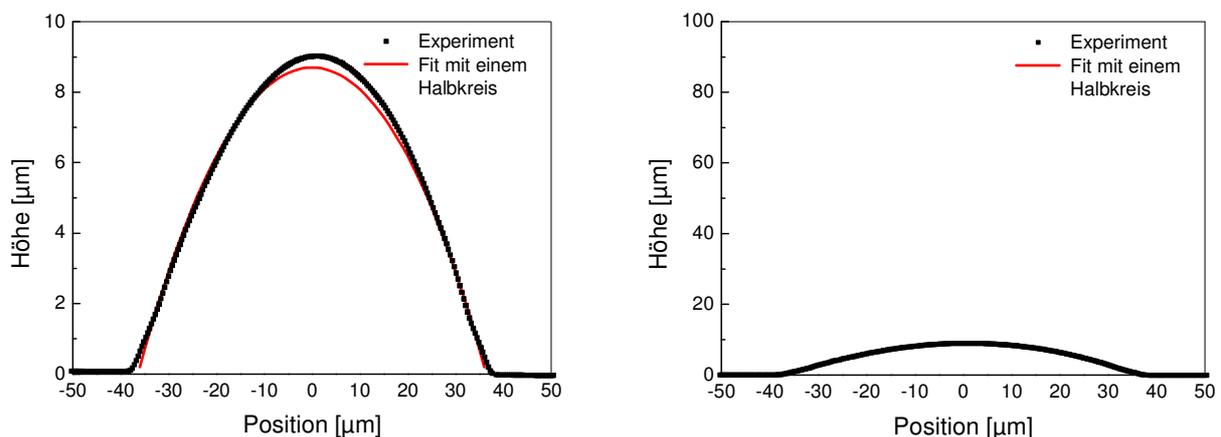


Abb. 65: Linsenschnitt durch das Zentrum einer Linse auf P1 und der berechnete Halbkreis für $R=82,6 \mu\text{m}$ (links: in y-Richtung gestreckt, rechts: x,y in gleicher Dimension)

Die Übereinstimmung von gemessenen Linsenparametern und den kalkulierten Werten ist deutlich zu erkennen. Die beiden Kurven liegen fast übereinander. Anders ausgedrückt folgt die Linsenform einer Kugelfunktion und folglich sollten die erhaltenen Linsen somit als optische refraktive Linsen nutzbar und zu verwenden sein.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die an dieser Stelle postulierten guten optischen Eigenschaften näher in den Kapiteln 4.1.5.4.1 und 4.1.5.4.2 mittels optischer Verfahren überprüft werden.

Trägt man die Werte der Kugelradien in einem Balkendiagramm auf, erhält man Abb. 66.:

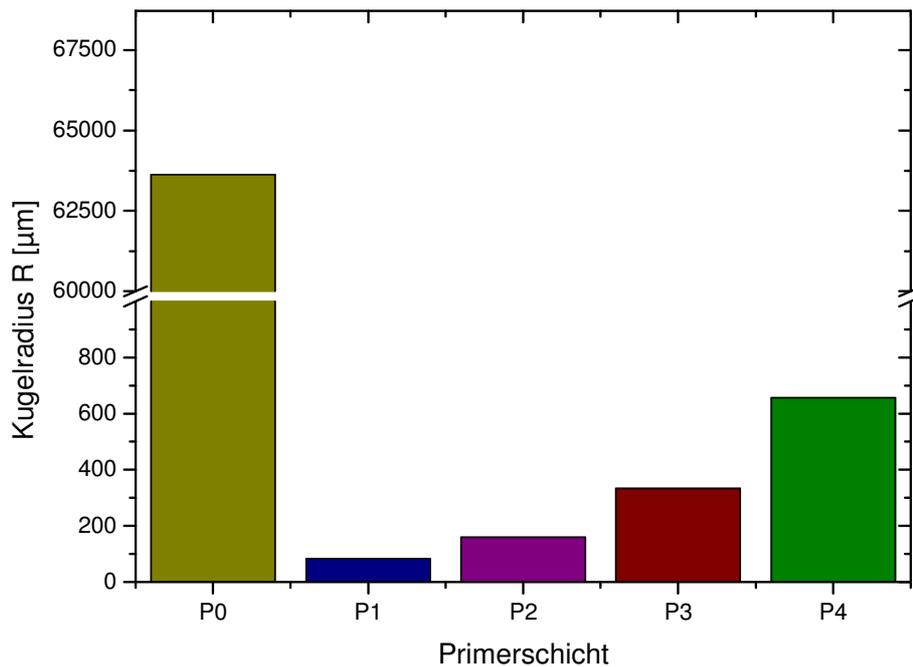


Abb. 66: Kugelradien der verschiedenen Primerschichten

Aus Abb. 66 wird deutlich, dass die Kugelradien der Mikrolinsen von Schicht P1, P2, P3 und P4 in dieser Reihenfolge stetig anwachsen. Der Kugelradius einer nicht geprimerten Schicht liegt dagegen mit über 63000 μm bereits in der Dimension von Millimetern, und damit um ein Vielfaches höher.

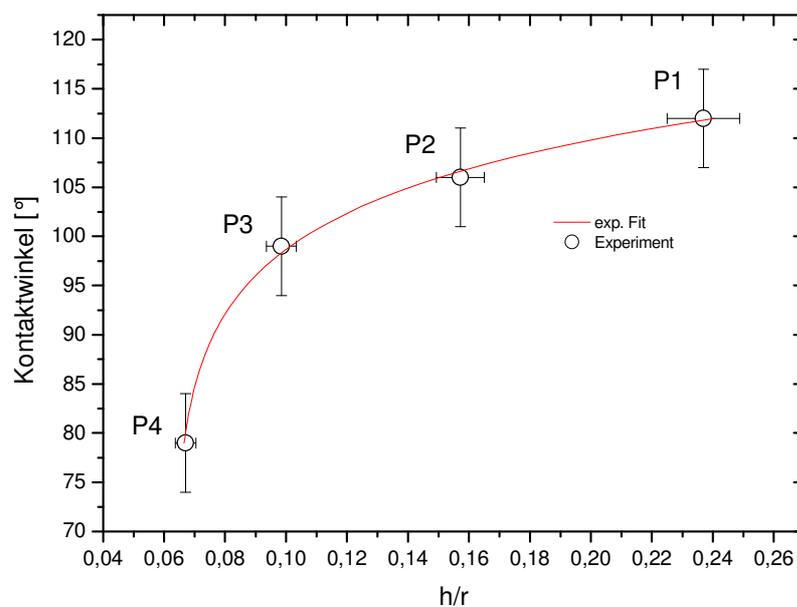


Abb. 67: Auftragung des Quotienten h/r gegen die gemessenen Kontaktwinkel der jeweiligen Primerschichten P1 bis P4 gegen Wasser

Vergleicht man die in 4.1.5 gemessenen Kontaktwinkel der vier verschiedenen Primerschichten gegen Wasser mit dem Verhältnis von Höhe/Radius der gedruckten Mikrolinsen so ist eine Abhängigkeit dieses Verhältnisses von dem Kontaktwinkel der jeweiligen Primerschicht gegen Wasser auffällig. Die Auftragung ist in Abb. 67 gegeben.

Analysiert man die Kurve mit einem wissenschaftlichen Computerprogramm (Microcal Origin), kann man folgende Gleichung (59) aufstellen, die die Kurve in Abb. 67 beschreibt.

$$y = A_1 \cdot e^{\left(\frac{x}{t1}\right)} + y_0 \quad (59)$$

Mit Hilfe der Abb. 67 lässt sich durch einfache Kontaktwinkelmessungen auf einem beliebigen Substrat die resultierende Linsengeometrie abschätzen.

Es resultiert durch weitere mathematische Analyse der Kurve aus Abb. 67 folgende Formel (60) zur Vorhersage der Linsengeometrie:

$$\frac{h}{r} = 3,6 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\frac{KW}{10}} + 0,05 \quad (60)$$

Wobei h/r der Quotient aus Höhe und Radius der Mikrolinse und KW der Kontaktwinkel gegen Wasser des Substrates bedeutet.

Aus obiger Auftragung kann man durch Einstellen der Oberflächenspannung der Primerschichten und durch Prüfung des Kontaktwinkels gegen Wasser dieser Primerschicht, die Linsengeometrie, insbesondere den Quotienten aus Höhe und Radius durch Berechnen vorhersagen oder umgekehrt, aus vorgegebenen Linsenparametern, die benötigte Oberflächennenergie der Primerschicht abschätzen. Dies wird in Kapitel 4.3 noch näher erläutert und verwendet.

Der Fehler ist allerdings sehr groß, weil der Fehler bei der Kontaktwinkelmessung bereits groß ist. Aufgrund von Fehlerfortpflanzung sollte diese Kalkulation nur zum Abschätzen der Radien/Höhen Verhältnisse genutzt werden. Die Formel (60) wurde für Sol3 hergeleitet und muss selbstverständlich für jede Beschichtungsrezeptur neu bestimmt werden.

4.1.5.3 Kalkulation der Brennweite und Numerischen Apertur

Mit Hilfe der in Kapitel 4.1.4.2 und 4.1.4.3 gegebenen Formeln werden die optischen Linsenparameter berechnet, um sie mit den Messungen in Kapitel 3.2.6.5 zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 23 tabellarisch zusammengestellt:

Tab. 23: Kalkulierte optische Parameter für Linsen aus Sol 3 auf verschiedenen Primerschichten

Primer [Bez.]	Kugelradius R [μm]	Brennweite f [μm]	NA
P0	63627	127255	0,00
P1	83	165	0,23
P2	160	320	0,15
P3	333	667	0,10
P4	656	1312	0,07

4.1.5.3.1 AFM: Bestimmung der Oberflächenrauigkeit

Die Mikrolinsenqualität wird neben der Oberflächengeometrie natürlich von ihrer Oberflächenrauigkeit bestimmt und beeinflusst. Die Oberflächenrauigkeit sollte demnach möglichst gering sein, um wenig Streuung an der Grenzfläche in ein anderes Medium zu verursachen. In der Regel wird das der Übergang von der Linse zu Luft sein. Nicht umsonst werden hochwertige Spiegel für Mikroskope aufwändig poliert. Um die Oberflächenrauigkeit zu bestimmen, wurden neben den Profilometerauswertungen auch AFM- Aufnahmen angefertigt, welche ebenfalls eine direkte Messmethode durch Abtasten der Oberfläche mit einer „Spitze“ darstellt.

Das Sol 2, welches UV- strahlengehärtet wird, zeigte bei den Auswertungen mittels AFM im Mittel eine sehr hohe Oberflächenrauigkeit, je nach betrachtetem Ausschnitt zwischen 100 und 350 nm.

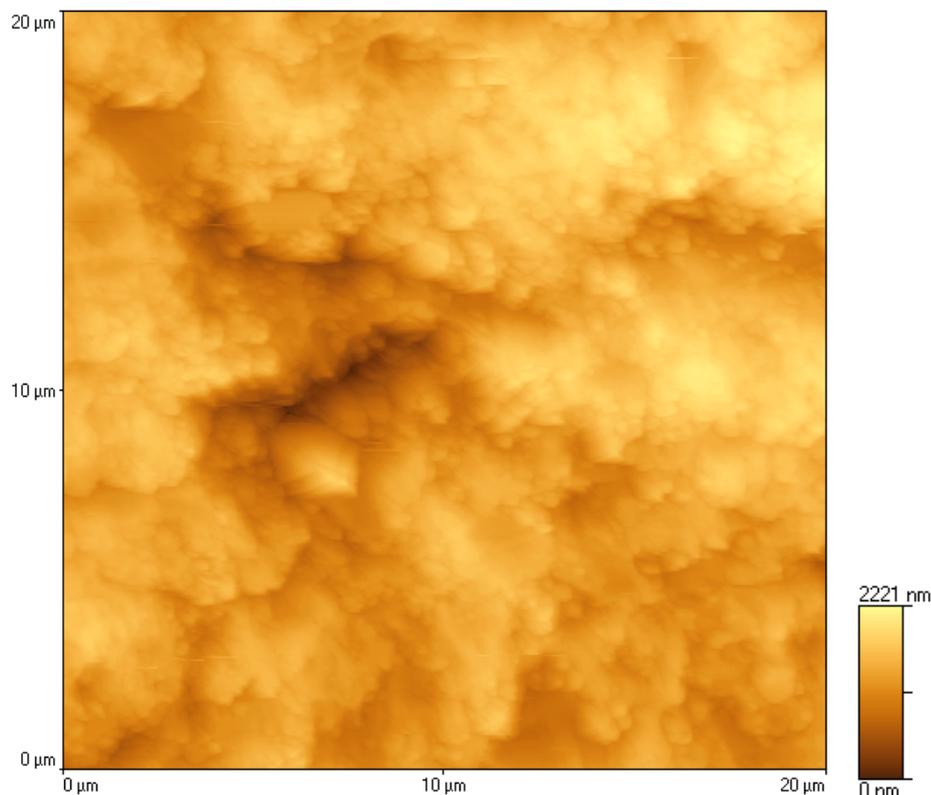


Abb. 68: AFM Aufnahme auf einer Linsen-kugelkappe aus Sol 2

Detektiert wurde im obigen Ausschnitt ein Oberflächenrauheitswert, ein R_a -Wert von 253 nm. Ein R_a -Wert von einigen hundert Nanometern ist deutlich hoch und war nicht zu erwarten. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Polymerisation durch Strahlenhärtung zu schnell verläuft und dadurch die Oberflächenhomogenität beeinflusst wird.

Ein Restwassergehalt in dem Bindemittel könnte eine fortschreitende Hydrolyse und Kondensationsreaktion zur Folge haben und damit Nachreaktionen hervorrufen, wodurch die Oberflächendefekte erklärbar wären. Um diese Vermutung zu überprüfen, bedürfte es weiterer Untersuchungen, welche nicht durchgeführt wurden. Auffallend war und würde die These bekräftigen, dass direkt nach der UV-Bestrahlung die Schichten aus Sol 2 gegen Wasserauslagerung nicht beständig waren, sondern erst nach dem Lagern für mehrere Tage unter Laborbedingungen, diesen Test bestanden hatten. Festzuhalten ist, dass eine Oberflächentopographie mit einem R_a -Wert von mehreren hundert Nanometern als optisches System nicht einsetzbar ist.

Nicht viel anders verhalten sich die Messwerte bei dem wasserbasierten Sol 3, welches thermisch ausgehärtet wurde. Eine Mikroskopaufnahme mittels AFM ist in Abb. 69 gezeigt.

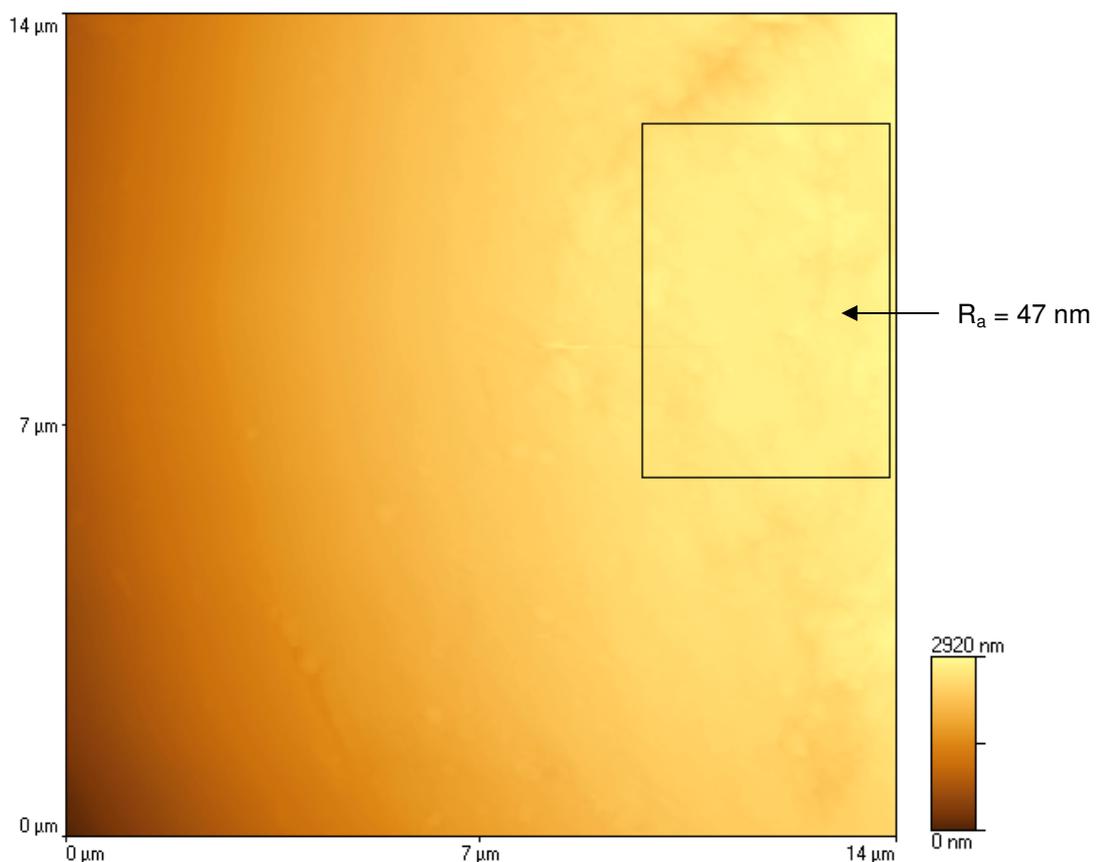


Abb. 69: AFM Aufnahme auf einer Linsen-kugelkappe aus Sol 3

Für Sol 3, welches thermisch ausgehärtet wurde, wurden R_a -Werte von mehr als 541 nm für den gesamten Messbereich ermittelt.

Bezieht man jedoch in die Betrachtung den Kugelradius ein, kann es durchaus zu solchen „scheinbaren“ Rauigkeiten kommen. Eine Rauigkeitsanalyse nur in einem kleinen Teilbereich ergibt eine mittlere Rauigkeit R_a von nur 47 nm.

Aber auch hier ist die Krümmung immer noch sehr deutlich, so dass die Rauigkeitswerte in noch kleineren Teilsegmenten noch geringer als 47 nm sein dürften.

Es ist folglich ein durch ein durch das Messverfahren bestimmter Fehler zu berücksichtigen. Es bedarf daher anderer Methoden als der Rasterkraftmikroskopie, die Qualität der Mikrolinsen zu bewerten. Ein R_a -Wert von wenigen Nanometern für sehr kleine Segmente ist anzunehmen und wird für optische Abbildungen im sichtbaren Wellenlängenbereich als ausreichend bewertet.

4.1.5.4 Bestimmung der Brennweite

4.1.5.4.1 *Optisches Mikroskop*

Die Brennweite der plano-convex Linsen, welche in den vorangegangenen Versuchen auf Primerschichten von P1 und P4 gedruckt wurden, wurde mit einem optischen Lichtmikroskop bestimmt. Dazu wurde das Mikrolinsenfeld in den Strahlengang des Lichtmikroskops geführt und die Brennweite des Lichtmikroskops in die Fokussierebene der Mikrolinsen gebracht. Der Weg zwischen der Oberfläche des Glassubstrates und der Brennpunktes des Linsenfeldes wurde über die Mikrometerschraube kalkuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 70 dargestellt.

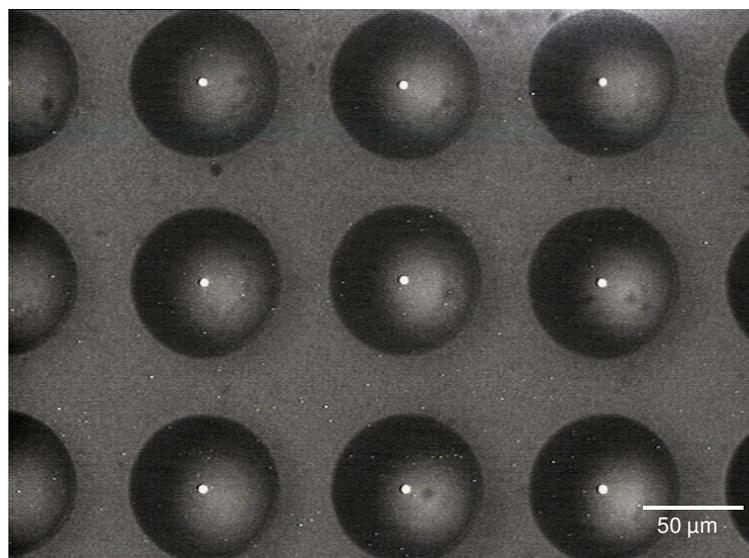


Abb. 70: Brennpunkte in der Fokussierebene für Primerschicht P4

Die Brennweite für die Linsen auf der Primerschicht P4 wurde zu 150 μm bestimmt. Dieser Wert korreliert sehr gut mit dem kalkulierten Wert für refraktive Linsen aus Abschnitt 4.1.5.3. Es ist außerdem sehr deutlich zu erkennen, dass alle im Bild erfassten Linsen die gleiche Brennweite besitzen. Es ist also auch durch optische Methodik zu zeigen, dass die Linsen innerhalb eines Feldes sehr homogen sind.

Die Brennweitenbestimmungen durch das Lichtmikroskop der weiteren Linsenfelder sind in Tab. 24 für die Versuche auf Primerschichten zusammengestellt.

Tab. 24: Brennweitenbestimmung durch die Lichtmikroskopie

Primerschicht [Bez.]	Radius [μm]	Höhe [μm]	Kugelradius [μm]	Brennweite[mm]
P0	541	2,3	63626	nicht bestimmt
P1	38	9,0	78	0,15
P2	49	7,7	156	0,29
P3	65	6,4	330	0,66
P4	88	5,9	653	1,35

Alle Werte korrelieren mit den kalkulierten Werten aus Tab. 23 in einem rel. Fehlerbereich von maximal 5%. Da die Auswertung mittels Lichtmikroskop doch noch sehr ungenau ist, wurde die Mikrolinse im Laserstahl über ein Interferometer vermessen. Die Messmethode wird in der Optik gerne benutzt, weil sie als sehr genau gilt.

4.1.5.4.2 Mach-Zehnder-Laseranalyse

Um die optische Qualität der Mikrolinsen zu bestimmen, wurde mittels eines Lasers und eines Beamexpanders mit Hilfe eines Spiricon- Laserbeam Analysators die Fokussierebene gemessen.

Dazu wurde ein Mikrolinsenfeld in den Strahlengang des Laserlichtes gebracht.

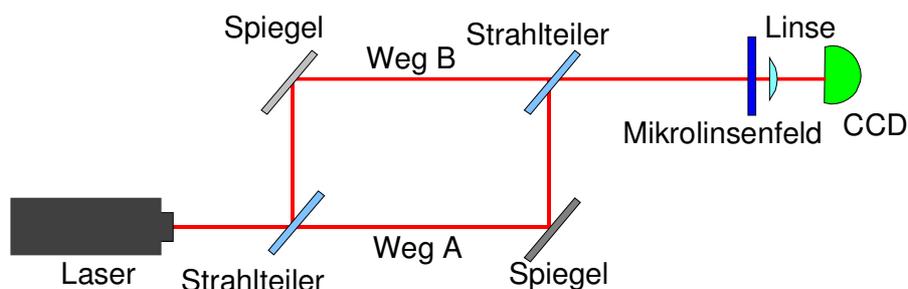


Abb. 71: Versuchsaufbau zur Messung des Beugungsbildes

Die obige Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Mach-Zehnder-Interferometers. Als Lichtquelle wird ein He-Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) verwendet, da dieser intensives und vor allem kohärentes Licht liefert, was sich besonders gut für Interferenzexperimente eignet. Das Laserlicht fällt auf den ersten Strahlteiler (einen halbdurchlässigen Spiegel) und wird von diesem in zwei Anteile aufgespalten, die entlang verschiedener Wege laufen (Weg A und Weg B). Je nach Länge der durchlaufenen Wege tritt zwischen beiden Lichtwellen ein Gangunterschied auf. Beide Teilwellen werden durch Spiegel um 90° umgelenkt. Ein weiterer Strahlteiler überlagert die beiden Lichtwellen wieder, so dass sie interferieren. Auf einem Schirm oder über eine CCD Kamera kann dann das Interferenzmuster aufgenommen werden. Um die abbildenden Eigenschaften der Mikrolinsen zu überprüfen wird in Kombination wie in Abb. 72 schematisch dargestellt mit einer Sammellinse eine optische Vergrößerung erzielt und dieses mit einer CCD Kamera betrachtet.

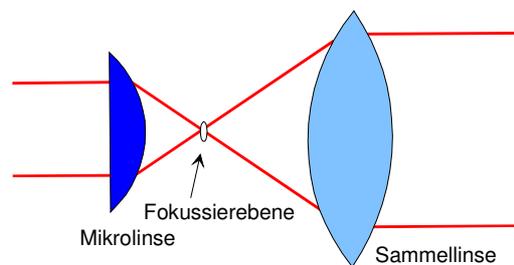


Abb. 72: Kombination Mikrolinse mit einer Sammellinse

Das Abbild wird in einem Spiricon- Detektor aufgenommen und mit Hilfe der Spiricon Laser Beam Analyzer-Software (Spiricon V1.00, 1990) aus den gewonnenen Daten ein Intensitätsprofil abgebildet. Das abgebildete Intensitätsprofil ist in Abb. 72 dargestellt.

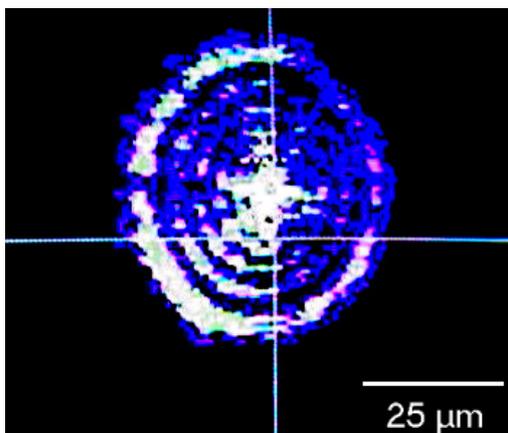


Abb. 73: Interferenzbild in der Nähe der Fokussierebene einer Mikrolinse (vom Bildschirm abfotografiert).

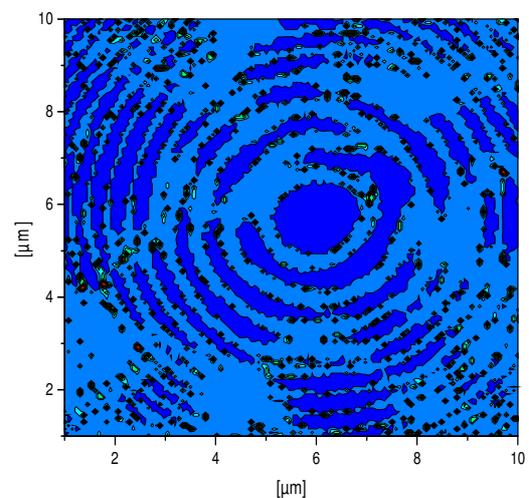


Abb. 74: Interferenzbild in der Nähe der Fokussierebene einer Mikrolinse (digital ausgelesen)

Abb. 73 und Abb. 74 zeigen eine regelmäßige Struktur, woraus man auf sehr gute abbildende Eigenschaften der Mikrolinse schließen kann. Es zeigt sich, dass sowohl die Oberfläche der Linse als auch die Geometrie sehr nah an eine Kugelform angeglichen sein müssen, ansonsten würde man durch Interferometrie keine solche gute Ergebnisse erzielen können.

Mittels des Interferometers wird ein Beugungsexperiment durchgeführt. Das Bild eines Lichtpunkts, das von einer kreisförmigen Linse abgebildet wird, ist nicht etwa wieder ein Lichtpunkt, sondern ein Beugungsscheibchen, umgeben von konzentrischen Beugungsringen. Dieses Phänomen wird nicht durch Abbildungsfehler, sondern durch die Beugung des Lichts am Rand der Linse hervorgerufen. Die Größe des Beugungsscheibchens ist umgekehrt proportional zum Linsendurchmesser. Geht man davon aus, dass die aus z-Richtung einfallende ebene Welle mit der Wellenlänge λ , der Kreisfrequenz ω und der Amplitude A_0 der Form

$$A(z, t) = A_0 e^{i(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda})} \quad (61)$$

nur in einer Dimension begrenzt wird, d.h. die Länge des Parallelspalts sei groß gegen die Breite b , reicht die Betrachtung des Problems im zweidimensionalen Raum aus. Nach der Beugung am Spalt berechnet sich die Amplitude B in Richtung ϕ durch Summation aller Strahlbündel, die von sämtlichen Orten in der Öffnung in Richtung ϕ abgegeben wurden. Hierbei ist zu beachten, dass die eintreffenden Strahlen, auf Grund des Gangunterschiedes, eine Phasendifferenz δ haben. Diese berechnet sich bei zwei infinitesimal kleinen Strahlbündel mit dem Abstand x und dem Gangunterschied σ durch

$$\delta = 2 \frac{\pi \sigma}{\lambda} = \frac{2\pi x \sin \phi}{\lambda} \quad (62)$$

Die Summation infinitesimaler Strahlbündel wird zu einer Integration über die gesamte Spaltbreite b . Somit erhält man für die Amplitude B in Richtung ϕ :

$$B(z, t, \phi) = A_0 \int_0^b e^{i(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \sin \phi + \delta)} dx \quad (63)$$

Nach Auflösen des Integrals und Anwendung der Euler'schen Formel

$$\sin \alpha = \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) \quad (64)$$

ergibt sich dann

$$B(z, t, \phi) = A_0 e^{i(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z)} e^{i \frac{\pi b \sin \phi}{\lambda}} \frac{\lambda}{\pi \sin \phi} \sin\left(\frac{\pi b \sin \phi}{\lambda}\right) \quad (65)$$

Von Interesse sind jedoch nur die beiden letzten Faktoren, da die beiden Exponentialfunktionen lediglich Phasenfunktionen sind. Die erste beschreibt die Orts- und Zeitabhängigkeit der Amplitude in Ausbreitungsrichtung und die zweite einen richtungsabhängigen Phasenfaktor. Beide haben keinerlei Einfluss auf die Intensitätsmessung. B lässt sich also auch schreiben als

$$B(\phi) = A_0 \frac{\lambda}{\pi \sin \phi} \sin\left(\frac{\pi b \sin \phi}{\lambda}\right) \quad (66)$$

Somit ist $B(\phi)$ symmetrisch zur y -Achse mit Nullstellen bei $\sin \phi_n = \pm n\lambda/b$ (mit $n = 1, 2, \dots$). Die Funktion hat unendlich viele Nullstellen, da die Messung der Amplitude jedoch nicht möglich ist, misst man die zeitlich gemittelte Intensität $I(\phi)$, die proportional zum Amplitudenquadrat ist:

$$I(\phi) \propto B(\phi)^2 = A_0^2 b^2 \left(\frac{\lambda}{\pi b \sin \phi}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi b \sin \phi}{\lambda}\right) \quad (67)$$

Eine Simulation für die konstante Wellenlänge 632 nm und für Spaltbreiten von 100, 200 und 300 μm ergibt folgende Graphik.

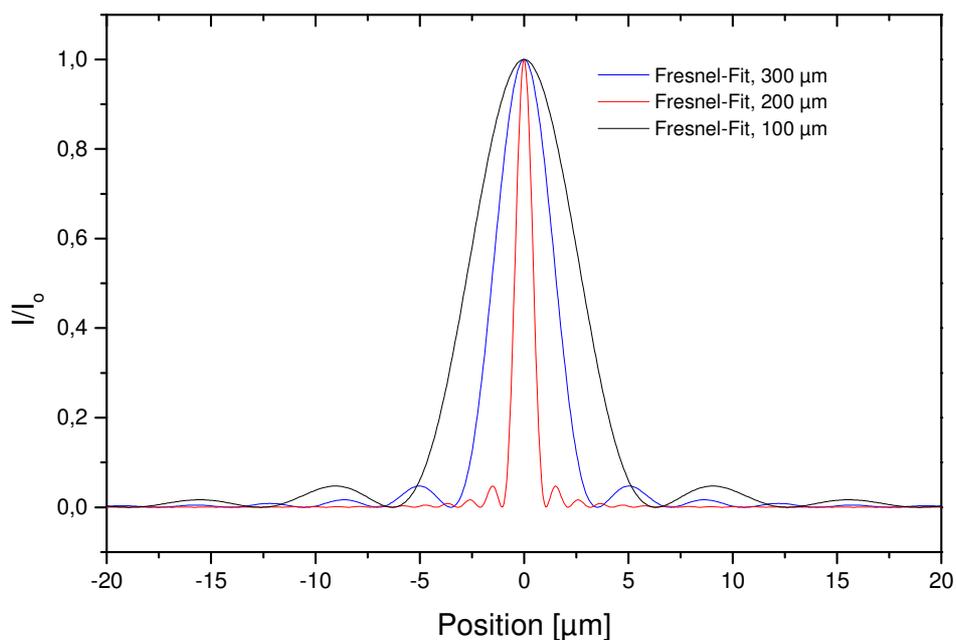


Abb. 75: Kalkulierte Beugungsfiguren für einen Spalt von 100, 200 und 300 μm

Eine praktische Methode im Brennpunkt die Intensität zu untersuchen, ist die „knife-edge-Methode“ nach Foucault, die in Kapitel 3.2.6.5 detailliert beschrieben wurde.

Die Messmethode liefert das Intensitätsprofil im Brennpunkt der Linse und ist in Abb. 76 dargestellt. Zum Vergleich ist in der Abbildung die gemessenen Werte mit den nach Gleichung (67) simulierten bzw. berechneten Werten dargestellt.

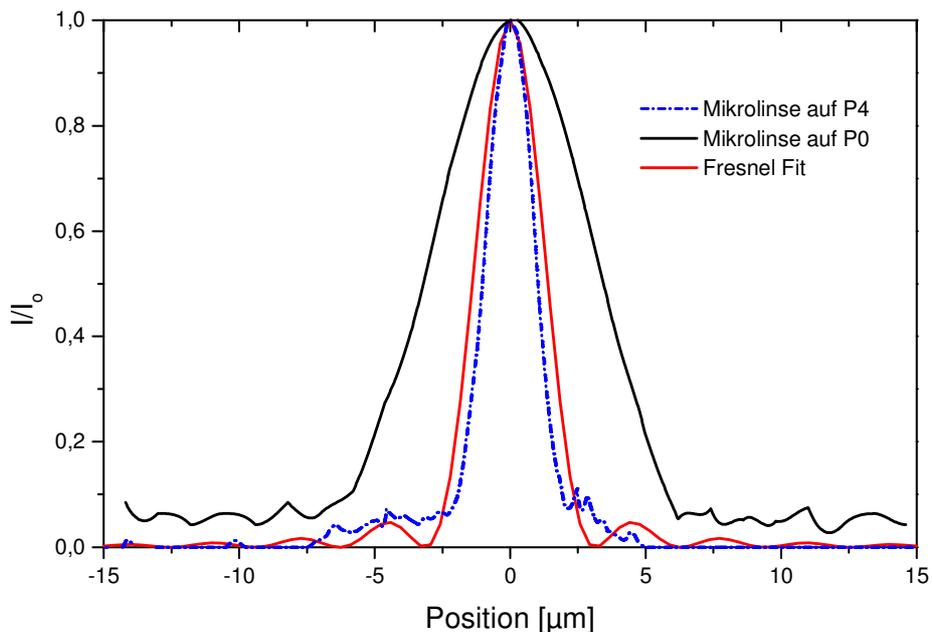


Abb. 76: Intensitätsprofil im Fokus nach Foucault

Es ist eine gute Übereinstimmung der Intensitätsprofile der Mikrolinse mit den berechneten Kurvenverläufen zu erkennen. Die Halbwertsbreite liegt im Fall für eine Linse auf Primerschicht P3 gedrucktem Glas mit Sol 2 bei 1,8 μm und liegt im Falle einer Linse auf einem mit Primerschicht P4 modifiziertem Glassubstrat bei 6,2 μm . Das Interferogramm zeigt eine regelmäßige Struktur, wodurch man auf sehr gute abbildende Eigenschaften mit geringem Astigmatismus der Mikrolinsen schließen kann.

4.1.5.5 Farbige Mikrolinsen

Eine mögliche Anwendung von Mikrolinsenfeldern ist die Bilddarstellung, wobei es notwendig sein könnte, Mikrolinsen auch einzeln anzusteuern. Das heißt, durch Einkuppeln von monochromatischem Licht in die Mikrolinse, Bildpunkte in RGB- Farben darstellen zu können. Es wird deshalb die Einfärbbarkeit von gedruckten Mikrolinsen mit organischen Farben überprüft.

4.1.5.5.1 RGB-Mikrolinsen

Die prinzipielle Machbarkeit auch farbige Mikrolinsen herzustellen, wie rot, gelb und blau (RGB), wurde im Folgenden näher untersucht. Dazu wurden Farbstoffe ausgewählt, welche in den Bereichen rot, gelb und blau starke Absorptionen zeigen. Hierzu wurden die Farbstoffe disperse red 13, HABA und acid blue 29 ausgewählt.

Die entsprechenden Strukturformeln sind im Folgenden dargestellt. Es wurden OH-terminierte Farbstoffe ausgewählt, damit sich der Farbstoff leicht in dem Sol löst und damit nach dem Härten eine homogene Farbe erreicht wird.

Die chemische Struktur der verwendeten Farbstoffeinheiten ist in Abb. 77 bis Abb. 79 dargestellt:

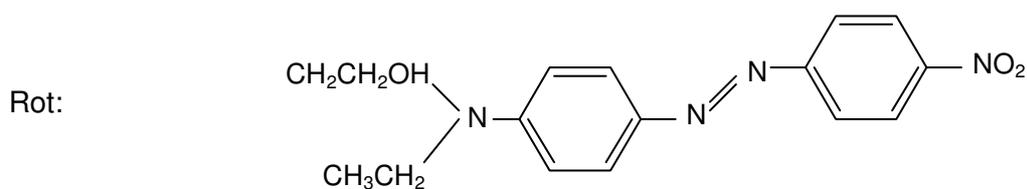


Abb. 77: Chromophore Einheit in disperse red 13



Abb. 78: Chromophore Einheit in 4-Hydroxyazobenzen-2-carboxylsäure (HABA)

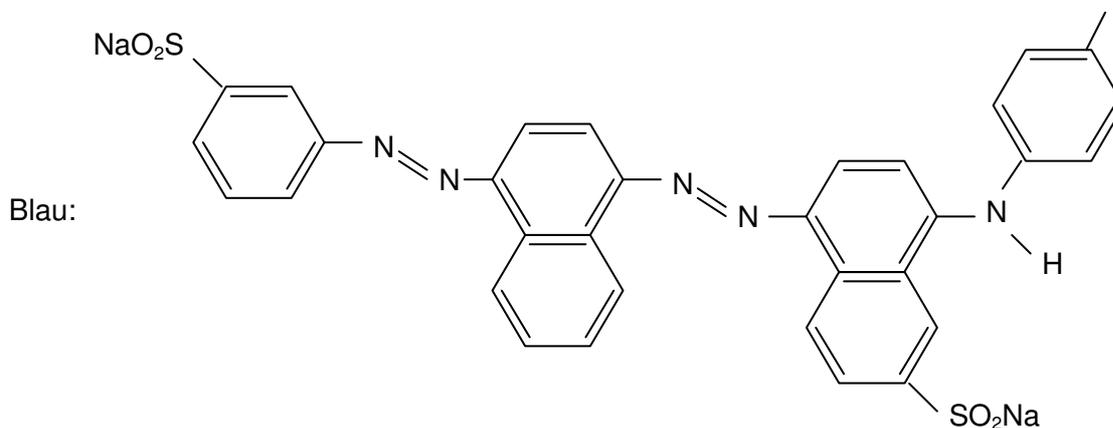


Abb. 79: Chromophore Einheit in acid blue 29

Die Überprüfung der Farbgebung wurde an einem Cary Varian 5E durch Transmissionsmessungen überprüft. Rechnerisch wurde die optische Dichte durch die Gleichung (69) kalkuliert und diese gegen die Wellenlänge aufgetragen:

$$T + A + R = 100 \quad (68)$$

$$OD = -\log T \quad (69)$$

Mit T= Transmission; A= Absorption und R= Reflexion, OD = optische Dichte

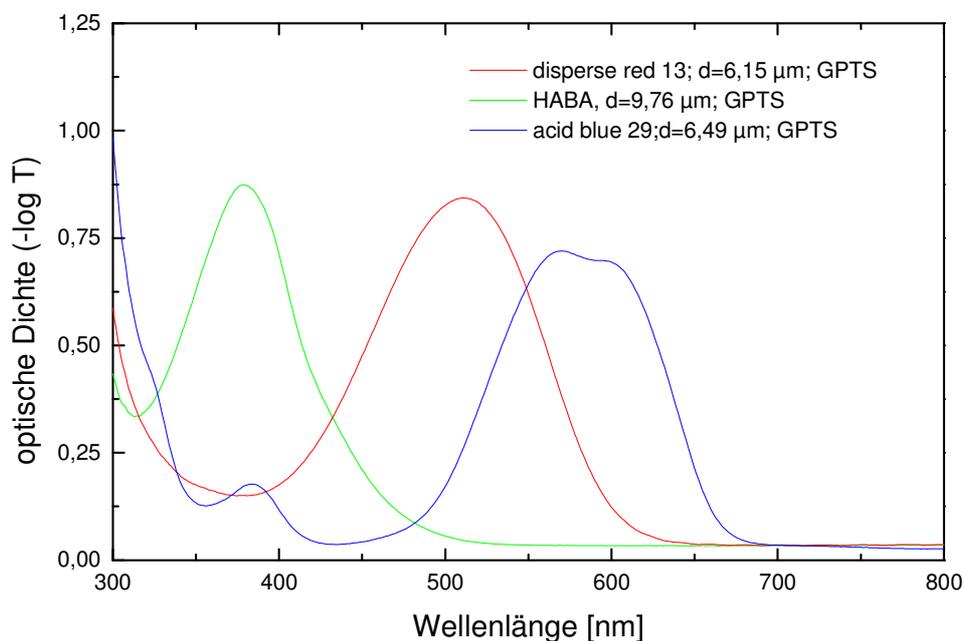


Abb. 80: Optische Dichte von RGB-Schichten

Die Schichten wurden mittels Schleuderbeschichtung aufgetragen, bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 U/min. Danach wurden die Schichten bei 200 °C für zwei Stunden gehärtet und anschließend vermessen.

Die Schichtdicke der Beschichtungen wurde zu 6,15 μm im Falle der roten Schicht, 9,76 μm für die grüne und 6,49 μm für die blaue Schicht bestimmt.

Die Sole wurden auf der Ink- Jet Anlage gedruckt und die Topographie mittels Profilometer vermessen. Die Profilometerkurven liegen bezüglich Höhe und Breite in den Bereichen der Linsengeometrien ohne Farbstoffzugabe. Das heißt, dass der Farbstoffzusatz kaum Einfluss

auf die Benetzungskräfte ausübt und die Farbe optional beigemischt werden kann, falls man farbige Linsen herstellen möchte.

4.1.5.5.2 Fluoreszierende-Mikrolinsen

Als Erweiterung der farbgebenden Mikrolinsen wurden auch fluoreszierende Mikrolinsen hergestellt. Prinzipielle Anwendungen liegen in der Biologie, der Herstellung von DNA-Chips oder in der Sicherheitstechnik, wobei die Einsatzfelder in der Detektion von Sicherheitsmerkmalen wie z.B. Fluoreszenzmarkern liegen. Ein sehr interessantes Anwendungsfeld liegt in weißen Leuchtdioden (LED). Und zwar wandelt dort ein Fluoreszenzfarbstoff das blaue Licht, das ein Halbleiterkristall erzeugt, in weißes Licht um. Bei der Fokussierung von LED-Licht, könnte man im selben Schritt die blauen kalten Farbtöne in wärmere Töne verschieben.

Die Absorption, die Aufnahme von elektromagnetischer Strahlung ist die Grundbedingung für das Auftreten von Fluoreszenz. Elektronen in Molekülen besitzen aber nur bestimmte erlaubte Energiewerte. Dieses wird im Jablonski- Diagramm [117] dargestellt.

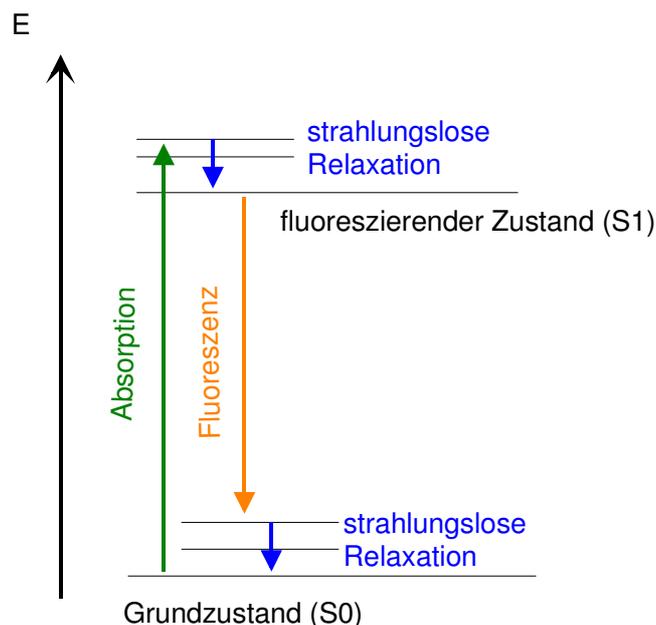


Abb. 81: Jablonski- Diagramm [117]

Absorbiert ein Molekül elektromagnetische Strahlung wird dieses von einem energetisch niedrigen auf ein energetisch höher liegendes Niveau angehoben. Durch Stöße mit anderen Molekülen wird die Energie des Moleküls wieder erniedrigt. Die Energie dieses Zustandes gibt das Molekül durch Abgabe von Licht ab, welches dann eine etwas niedrigere Energie besitzt. Dieses Licht nennt man Fluoreszenzlicht. Das Molekül befindet sich dann wieder im

energetisch niedrig liegenden Niveau. Die Fluoreszenz liegt meist im sichtbaren oder im UV-Wellenlängenbereich.

Als Absorbierendes Molekül, das Fluorophor, wurde Rhodamin 6G (Rh 6G) – ein sehr photostabiler Laserfarbstoff – gewählt. Er bildet aufgrund seiner Esterifizierung (Abb. 82) keine unterschiedlichen molekularen Formen aus [118].

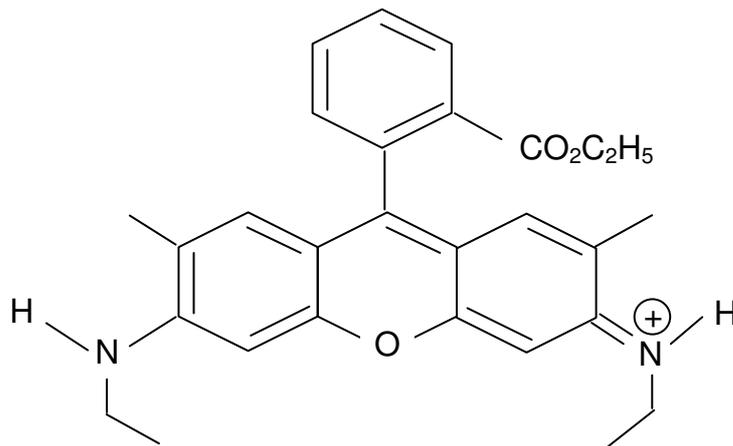


Abb. 82: Struktur des Rhodamin 6G

Der Farbstoff wurde in 0,1 M HCl in Ethanol vorgelöst und in das Sol 2 (MPTS) entsprechend 1 Gew.-% eingerührt. Danach wurde mit einem Spritzenfilter der Größe 15 µm abfiltriert. Um die Fluoreszenz in der umgebenden Matrix zu überprüfen, wurde eine Schicht aus Sol 3-1 durch Tauchbeschichtung angefertigt. Um die Anregungsfrequenz der Fluorophors bzw. die entsprechende Anregungswellenlänge zu bestimmen, wurde zunächst ein Absorptionsspektrum der Schicht im UV-VIS- Spektrometer aufgenommen. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ von Rhodamin 6G ließe sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot d} \quad (70)$$

bestimmen, wenn man die Dicke der Schicht berücksichtigt. Die Dicke der vermessenen Schicht wurde mit einem Profilometerscan zu 3,2 µm bestimmt.

Die bestimmten Absorptionsmaxima der Anregungswellenlänge liegen bei 350 nm bis 40 nm und bei 500 nm bis 600 nm. Aufgrund von Überlagerungseffekten der Emissionswellenlänge bei 570 nm und der Absorptionswellenlänge von 530 nm, wird zur Anregung die Wellenlänge 356 nm gewählt. Das Fluoreszenzspektrum wurde dann mit einem Fluoreszenzspektrometer F3010 von Hitachi, bei einer Anregungswellenlänge von 356 nm

(Filter GG435) detektiert. Die Kurve wurde gemessen und in Abb. 83 ist die relative Fluoreszenzintensität in Prozent gegen die emittierte Wellenlänge aufgetragen.

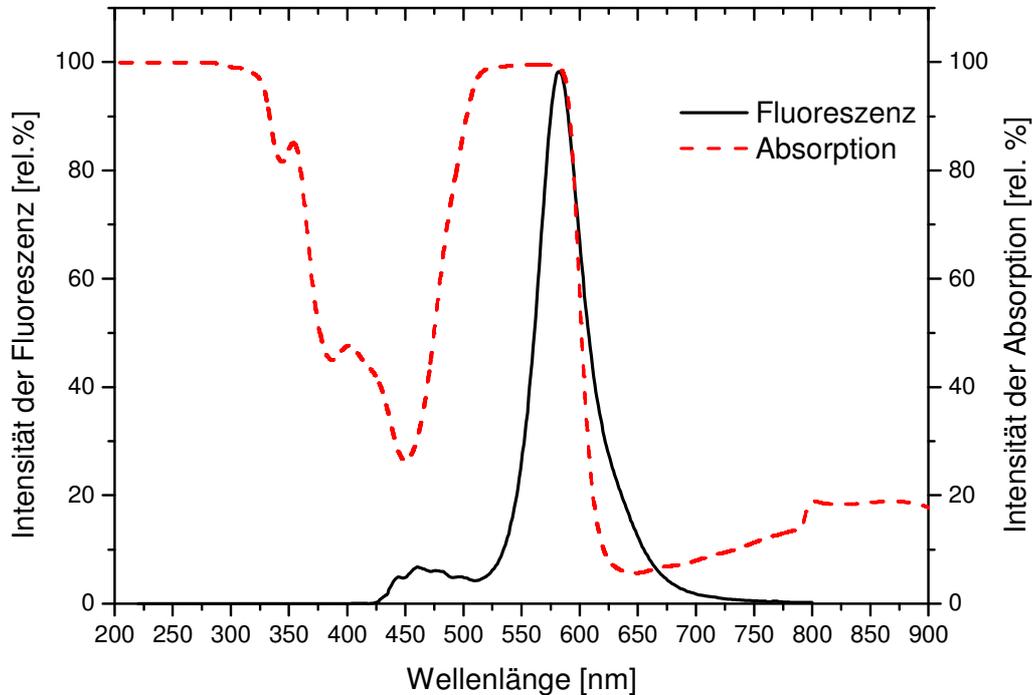


Abb. 83: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum für das System Sol 3-Rh 6G

In der Literatur 119 wird für Rhodamin 6G die Fluoreszenzemission im Intervall von 580 nm bis 610 nm angegeben, was gut mit den dargestellten Ergebnissen korreliert. Es ist folglich zu keiner Zerstörung des Farbstoffkomplexes oder einem Shift der Wellenlänge durch den Einbau in die Sol- Matrix gekommen. Prinzipiell kann ein Fluoreszenzfarbstoff in die Beschichtungsmatrix, insbesondere das Sol 3, eingebaut werden. Ein Test- Druck auf der Ink-Jet Anlage von Sol3-1 zeigte in einem Array auf modifiziertem Substrat P3 in der Größe von 10 x 10 mm mit einem Linsendurchmesser von je 175 μm und einem Linsenabstand von 50 μm auch bei Betrachtung ohne Hilfsmittel eine deutlich rote Farbe. Die Vermessung der Geometrien und der Brennweite der Linsen zeigte keine größere Abweichung von den Linsen ohne Rhodamin 6G.

Zusammenfassend konnte bisher gezeigt werden, dass mit der entsprechenden Untergrundbehandlung und der Sol- Auswahl, der Ink- Jet Druckprozess gesteuert bzw. beherrscht werden kann.

4.2 Herstellung von Linsenfeldern mit größeren Einzellinsen

Eine Industrieanfrage im Rahmen dieser Arbeit bzgl. der Herstellung von refraktiven „Mikrolinsen“ mit den Rahmenbedingungen eines Durchmessers von etwa 2,0 mm und einer Brennweite von etwa $f = 6$ mm macht es notwendig, entweder größere Tropfenvolumina zu generieren oder mehrere Tropfen in einem Punkt zu sammeln. Die Herstellung von größeren Linsen durch Positionieren mehrerer Tropfen auf einem Positionierpunkt, soll im Folgenden untersucht werden. Für diese Versuche wird ein Positioniergitter am Positioniertisch mit sehr weiten Abständen gewählt, $2000 \mu\text{m} \times 2000 \mu\text{m}$, um ein Ineinanderlaufen der Tropfen zu verhindern. Dazu werden auf einer Position des Rasters mehrere Tropfen abgesetzt. Die Linsenparameter, wie Radius, Höhe und Brennweite von Linsen, welche aus 1 bis 3000 Tropfen auf der Primerschicht P4 hergestellt worden sind, sind in Tab.25 zusammengefasst.

Tab.25: Übersicht der Linsenparameter, hergestellt durch Variation der Tropfenmenge

Tropfen [Anzahl]	Radius [μm]	Höhe [μm]	Brennweite [mm]
1,00	88	5,9	1,3
10,00	186	12,1	2,9
50,00	312	21,0	4,7
500,00	675	45,3	10,1
1200,00	891	60,4	13,2
2000,00	1056	70,9	15,8

Es ist aus dem Verhältnis von Volumen zu Durchmesser nach der Formel (39) zu erwarten, dass die entsprechende Kurve einer Funktion 3. Ordnung folgt. Die Auftragung ist in Abb. 84 dargestellt.

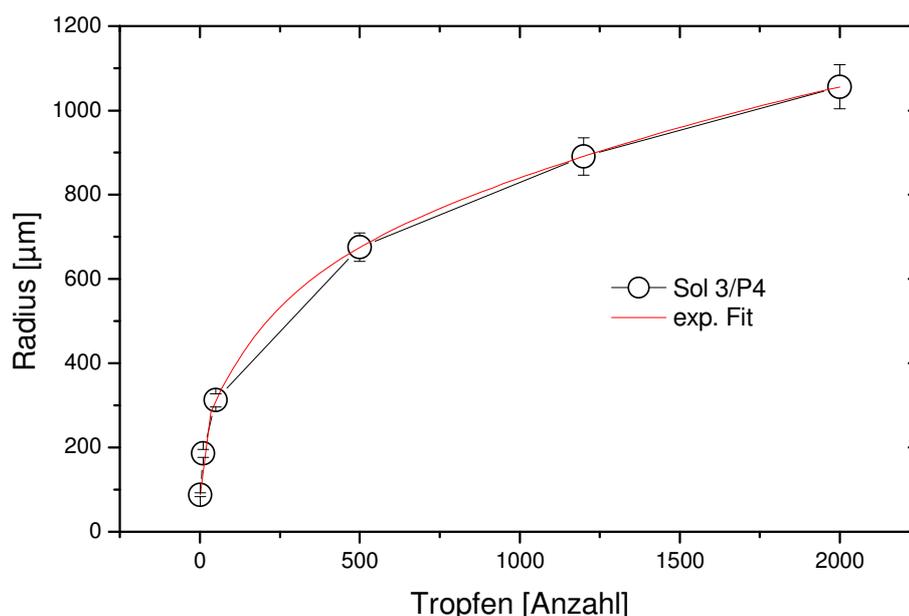


Abb. 84: Darstellung der Tropfenzahl gegen Linsendurchmesser

Tatsächlich ist die mathematische Angleichung an die Kurve aus Abb. 84 eine Funktion 3. Ordnung. Der Ausdruck ist in folgender Gleichung gegeben:

$$y = A_1 \cdot e^{\frac{-x}{t_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-x}{t_2}} + A_3 \cdot e^{\frac{-x}{t_3}} + y_0 \quad (71)$$

Die Angleichung der Formel an die Kurve in Abb. 84 ergibt die in Tab.26 dargestellten Werte für die Parameter $y_0, A_1, t_1, A_2, t_2, A_3, t_3$.

Tab.26: Übersicht über die Parameter der Formel (71)

Parameter	Zahlenwert
y_0	1495.59856
A_1	-156.14888
t_1	10.53221
A_2	-295.1077
t_2	196.44081
A_3	-972.57028
t_3	2518.55601

Die Versuche wurden auch auf den anderen Primerschichten durchgeführt. Exemplarisch ist in Abb. 85 eine Einzellinse in z-Richtung stark überzogen, dargestellt, welche durch zehn Tropfen auf der Primerschicht P2 hergestellt wurde. Auch hier ist die exzellente Homogenität der Linse gegeben. Die Höhe beträgt $17,5 \mu\text{m}$ bei einem Durchmesser von $220 \mu\text{m}$.

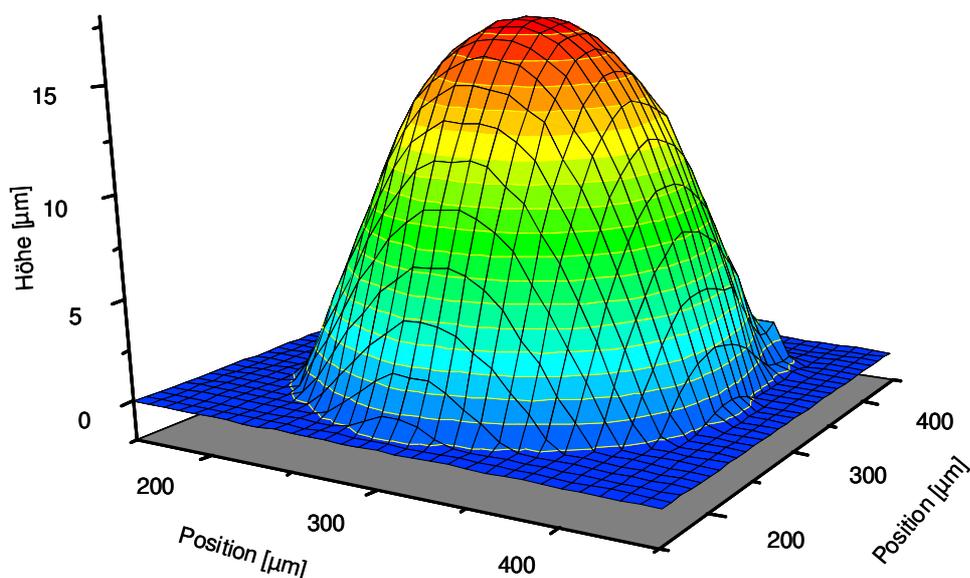


Abb. 85: Mikrolinse aus 20 Einzeltropfen auf einer Primerschicht P2

Die Versuche wurden auf allen Primerschichten P1 bis P4 ebenso durchgeführt. Die Ergebnisse sind tabellarisch in Tab. 27 zusammengefasst.

Tab. 27: Zusammenstellung der Versuche Primerschichten

Anzahl Tropfen	Primer [Bez.]	Radius [μm]	Höhe [μm]	Kugelradius [μm]	Brennweite f [μm]	NA
1	P0	541	2,3	63627	127255	0,00
1	P1	38	9,0	83	165	0,23
1	P2	49	7,7	160	320	0,15
1	P3	65	6,4	333	667	0,10
1	P4	88	5,9	656	1312	0,07
10	P0	1121	4,6	136594	273187	0,00
10	P1	83	19,7	185	369	0,22
10	P2	110	17,5	354	709	0,16
10	P3	146	14,3	752	1505	0,10
10	P4	186	12,1	1436	2871	0,06
50	P0					
50	P1	142	34,2	312	624	0,23
50	P2	191	28,8	648	1296	0,15
50	P3	255	23,6	1389	2779	0,09
50	P4	312	21,0	2328	4656	0,07
500	P0					
500	P1	312	74,0	695	1389	0,22
500	P2	405	61,0	1375	2750	0,15
500	P3	553	50,3	3065	6130	0,09
500	P4	675	45,3	5052	10103	0,07
1200	P0					
1200	P1	422	95,0	985	1970	0,21
1200	P2	594	78,0	2301	4602	0,13
1200	P3	755	67,0	4287	8575	0,09
1200	P4	891	60,4	6602	13204	0,07
2000	P0					
2000	P1	543	106,0	1444	2888	0,19
2000	P2	750	89,0	3205	6409	0,12
2000	P3	890	76,0	5249	10498	0,08
2000	P4	1056	70,9	7900	15799	0,07

Linsen, mit guter Numerischer Apertur, welche im Durchmesser größer sind als 2000 μm , mittels Ink-Jet Druck herzustellen, scheint im Hinblick auf die Kosten-Nutzen Relation unwirtschaftlich. Der Linsendurchmesser hängt in der 3. Potenz von der Tropfenanzahl ab.

Um eine Linsengröße im Durchmesser von 2000 μm und größer zu realisieren, benötigt man eine Tropfenanzahl von mehr als 6000 Tropfen. Bei einem hohen Ausstoß an Tropfen von bis zu 2000 Tropfen pro Sekunde würde ein Linsenfeld von 400 x 400 mm mit einem Linsendurchmesser von 2 mm insgesamt etwas weniger als 40000 Linsen benötigen.

Bei einer Druckzeit von drei Sekunden pro Linse, wäre das Linsenfeld nach 120000 Sekunden gedruckt. Das bedeutet, dass dafür mehr als 33 Stunden gebraucht würden. Um diese Linsengröße herzustellen, wird deshalb in den nächsten Versuchen auf eine Tampondrucktechnik ab Kapitel 4.4 und ein auf ein Dosiersystem der Fa. GLT ab Kapitel 4.5 zurückgegriffen, welches ermöglicht, in einem Arbeitsschritt bzw. Dosierstoß eine

Tropfenmenge im μL -Bereich zu dosieren. Die Versuche werden in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

4.2.1.1 REM- Untersuchung

Ein Mikrolinsenfeld wurde zur rasterelektronischen Analyse auf Borosilikatglas, welche mit einer Primerschicht P2 versehen war, gedruckt. Das Linsenarray, bei welchem jede Einzillinse aus 350 Tropfen bestand, ist anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht worden. Die Linsenparameter wurden zu $822 \mu\text{m}$ im Durchmesser und zu $48 \mu\text{m}$ in der Höhe vermessen. Die Brennweite liegt bei $3,56 \text{ mm}$. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut und die Linsen zeigen unter dem Lichtmikroskop gute abbildende Ergebnisse. In den REM Aufnahmen ist aber auch zu erkennen, dass der Positioniertisch bei der Positionierung jede zweite Zeile versetzt anfährt. Das Problem ist durch ein Softwareupdate behoben worden. Die Bilder zeigen unabhängig von den obigen Erklärungen eine sehr gute Homogenität.

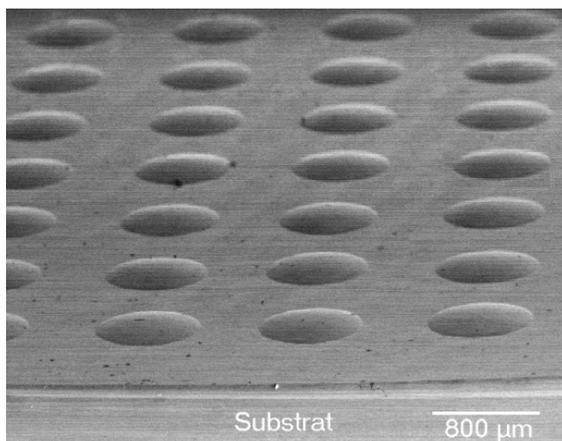


Abb. 86: REM- Bild eines Mikrolinsen-feldes auf einem Glassubstrat

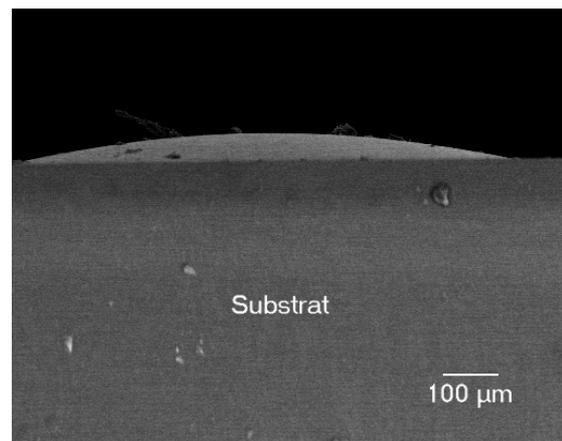


Abb. 87: REM -Bild als Seitenansicht einer Mikrolinse (sphärisches Profil)

4.3 Große Mikrolinsenfelder

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Industrieanfrage einer Firma, welche aus Geheimhaltungsgründen hier nicht genannt wird, bearbeitet. Es sollen Mikrolinsen mit Durchmessern innerhalb von $1,6 \text{ mm}$ bis $2,0 \text{ mm}$ und einer exakten Brennweite innerhalb $f = 5,5 \text{ mm}$ bis $6,5 \text{ mm}$ hergestellt werden. Diese Parameter machten es notwendig, andere Beschichtungsvarianten in Betracht zu ziehen, um auch Linsenfelder der Größe eines Bildschirmes von $17''$ und größer innerhalb einer akzeptablen Zeit zu drucken.

Man benötigt, um die Druckzeiten deutlich zu reduzieren, Druckköpfe mit mehreren Düsen. Mittlerweile ist am INM ein solcher Druckkopf mit 30 Düsen angeschafft worden. Zum Zeitpunkt der Versuche zu dieser Arbeit waren solche Möglichkeiten noch nicht vorhanden.

Eine Druckzeit von ungefähr einer Stunde ist aber dennoch sehr lange. Hierbei muss dann auf konstante Bedingungen sehr viel Augenmerk verwendet werden. Ein Druckkopf muss dazu noch sehr präzise gefertigt sein, denn kleinste Abweichungen in den Kapillardurchmessern oder in den Ansteuerungssignalen würde zu großen Inhomogenitäten bei den Linsenarrays führen.

Überlegungen durch eine größere Düse größere Tropfen zu generieren, sollte schnell verworfen werden, denn Kapillargrößen von 100 μm im Durchmesser und mehr, sind kommerziell nicht verfügbar, denn diese können nicht über einen Piezokontroller gesteuert werden. Der Piezoaktor wäre zu schwach, um Tropfen aus einer Kapillare mit einem Durchmesser von mehr als 100 μm abzuschneiden.

Aus diesen Gründen wurde mit zwei weiteren Beschichtungsverfahren untersucht, ob damit qualitativ ähnlich hochwertige Mikrolinsen größerer Dimensionen gedruckt werden können. Es wird dort auf ein dem Ink- Jet Verfahren ähnliches Verfahren aus der Klebetechnik zurückgegriffen. Dazu wird ein Dosiergerät GLT 1500XL verwendet, welches mit einem zeitlich begrenzten Luftdruckstoß, welcher mikroprozessorgesteuert werden kann, einen definierten Tropfen generiert. Ein weiteres Verfahren, das in Kapitel 2.2.2.5 beschriebene Tampondruckverfahren, wird ebenfalls angewendet und die Linsenparameter charakterisiert. Die Versuche sind in Kapitel 4.5 und 4.4 beschrieben.

Zunächst wird aber ein Versuch auf der Ink- Jet Anlage durchgeführt, um die generelle Machbarkeit zu demonstrieren. Um Linsen mit den vorgegebenen Parametern (Durchmesser: 1,6-2,0 mm, $f = 5,5\text{-}6,5$ mm) herzustellen, werden zunächst folgende Beziehungen hergestellt. Dazu werden die Mittelwerte der Vorgaben ($d = 1,8$ mm und $f = 6$ mm) in Gleichung (54) gesetzt:

$$f = \frac{R}{(n-1)}$$

Daraus folgt $R = f \cdot 0,5 = 6000\mu\text{m} \cdot 0,5 = 3000\mu\text{m}$ und bei gegebenem Radius $r = 900\mu\text{m}$,

ergibt sich für die Höhe $h = 139\mu\text{m}$. Der Quotient $\frac{h}{r}$ berechnet sich dann zu $\frac{h}{r} = 0,15$.

Eingesetzt in die Formel (60) aus Kapitel 4.1.5.2 oder auch durch Abschätzung anhand des Graphen aus Abb. 67, wird deutlich, dass die Primerschicht P2 diese Bedingung sehr gut erfüllt.

Zur Herstellung eines Linsenrasters mit den o. g. Vorgaben wird Sol 3 verwendet. Es werden dazu auf P2 behandelten Substraten 4000 Tropfen abgesetzt. Der Positioniertisch wird so eingestellt, dass der Punktabstand genau 2 mm beträgt.

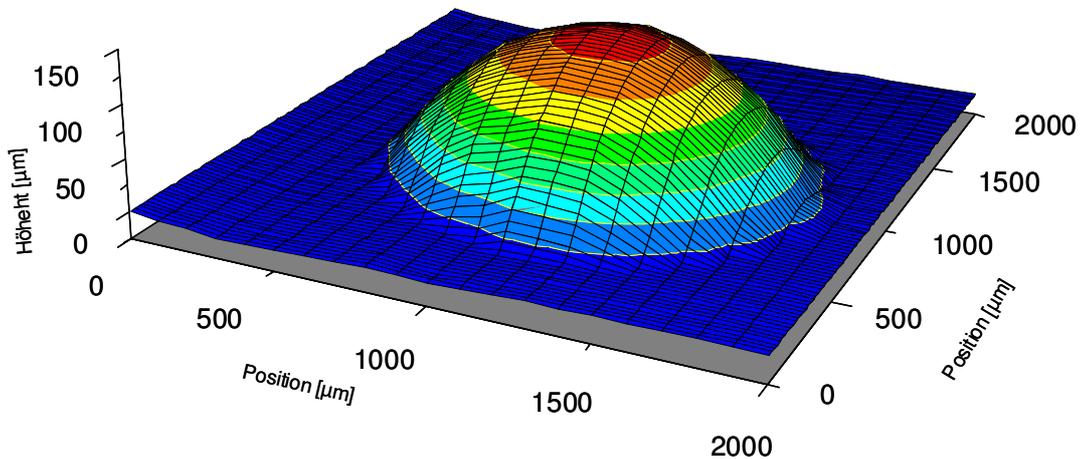


Abb. 88: Einzellinse aus einem Mikrolinsenraster aus Sol 3 auf Substrat P2

Die erhaltenen Linsen erfüllten die Bedingungen des Industriekunden sehr gut. Sie wurden innerhalb der Arbeit zu einem Durchmesser von 1,68 mm und einer Höhe von 120 µm vermessen. Der Fokus der sich ergibt, liegt bei 5,93 mm. Eine Überprüfung anhand der Lichtmikroskopie bestätigte diesen Wert. Die Überprüfung des Industriekunden erzielte exakt die gleichen Werte. Die Reproduzierbarkeit und Homogenität innerhalb eines Musters war gut. Die detaillierte Auswertung ist im Anhang aufgeführt. Wie aber bereits in dem vorherigen Abschnitt hingewiesen, benötigt der Druck eines großen Feldes mehrere Stunden, was nicht akzeptabel war.

Während der Versuche bzw. erst gegen Ende dieser Arbeit ist aufgefallen, dass der Mikropositioniertisch jede zweite Zeile in x-Verfahrrichtung um etwa 5 µm versetzt positionierte. Durch eine Korrektur innerhalb der Programmierung der Software wurde dieser Fehler korrigiert. Die Absetzgleichmäßigkeit sowie die Homogenität der Linsen zueinander nach der Softwarekorrektur über ein Feld ist in Abb. 89 gezeigt. Das Mikrolinsenfeld stammt aus der Reihenbeschichtung mit mehreren Tropfen aus Kapitel 4.2. Auf die Charakterisierung des Feldes soll hier nicht weiter eingegangen werden.

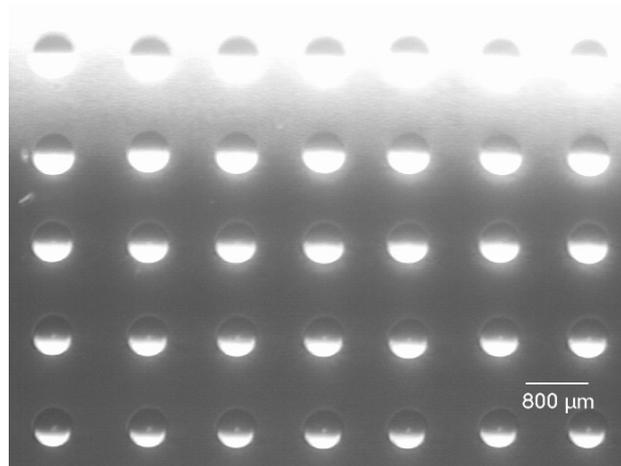


Abb. 89: Mikrolinsenraster aus Sol 3 auf einem P4-modifizierten Floatglassubstrat

4.4 Tampondruckbeschichtung

Eine Möglichkeit in ihren Dimensionen große Linsenfelder zu generieren, ist die Tampondrucktechnologie. Dazu werden die Sole aus den Ink-Jet Versuchen zunächst auf der Tampondruckmaschine getestet. Es war aber keine brauchbare Abbildung zu erreichen. Die Linsenparameter waren nicht zu vermessen. Starke Inhomogenitäten waren schon mit dem bloßen Auge zu erkennen. Beim Tampondruck sind aber aus der Literatur ganz andere Viskositäten im Bereich von pastenartigen Konsistenzen gefragt. Aus diesem Grund wird das Sol 2 in ihrer Viskosität durch Abrotieren des Methanols viskoser eingestellt und damit Druckversuche angestellt.

4.4.1 Herstellung der Beschichtungslösungen

Das Sol 2 wird dazu im Gegensatz zu den Ansätzen aus den Ink-Jet Versuchen, stöchiometrisch mit Wasser hydrolysiert und das dabei entsehende Methanol restlos entfernt, um eine höhere Vernetzung des Beschichtungssols im Flüssigen Zustand zu erreichen.

Vorschrift für das Pad printing Sol (Sol2-PP):

Zur Synthese werden 148,8 g (0,6 mol) MPTS in einem 250 ml- Dreihalskolben aus Duranglas vorgelegt und mittels einem Tropftrichter 17,26 g 0,1 N Salzsäure (entspricht 0,9 mol Wasser) innerhalb von 3 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung bildet zwei Phasen aus. Mit einem Heizpilz wird die Temperatur in der Reaktionsmischung auf 40°C eingestellt. Nach 24 Stunden ist die Reaktionsmischung einphasig und das teilhydrolysierte Silan wird durch Zugabe von zusätzlichem Wasser vollstöchiometrisch hydrolysiert. Dazu werden weitere 17,26 g 0,1 N Salzsäure (entspricht 0,9 mol Wasser) zugegeben und die

Temperatur für vier Stunden auf 60°C erhöht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die produzierte Menge an Methanol im Rotationsverdampfer vollständig abrotiert.

Tab. 28: Übersicht der Gesamteinwaagen, Hydrolyse Sol 2- PP

<i>HF-Wert</i>	<i>Einwaage MPTS [g]</i>	<i>Einwaage 0,1 N HCl [g]</i>	<i>entspricht Wasser [g]</i>	<i>MPTS [mol]</i>	<i>Wasser [mol]</i>
3,00	148,80	34,52	32,40	0,60	1,80

4.4.2 Charakterisierung des Sols für den Tampondruck

Da die optischen Eigenschaften des resultierenden Polymers aus Sol2-PP sich nicht von den Ergebnissen aus den Ink- Jet Versuchen mit Sol2 unterscheiden sollten, wird auf die Messungen bzgl. Optischer Parameter und ähnlichem verzichtet und nur die Viskosität ermittelt.

Die Viskosität lässt sich aber im Gegensatz zu den Solen für die Ink- Jet Tinte nicht mit einem Ubbelohde- Viskosimeter bestimmen, weil das Sol eine pastenartige Konsistenz besitzt. Deshalb wird mit einem Rotationsviskosimeter, wie in Kapitel 3.2.4.1 beschrieben, die dynamische Viskosität bestimmt.

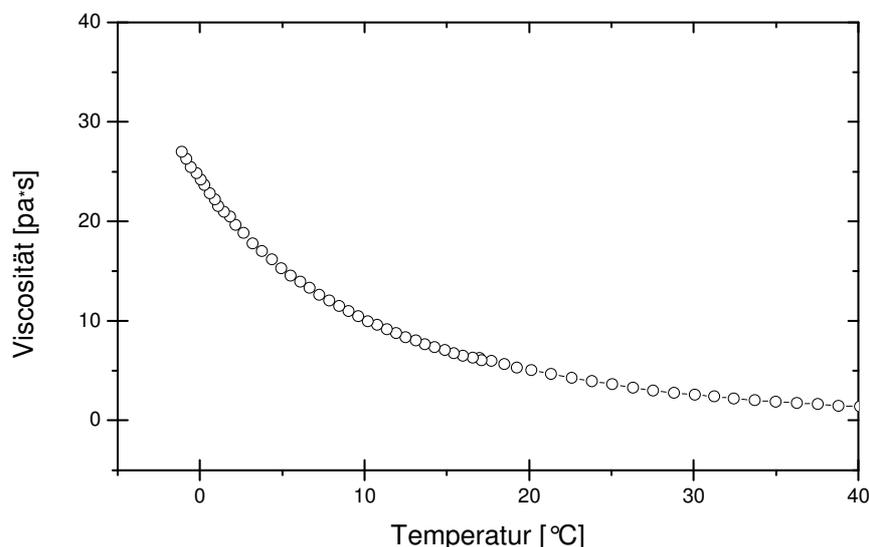


Abb. 90: Dynamische Viskositätsmessung in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Plattenabstand des Rotationsviskosimeters betrug bei der Messung 0,05 mm und die dynamische Viskosität des Sol-2-PP wurde zu 15,2 Pa*s bei 20°C bestimmt.

4.4.3 Charakterisierung der mikrostrukturierten Beschichtung

Die mittels Tampondruck gemäß den in Kapitel beschriebenen Maschineneinstellungen, gedruckten Linsenarrays werden am Profilometer analog zu den Versuchen beim Ink- Jet Verfahren abgerastert und als 3-D- Grafik dargestellt. Exemplarisch ist in ein Mikrolinsenarray von Sol 3-PP des Ausschnitts mit einem geätzten Punktabstand von 200 μm dargestellt.

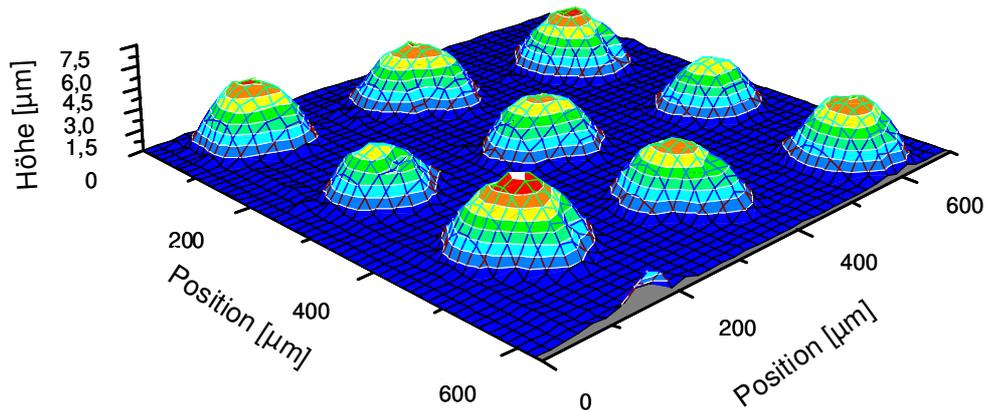


Abb. 91: Ausschnitt aus Linsenraster mit Punktabstand 200 μm

Die Höhe der Linsen wird auf $4,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ und der Durchmesser auf $180 \pm 15 \mu\text{m}$ bestimmt. Der Kugelradius wird auf $R = 0,96 \pm 0,6 \text{ mm}$ und die Brennweite zu $f = 1,93 \pm 0,5 \text{ mm}$ berechnet. Das entspricht einer theoretischen Numerischen Apertur von $NA = 0,5$.

Bezüglich der Oberflächentopographie und der Oberflächenrauigkeiten ist keine vernünftige Aussage möglich. Am besten sieht man die Oberfläche im Ausschnitt für die zylindrischen Linsen, welche in Abb. 92 dargestellt sind.

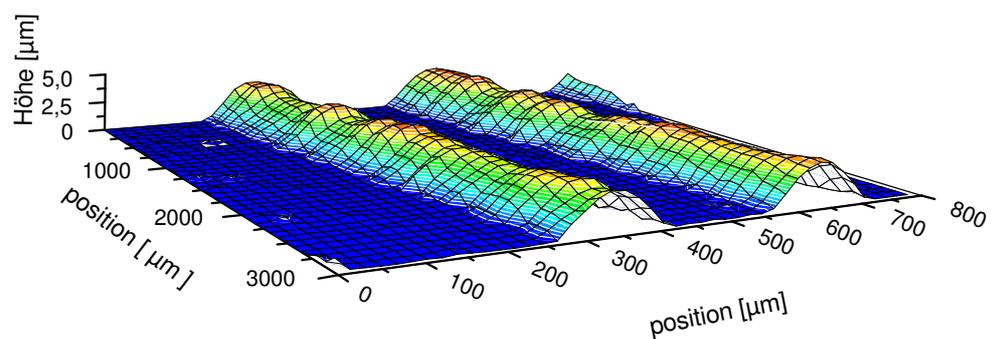


Abb. 92: Ausschnitt aus Zylinderlinsen mit Abstand 300 μm

Die Profilometerauswertung, ergab ein gemittelter Linsenradius von $a = 110 \pm 5 \mu\text{m}$ und eine Linsenhöhe von $h = 4,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

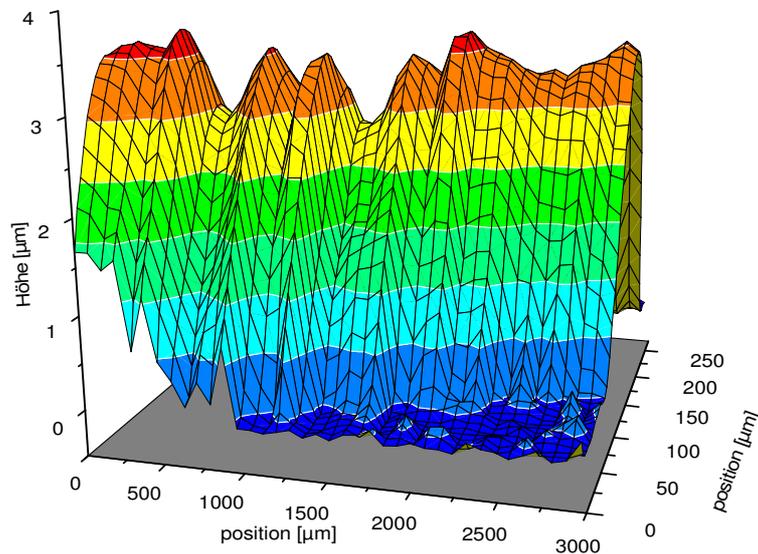


Abb. 93: Seitenansicht einer zylindrischen Linse aus Abb. 92

Es ist durch die Tampondruckversuche deutlich geworden, dass einerseits die resultierende Höhe der Linsen nicht ausreicht, um die gesetzten Ziele eines Linsenarray mit Brennweiten von etwa 6 mm bei einem Linsendurchmesser von etwa 2 mm zu drucken. Tampondruckversuche auf modifizierten Substraten wie auf einem Substrat mit Primerschicht P4, um die Höhe der Linsen zu steigern, waren bzgl. Homogenität nicht erfolgreich.

Die Schichten zeigten noch stärkere Unregelmäßigkeiten, denn die Primerschicht wirkte ähnlich einer Antihafbeschichtung, so dass die Haftung am Tampon größer war als auf der zu bedruckenden Fläche auf dem Glassubstrat. Die Versuche mit Primerschichten wurden deshalb nicht weiterverfolgt. Zum anderen ist die Linsenqualität der tampongedruckten Linsen nicht vergleichbar mit denen aus den Ink-Jet Versuchen. Deshalb wird die Möglichkeit einer Beschichtung mittels dem Kanülenverfahren, welches in Kapitel 4.5 näher beschrieben wird, weiter verfolgt.

4.5 Modifiziertes Ink-Jet Verfahren (GLT)

Die GLT Technik erlaubt es Flüssigkeiten genau zu dosieren, im Prinzip ist die Technik mit der der Ink-Jet Technologie zu vergleichen. Das Volumen wird hier allerdings durch einen

7 bar Druckstoß über ein elektrisch steuerbares pneumatisches Ventil erzeugt. Ein Bild der Dosiereinheit der Versuchsanordnung ist in Abb. 94 gezeigt. Verwendet wurde die Standard-Dosiernadel mit der Bezeichnung „Kapillare SS 304 gratfrei, poliert und passiviert. Dosiernadel: Nr.14, oliv“ mit einem Innendurchmesser von 1,51 - 1,56 mm und einem Außendurchmesser von 1,82 - 1,84 mm. Die verwendete Kartusche, welche das Sol aufnahm, war mit „5109LL-B“ bezeichnet.



Abb. 94: Dosiersystem GLT 1500 XL

Eine Schwierigkeit verursachte der Umstand, dass die Volumina, welche für diese Arbeit dosiert werden sollten, sehr klein sind und um die $10 \mu\text{l}$ für Linsen mit 2 mm Breite liegen sollten. Für dieses kleine Volumen ist das Gerät 1500XL aber nicht ausgelegt. Dennoch hat sich eine Flüssigkeitsmenge an der Kapillarspitze gesammelt, wurde jedoch nicht zu einem freien Tropfen abgeschnürt. Um dennoch „Drucken“ zu können, wurde die Kapillare mit einem Magnetventil auf die Substratoberfläche vorsichtig abgesetzt, um die Beschichtungsflüssigkeit auf das Substrat zu übertragen. Der Aufbau des Druckprinzips ist in schematisch wiedergegeben.

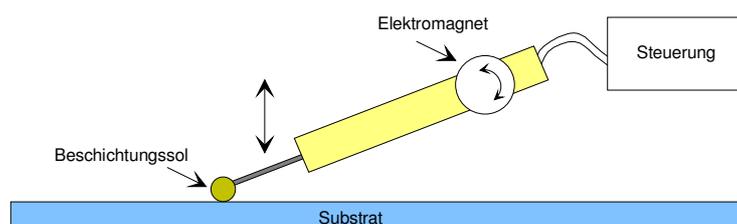


Abb. 95: Druckprinzip mit der GLT Kapillareinheit

Als Verweildauer auf dem Substrat wurde die Zeit von 2 Sekunden gewählt, um die Oberflächenenergien und die Benetzung in den Gleichgewichtszustand zu gelangen lassen. Positioniert wurde über einen Mikropositioniertisch, welcher bei horizontaler Stellung der Kapillare verfahren wurde. Als Punktabstand der Positionierung wurde ein Abstand von 2,5 mm gewählt, um die Linsen vor dem Zusammenlaufen zu bewahren.

4.5.1 Charakterisierung der GLT- Beschichtung

Die Charakterisierung der Linsenfeldgeometrie mittels Profilometrie ist in Abb. 96 dargestellt. Eine weitere optische Untersuchung wurde an den Linsenfeldern nicht durchgeführt, weil bereits mit einer einfachen Brennpunktuntersuchung mit einer Lichtquelle Fehler der Brennpunkte sichtbar machten. Eine Erklärung für die Abbildungsfehler ist systematisch und wird im Folgenden erläutert.

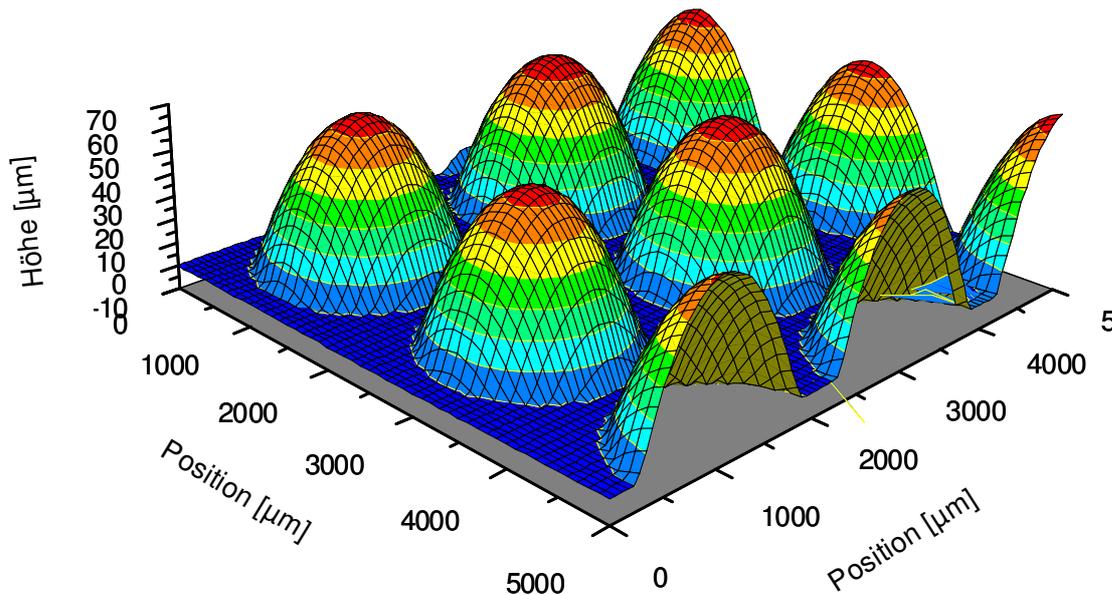


Abb. 96: Linsenfeld, hergestellt mit dem GLT-System

Es zeigt sich, dass trotz des nicht freiwillig emittierten Tropfens die Homogenität der Linsen sehr gleichmäßig ist. Eine genaue Auswertung lieferte jedoch den Befund, dass die Linsen keine optimale Kugelgestalt hatten, denn die Projektion der Linsen auf das Glassubstrat lieferte keine kreisrunde Form, sondern glich einer Ellipse. Auch die Überprüfung des Fokus der Linsen mittels Lichtmikroskopie zeigte keine runde Form, sondern verzerrte stark.

Hierzu müsste die Übertragungstechnik des hängenden Tropfens überdacht werden und eine andere Übertragungstechnik angewendet werden. Es war aber mit den vorhandenen Mitteln trotz vieler Versuche nicht realisierbar, die Absetztechnik zu verfeinern und war andererseits aber nicht erfolgsversprechend genug, um zusätzliche Investitionen zu rechtfertigen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche mit der GLT- Technik unternommen.

5 Zusammenfassung

Sphärische Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 50 μm bis 70 μm konnten mit einer Microdrop Ink- Jet- Apparatur (Modell SP K 130) auf gereinigten und modifizierten Substraten abgesetzt werden. Dazu bestanden die jeweiligen Beschichtungssole aus organofunktionalisierten Silanen, die nach einer säurekatalysierten Hydrolyse mit Lösungsmittel oder Wasser versetzt werden, um einerseits die gewünschte Viskosität und andererseits die gewünschte Oberflächenspannung zu erreichen. Es konnte eine Beziehung zwischen der Oberflächenenergie der Substrate und der Oberflächenenergie des Beschichtungssols hergeleitet werden. Eine vorherige Kalkulation der Linsenparameter kann dadurch durchgeführt werden oder umgekehrt, vorgegebene Linsenparameter, bestimmen die Wahl der Primerschicht auf dem Substrat.

Nach dem Positionierprozess, welcher in staubfreier Atmosphäre stattfinden sollte, wird das Linsenfeld unter UV-Licht oder alternativ im Ofen bei 200°C für etwa eine Stunde polymerisiert und ausgehärtet. Die optische Transmission der polymerisierten Schicht und des Precursorsols wurde mit einem Varian Cary 5E Spektrophotometer gemessen und ist hochtransparent in einem breiten Wellenlängenbereich.

Die Oberflächenrauigkeit und die Linsenform wurde mittels Atomkraftmikroskopie (Topometrics Explorer 2000 AFM) und einem Profilometer (Tencor P10) zu etwa $R_a=40$ nm bestimmt. Die Brennweiten der planokonvexen Linsen wurde mit einem Lichtmikroskop ermittelt.

Um die optische Qualität der Mikrolinsen zu bestimmen wurde mittels eines Lasers und eines Beamexpanders mit Hilfe eines Spiricon- Laserbeam Analyzers die Fokussierebene gemessen. Das in der Nähe der Fokussierebene entehende Interferogramm zeigt eine regelmässige Struktur, woraus man auf sehr gute abbildende Eigenschaften der Mikrolinsen schliessen kann. Die optischen Eigenschaften der Linsen sprechen für die Eignung zur Herstellung von Linsen. Je nach Kombination der Sole und der Primerschichten haben die Linsen z.B. folgende Eigenschaften: Radius $a = 37,5$ μm , Höhe $h = 9$ μm , Kugelradius $r = 82,6$ μm , Brennweite (bei 632,8 nm) $f = 165$ μm . Die Numerische Apertur wurde zu $NA = 0,23$ bestimmt und unterstreicht die guten optischen Eigenschaften der Mikrolinsen.

Ein Industrieprojekt wurde bearbeitet und die geforderten Ansprüche an die Linsen in technischer Hinsicht erfüllt. Jedoch wurde die Studie wegen wirtschaftlicher Gründe nicht umgesetzt.

Um größere Linsen herzustellen, wurden mehrere Tropfen abgesetzt. Die optischen Eigenschaften sind denen der Einzellinsen analog. Die Positionierung und Generation von mehreren Tausend Tropfen pro Linse ist jedoch unwirtschaftlich, so dass auch andere Drucktechniken zum Einsatz kommen. Dazu wird ein Dosiergerät GLT 1500XL verwendet, welches mit einem zeitlich begrenzten Druckstoß einen definierten großen Tropfen generiert. Die Linsen haben allerdings eine leicht ovale Form, so dass die abbildenden Eigenschaften nicht mit der Qualität der Ink- Jet gedruckten vergleichbar war.

Die Tampondrucktechnik wurde ebenfalls auf die Herstellung von Mikrolinsen geprüft. Hier war allerdings keine optisch qualitativ gute Linse herzustellen. Die Mikrostruktur eignet sich allenfalls für Spacerscheiben bei Touch-screen Bildschirmen.

Es konnte sehr gut gezeigt werden, dass die Ink- Jet Technologie, im Stande ist, Mikrolinsen mit sehr guter optischer Eigenschaft und Qualität, hervorzubringen. Das „proof of concept“ wurde folglich erbracht.

Jedoch um Felder für den Einsatz in Bildschirmen zu drucken, benötigt man schnellere Drucker als denjenigen, der in dieser Arbeit benutzt wurde. Optimal wären Düsenköpfe mit mehreren Hundert Kapillaren in einem Kopf. Damit würde sich ein Mikrolinsendruck auf jeden Fall rechnen.

6 Anhang

6.1 Abbildungsverzeichnis

ABB. 1: BINDUNGSTYPEN ZWISCHEN ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN KOMPONENTEN	11
ABB. 2: KONDENSATIONSPRODUKTE T^1 , T^2 UND T^3	11
ABB. 3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES TAUCHBESCHICHTENS [59]	16
ABB. 4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUS DEM LÖSUNGSBAD GEZOGENEN FILMS [60].....	17
ABB. 5: SCHEMATISCHE WIEDERGABE DER VIER PROZESSSCHRITTE BEIM SPIN-COATING	18
ABB. 6: ABHÄNGIGKEIT DER REL. SCHICHTDICKE VON DER REL. ZIEHGESCHWINDIGKEIT	18
ABB. 7: SCHEMA DER ANORDNUNG DER DRUCKWALZEN BEIM FLEXODRUCK	20
ABB. 8: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES PHOTOLITHOGRAPHIEPROZESSES	21
ABB. 9: PRINZIP DES SIEBDRUCKES	22
ABB. 10: SCHEMA DES HEIßPRÄGEPROZESSES.....	23
ABB. 11: ÜBERSICHT ÜBER DIE VERSCHIEDENEN INK-JET TECHNOLOGIEN	24
ABB. 12: PRINZIP DES CONTINUOUS INK-JET VERFAHRENS	25
ABB. 13: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES DROP- ON- DEMAND DRUCKKOPFES DER FA. MICRODROP []	26
ABB. 14: AUSRICHTUNG DER DIPOLE IN EINEM ELEKTRISCHEN FELD BEIM PIEZOEFFEKT	27
ABB. 15: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES TAMPONDRUCKVERFAHRENS.	29
ABB. 16: VEKTORENDARSTELLUNG DER YOUNGSCHEN GLEICHUNG	31
ABB. 17: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES LOTUS-EFFEKTES.	34
ABB. 18: GLASFASERKUPPLUNG MITTELS MIKROLINSEN.....	34
ABB. 19: KONFOKALES MIKROSKOP MIT ROTIERENDER MIKROLINSENSCHEIBE	35
ABB. 20: MIKRODISPENSEREINHEIT DER FA. MICRODROP	39
ABB. 21: SCHEMATISCHER AUFBAU DER INK-JET BESCHICHTUNGSANLAGE.....	39
ABB. 22: SCHEMATISCHER AUFBAU DER TAMPONDRUCKMASCHINE, MASSEK, PP-21.....	40
ABB. 23: ABBILD IM MAßSTAB 1:5 DES GEÄTZTEN KLISCHEES FÜR TAMPONDRUCKVERSUCHE.....	41
ABB. 24: SYNTHESESCHEMA FÜR DIE INK- JET SOLE.....	42
ABB. 25: STRUKTURFORMEL VON MPTS.....	43
ABB. 26: STRUKTURFORMEL VON TEGDMA	43
ABB. 27: STRUKTURFORMEL VON IRGACURE 184	44
ABB. 28: STRUKTURFORMEL VON GPTS	45
ABB. 29: STREUGEOMETRIE DER PHOTONENKORRELATIONSSPEKTROSKOPIE	51
ABB. 30: TAUCHBESCHICHTUNGSANLAGE, EIGENBAU DES INM, SAARBRÜCKEN, ABTEILUNG SCHICHTTECHNOLOGIE.....	52
ABB. 31: SCHEMATISCHER AUFBAU DES UV-BELICHTUNGSGERÄTES DER FIRMA BELTRON GMBH.....	53
ABB. 32: TYPISCHES LAMPENSPEKTRUM DER QUECKSILBER-MITTELDRUCKSTRAHLER	53
ABB. 33: VERSUCHSAUFBAU ZUR MESSUNG DES INTENSITÄTSPROFIL NACH FAUCAULT	56
ABB. 34: SIMULIERTES INTENSITÄTSPROFIL BEI VERSCHIEBEN DER SCHNEIDE IN Y-RICHTUNG.....	57
ABB. 35: SN_2 - MECHANISMUS DER RINGÖFFNUNG DES OXIRANRINGES	59
ABB. 36: FTIR SPEKTRUM VON SOL 3 (UNTEN) UND EINER DARAUS GEHÄRTETEN SCHICHT (OBEN)	59
ABB. 37: ^{29}Si -NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON GPTS- SYSTEMEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN GEHALTEN AN HYDROLYSEWASSER NACH 2 H HYDROLYSEZEIT.	62
ABB. 38: KONDENSATIONSGRAD DER VERSCHIEDEN HYDROLYSIERTEN GPTS SYSTEME	64
ABB. 39: PARTIKELGRÖßEN DER SOLE IN ABHÄNGIGKEIT DES STREUWINKELS	65
ABB. 40: TRANSMISSIONSKURVEN DER BESCHICHTUNGSSOLE	66
ABB. 41: DARSTELLUNG DES BRECHUNGSINDEX IN ABHÄNGIGKEIT DER WELLENLÄNGE.....	67
ABB. 42: UNGENAUE EMISSION DER TROPFEN	68
ABB. 43: „RUHENDER“ TROPFEN	68
ABB. 44: „DIFFRAKTIVE“ LINSE DURCH SPREITUNG DES BESCHICHTUNGSMATERIALS	68
ABB. 45: ZEITLICHER VERLAUF DES SPREITENS (SCHEMATISCH).....	69
ABB. 46: ZEITLICHER VERLAUF DES BENETZUNGSVERHALTENS.....	70
ABB. 47: REFRAKTIVE LINSENFORM, HERGESTELLT AUS SOL 3.....	71
ABB. 48: GITTERSCHNITTPRÜFUNG ZUR ÜBERPRÜFUNG DER HAFTUNG	73
ABB. 49: GELBWERTE NACH SUNTEST- BESTRAHLUNGSDAUER.....	74
ABB. 50: TRANSMISSIONSVERLAUF DER GEHÄRTETEN SCHICHTEN	75
ABB. 51: VERMESSUNG DER TROPFENGRÖßE AM VIDEOBILD.....	77
ABB. 52: ABHÄNGIGKEIT DES TROPFENVOLUMENS VON DER ANGELEGTE SPANNUNG	78
ABB. 53: EINFLUSS DER LINDENDURCHMESSER VON DER IMPULSBREITE.....	79

ABB. 54: ABHÄNGIGKEIT VOM LINDENDURCHMESSER VON DER TROPFENGRÖÖE	80
ABB. 55: ABHÄNGIGKEIT DER TROPFENGESCHWINDIGKEIT VON DER IMPULSBREITE	81
ABB. 56: TROPFENEMISSION BEI EINER IMPULSBREITE VON 100 μ S.....	82
ABB. 57: TROPFENEMISSION BEI EINER IMPULSBREITE VON 90 μ S.....	82
ABB. 58: KUGELSEGMENT ZUR BERECHNUNG VON LINDENPARAMETERN.....	83
ABB. 59: STRAHLENGANG EINER LINDSE, BETRACHTET ALS KUGELOBERFLÄCHE	84
ABB. 60: GRAFIK DER KONTAKTWINKEL DER PRIMERSCHICHTEN VOR UND NACH AUSLAGERUNG	88
ABB. 61: DYNAMISCHER FORTSCHREITEWINKEL AUF VERSCHIEDENEN PRIMERSCHICHTEN.....	89
ABB. 62: GPTS-LINDSE AUF ITO (AF 45)	90
ABB. 63: LINDSE AUF SiO ₂ -FTS-STRUKTUR-SCHICHT.....	90
ABB. 64: GEDRUCKTE LINDSE AUS SOL 3 AUF PRIMERSCHICHT P4.....	91
ABB. 65: LINDENSCHNITT DURCH DAS ZENTRUM EINER LINDSE AUF P1 UND DER BERECHNETE HALBKREIS FÜR R=82,6 μ M (LINKS: IN Y-RICHTUNG GESTRECKT, RECHTS: X,Y IN GLEICHER DIMENSION)	92
ABB. 66: KUGELRADIIEN DER VERSCHIEDENEN PRIMERSCHICHTEN.....	93
ABB. 67: AUFTRAGUNG DES QUOTIENTEN H/R GEGEN DIE GEMESSENEN KONTAKTWINKEL DER JEWEILIGEN PRIMERSCHICHTEN P1 BIS P4 GEGEN WASSER	93
ABB. 68: AFM AUFNAHME AUF EINER LINDSENKUGELKAPPE AUS SOL 2.....	95
ABB. 69: AFM AUFNAHME AUF EINER LINDSENKUGELKAPPE AUS SOL 3.....	96
ABB. 70: BRENNPUNKTE IN DER FOKUSIEREBENE FÜR PRIMERSCHICHT P4.....	97
ABB. 71: VERSUCHSAUFBAU ZUR MESSUNG DES BEUGUNGSBILDES.....	98
ABB. 72: KOMBINATION MIKROLINDSE MIT EINER SAMMELLINDSE	99
ABB. 73: INTERFERENZBILD IN DER NÄHE DER FOKUSIEREBENE EINER MIKROLINDSE (VOM BILDSCHIRM ABFOTOGRAFIERT.....	99
ABB. 74: INTERFERENZBILD IN DER NÄHE DER FOKUSIEREBENE EINER MIKROLINDSE (DIGITAL AUSGELESEN) .	99
ABB. 75: KALKULIERTE BEUGUNGSFIGUREN FÜR EINEN SPALT VON 100, 200 UND 300 μ M	101
ABB. 76: INTENSITÄTSPROFIL IM FOKUS NACH FAUCAULT.....	102
ABB. 77: CHROMPHORE EINHEIT IN DISPERSE RED 13.....	103
ABB. 78: CHROMPHORE EINHEIT IN 4-HYDROXYAZOBENZEN-2-CARBOXYLSÄURE (HABA)	103
ABB. 79: CHROMPHORE EINHEIT IN ACID BLUE 29.....	103
ABB. 80: OPTISCHE DICHTHE VON RGB-SCHICHTEN	104
ABB. 81: JABLONSKI- DIAGRAMM [117]	105
ABB. 82: STRUKTUR DES RHODAMIN 6G	106
ABB. 83: ABSORPTIONS- UND FLUORESCENZSPEKTRUM FÜR DAS SYSTEM SOL 3-RH 6G	107
ABB. 84: DARSTELLUNG DER TROPFENZAHL GEGEN LINDSENDURCHMESSER.....	108
ABB. 85: MIKROLINDSE AUS 20 EINZELTROPFEN AUF EINER PRIMERSCHICHT P2.....	109
ABB. 86: REM- BILD EINES MIKROLINDSEN-FELDES AUF EINEM GLASSUBSTRAT	111
ABB. 87: REM- BILD ALS SEITENANSICHT EINER MIKROLINDSE (SPHÄRISCHES PROFIL)	111
ABB. 88: EINZELLINDSE AUS EINEM MIKROLINDSENRASTER AUS SOL 3 AUF SUBSTRAT P2.....	113
ABB. 89: MIKROLINDSENRASTER AUS SOL 3 AUF EINEM P4-MODIFIZIERTEN FLOATGLASSUBSTRAT.....	114
ABB. 90: DYNAMISCHE VISKOSITÄTSMESSUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR	115
ABB. 91: AUSSCHNITT AUS LINDSENRASTER MIT PUNKTABSTAND 200 μ M	116
ABB. 92: AUSSCHNITT AUS ZYLINDERLINDSEN MIT ABSTAND 300 μ M.....	116
ABB. 93: SEITENANSICHT EINER ZYLINDRISCHEN LINDSE AUS ABB. 92	117
ABB. 94: DOSIERSYSTEM GLT 1500 XL	118
ABB. 95: DRUCKPRINZIP MIT DER GLT KAPILLAREINHEIT	118
ABB. 96: LINDSENFELD, HERGESTELLT MIT DEM GLT-SYSTEM	119
ABB. 97: ²⁹ Si-NMR SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINER HF=1 GPTS LÖSUNG NACH 2 H HYDROLYSEZEIT BEI RAUMTEMPERATUR	6-125
ABB. 98: ²⁹ Si-NMR SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINER HF=1,5 GPTS LÖSUNG NACH 2 H HYDROLYSEZEIT BEI RAUMTEMPERATUR	6-125
ABB. 99: ²⁹ Si-NMR SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINER HF=2 GPTS LÖSUNG NACH 2 H HYDROLYSEZEIT BEI RAUMTEMPERATUR	6-125

6.2 Geräteliste

Gerät/ Typ	Hersteller
Tauchbeschichtungsapparatur, Eigenbau	Mech. Werkstatt INM
Schleuderbeschichtungsapparatur, 1001	CONVAC
Profilometer P10 Surface Profiler	Tencor
Goniometer (G40)	Krüss
Beltron Kombistrahler Nr.20/III	Beltron
He-Ne-Laser, GLS 5/32	NEC
SunTest CPS	Heraeus (Karlsruhe)
Viskosimeter Rheolab	MC 20 Physica (Stuttgart)
Gitterschnitt Modell 295	Erichsen
UV-Vis-Spektrometer Cary Varian 5E	Varian
IR Spektrometer TYP IRS 25	Bruker (Karlsruhe)
NMR -Spektrometer AC 200	Bruker (Karlsruhe)
GLT-Dosiergerät 1800 XL	GLT (Pforzheim)
Ink-Jet Anlage, MD-E-211/201H	Microdrop (Hamburg)
Spülmaschine, Prof. IR6000	Miele
Viskosimeter Ubbelohde AVS 410	Schott
Photonenkorrelationspektrometer PCS, SP-125	ALV

6.3 ^{29}Si -NMR Spektren

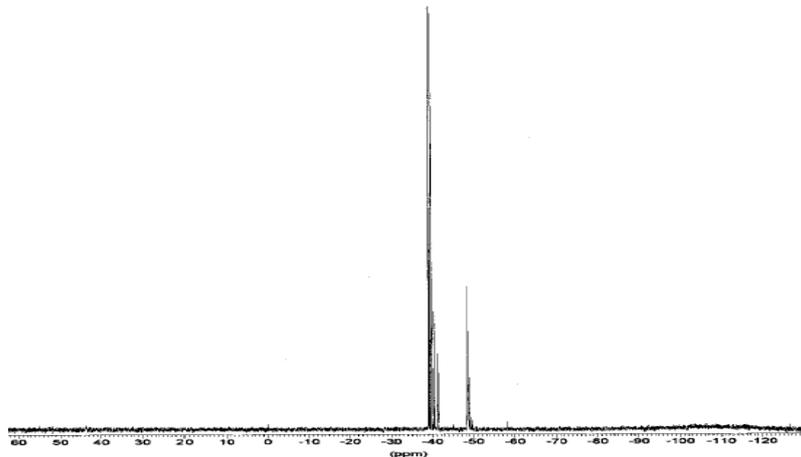


Abb. 97: ^{29}Si -NMR spektroskopische Untersuchung einer HF=1 GPTS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

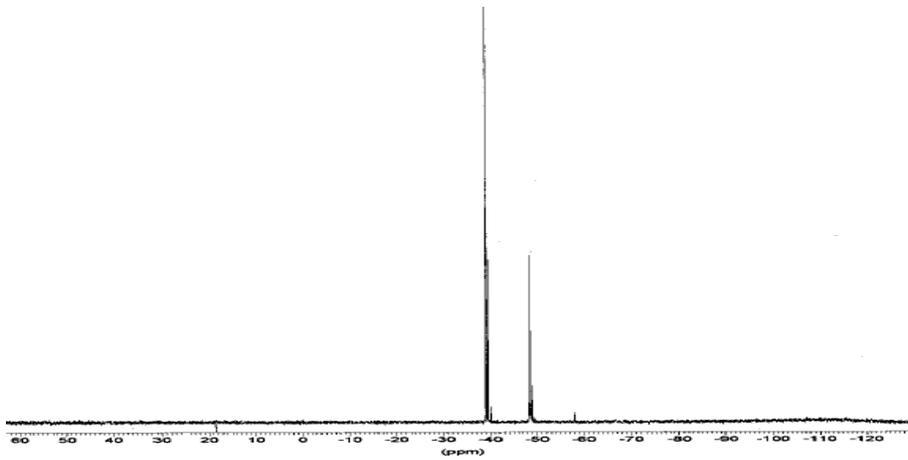


Abb. 98: ^{29}Si -NMR spektroskopische Untersuchung einer HF=1,5 GPTS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

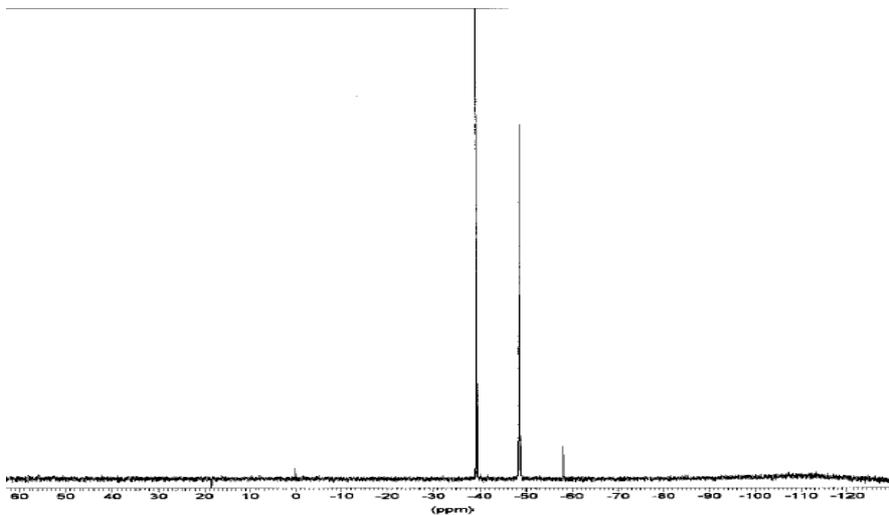


Abb. 99: ^{29}Si -NMR spektroskopische Untersuchung einer HF=2 GPTS Lösung nach 2 h Hydrolysezeit bei Raumtemperatur

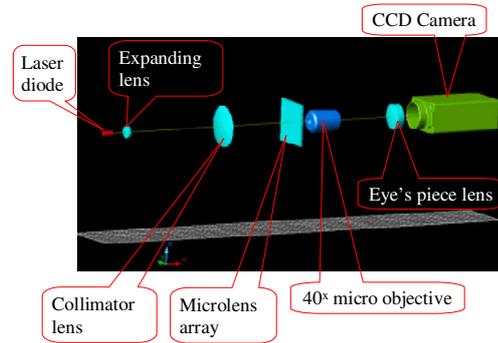
6.4 Auswertung der Industrieanfrage aus Kapitel 4.3

MicroLens Samples #13-9, #13-10 Test Results

St.-Petersburg

16 May 2000

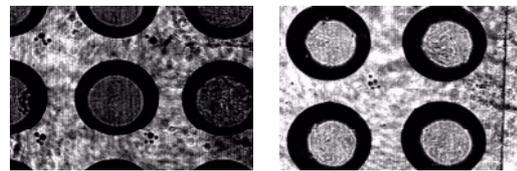
Experimental Setup Scheme



Experimental Conditions

Experimental setup consists of two parts – collimator and camera. Laser diode light beam with wavelength 0.62-0.64 μm is expanded with expanding lens and then parallel light beam is forming with collimator lens. Tested microlens array is incorporated into this parallel beam and image in focal plane is observed with CCD camera. Two-component optical scheme were used to register following images: first is different micro objective and second is eye's piece lens with focal length about 95 mm.

MicroLens Array Layout

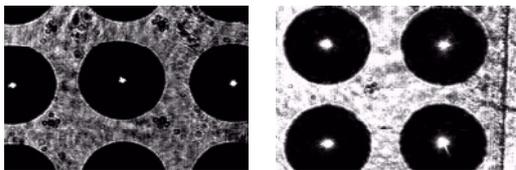


Sample #13-9

Sample #13-10

*Field of view – 4.9*3.6 mm

MicroLens Array Focal Point Image (1/2)



Sample #13-9

Sample #13-10

*Field of view – 4.9*3.6 mm

MicroLens Array Focal Point Image (2/2)

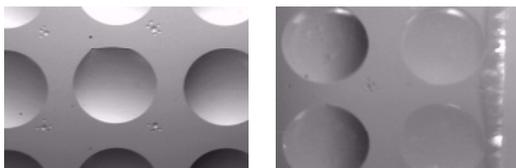


Sample #13-9

Sample #13-10

*Field of view – 0.26*0.2 mm

MicroLens Array Surface Quality (2/2)

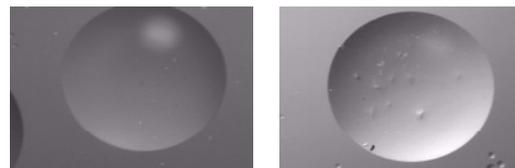


Sample #13-9

Sample #13-10

*Field of view – 4.9*3.6 mm

MicroLens Array Surface Quality (2/2)



Before focal point

After focal point

*Field of view – 2.5*1.8 mm

Conclusions

- Layout rectangularity and uniformity should be improved
- Microlens surface sphericity is acceptable but in some cases lens surface defects occur
- Focal point image quality is sufficient
- Focal length is about 6 mm
- Focal length repeatability from sample to sample is not acceptable (within 10% range)
- Focal length repeatability within single sample is enough (within 5% range)
- Repeatability of focal point image quality is good
- Focal point spot size is about 70-80 μm

6.5 Chemikalienliste

Substanz	Hersteller
3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan	Degussa AG
Tetraethylenglykoldimethacrylat	Fluka GmbH
3-Metacryloxypropyltrimethoxysilan	Degussa AG
Salzsäure (37%)	Merck
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan	ABCR
vollentsalztes Wasser	INM
Byk 306	Byk Chemie
Ammoniakwasser (25%),	Fluka GmbH
H ₂ O ₂ (35%)	Fluka GmbH
Irgacure 184	Ciba
Ethanol	Merck
Tetraethoxysilan	Degussa
dip.red13	Sigma-Aldrich
HABA	Sigma-Aldrich
acid blue29	Sigma-Aldrich
Rh 6G	Sigma-Aldrich

7 Literaturverzeichnis

- 1 G. Philipp, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 1984, 63, 283.
- 2 C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1989.
- 3 B. Boury, R. J. P. Corriu, Adv. Mater. 2000, 12, 989.
- 4 R. J. P. Corriu, Angew. Chem. 2000, 112, 1433; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 1376.
- 5 B. M. Novak, Adv. Mater. 1993, 5, 422.
- 6 C. Rottman, M. Ottolenghi, R. Zusman, O. Lev, M. Smits, G. Gong, M. L. Kagan, D. Avnir, Mater. Lett. 1992, 13, 293.
- 7 Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, S. Kalluri, W. H. Steier, Y. Shi, J. H. Bechtel, Chem. Mater. 1994, 6, 1899.
- 8 Sol-Gel Optics, Processing and Applications (Hrsg.: S. C. Klein), Kluwer Academic, Boston, 1994.
- 9 C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem. 1994, 18, 1007.
- 10 D. Avnir, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 330.
- 11 K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, B. Dunn, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1995, 4, 67.
- 12 C. Sanchez, B. Lebeau, Pure Appl. Opt. 1996, 5, 689.
- 13 H. Jiang, A. K. Kakkar, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3657.
- 14 Sven Warnck, Informationsreihe der VDI/VDE-Technologiezentrum, Infobörse, 2002, 36
- 15 H.E. Bergna: The Colloid Chemistry of Silica. Advances in Chemistry Series 234, American Chemical Society, Washington DC, American Chemical Society; 1994; pp. 21-38.
- 16 P. Judeinstein and C. Sanchez, J. Mater. Chem., 1996, 6, 511.
- 17 H. Schmidt: Werkstoffe aus organisch modifizierten Silicaten. Umschau 6 (1985), 346-349.
- 18 J. Ebelman, Lieb. Ann. Chem. 1846, 57, 319-324.
- 19 C. J. Brinker, W. Scherer, Sol Gel Science The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing (San Diego, 1990).
- 20 M. Buckley, M. Grennblatt, J. Chem. Education 1994, 71, 599-602.
- 21 R. A. Assink, B. D. Kay, J. Non-Cryst. Solids 1988, 99, 359-.
- 22 W. G. Klemperer, S. R. Ramamurthi, J. Non-Cryst. Solids 1990, 121, 16-.
- 23 M. Yamane, S. Inove, A. Yasumori, J. Non-Cryst. Solids 1984, 63, 11-21.
- 24 C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, D. B. Kay, C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 1984, 63, 45-59.
- 25 D. R. Uhlmann, B. J. Zelinski, L. Silverman, S. B. Warner, B. D. Fabes, W. Doyle, Science of Ceramic Chemical Process, eds. L. L. Hench, D. Ulrich, Wiley, New York 1986, 173-184.
- 26 R. Corriu, D. Leclercq, Angew. Chem. 1996, 108, 1524-1540.
- 27 E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, J. Adh. Sci. Technol. 1992, 6, 127-149.
- 28 L. H. Sommer, G. A. Parker, N. Lloyd, C. Frye, K. Michael, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 857.
- 29 D. R. Uhlmann, B. J. Zelinski, G. E. Wnok, Better Ceramics Through Chemistry, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich, New York, 1984, 59-66.

-
- 30 R. Campostrani, G. Carturan, G. Soraru, P. Traldi, *J. Non-Cryst. Solids* 1989, 108, 315-321.
 - 31 R. E. Timms, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1969-1978.
 - 32 H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* 1984, 63, 1-14.
 - 33 H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1997, 109, 667-669.
 - 34 K. Piana, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1993.
 - 35 R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 5702-5712.
 - 36 K. J. McNeill, J. A. Di Caprio, J. D. Welsh, F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 1859-1868.
 - 37 C. Chuit, R. J. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* 1993, 93, 1371-1386.
 - 38 R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* 1991, 10, 3200-3209.
 - 39 J. A. Deiters, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7197-7209.
 - 40 K. Kazmierski, J. Chojnowski, J. McVie, *Europ. Polym. J.* 1994, 30, 515-527.
 - 41 D. R. Uhlmann, B. J. Zelinski, L. Silverman, S. B. Warner, B. D. Fabes, W. Doyle, *Science of Ceramic Chemical Process*, eds. L. L. Hench, D. Ulrich, Wiley, New York 1986, 173-184.
 - 42 Schmidt, H. and Seiferling, B., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 73* (1986), 739.
 - 43 Peter F. James: *The gel to glass transition: Chemical and microstructural evolution*, *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988) 93-114.
 - 44 R. Kasemann, S. Brück and H. Schmidt: in *Proceedings 2nd Eurogel Conf.*, June 2-5 (1991), Saarbrücken.
 - 45 R. Kasemann, H. Schmidt: *Proc. First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Château de Bierville/France, November 1993.
 - 46 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Nachdr. d. 3. Aufl. (Wiley-VCH, 1988)
 - 47 E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Meyer, *Angew. Chem.* 1999, 11, 2288-2309.
 - 48 R. J. P. Corriu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1109-1121.
 - 49 U. Georgi, *Funktionalisierte Gelsichten aus Tetraethoxysilan und alkyltriethoxysilan*, Dissertation, 1998, Freiberg.
 - 50 E. A. Williams, J. D. Cargioli, R. W. LaRochelle, *J. Organomet. Chem.* 1976, 108, 153-158.
 - 51 Hoebbel, D., Pitsch, I., Janke, H., Costisella, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990, 588, 199.
 - 52 C. R. Silva, C. Airoldi, *J. Coll. Int. Sci.* 1997, 195, 381-387.
 - 53 H. G. Elias, *Polymere - Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, UTB für Wissenschaft ed. (Huthig & Wepf, 1996).
 - 54 J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Chemie / Physik (Vieweg, 1997).
 - 55 C. J. Brinker, G. W. Scherer (1990) „*Sol-Gel Science* , *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*“, Academic Press., Inc., New York
 - 56 S. F. Kistler, Peter M. Schweizer (1997) „*Liquid Film Coating*, *Scientific principals and their technological implications*“, Chapman & Hall, London
 - 57 J. L. Vossen, W. Kern (1978) „*Thin film processes*“, Academic Press, Inc., San Diego

-
- 58 G. Spur (1987) „Abtragen, Beschichten, vol. 4. Abtragen, Beschichten und Wärmebehandeln“, Carl Hanser Verlag, München
 - 59 H. Dislich (1988) in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers Preforms, Electronics and Specially Shapes (L. C. Klein, ed.), pp. 50 - 79, Noyes Publications, New York
 - 60 C. J. Brinker, A. J. Hurd (1995) in Sol-Gel Science and Technology, Ceramic Transactions vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka, L.C. Klein, ed.), pp. 157 - 171, The American Ceramic Society, Los Angeles
 - 61 S. F. Kistler, Peter M. Schweizer (1997) „Liquid Film Coating, Scientific principals and their technological implications“, Chapman & Hall, London
 - 62 C. J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G. C. Frye and C. S. Ashley (1992) Journal of Non-Crystalline Solids 147 & 148, 424-436
 - 63 L. D. Landau, V. G. Levich (1942) Acta Phys. Chim. URSS 17, 42 - 54
 - 64 L. D. Landau, V. G. Levich (1942) Acta Phys. Chim. URSS 17, 42 - 54
 - 65 L.E. Scriven, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988), 717
 - 66 M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press (1992)
 - 67 M. Konuma, Film Deposition by Plasma Techniques, Springer-Verlag, Berlin, New York 1992
 - 68 Eastman Kodak Co., U.S. Patents 2,852,379, 1958, and 2,940,853, 1960.
 - 69 M. C. Hutley, „Optical techniques for the generation of microlens arrays“, J. Mod. Optics ,37, 253 (1990)
 - 70 L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, Eds., ACS Symposium Series, No. 219, American Chemical Society, Washington, DC, 1983, p. 10.
 - 71 M. Weck und M. Day, IDR 05/2001 (2001).
 - 72 A. Gombert und H. Lerchenmüller, Patent DE19708776 (1997).
 - 73 C. Kallinger et al., Advanced Materials 10, 920 (1998).
 - 74 Heinz-Josef Homann: Lehrbuch Siebdruck Druckformherstellung. Eigenverlag Homann, Emmendingen, 1995
 - 75 Menz,W.; Mohr, J.: Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim 1997
 - 76 M. Dickerhof, P. Kohlhepp, P. Jakobs, A. Schmidt, SSGRR 6, L'Aquila, I, August 6-12, 2001 Proc. on CD ROM (2001)
 - 77 CHIP 8/94 S. 104 - 112
 - 78 Hue P. Le, Journal of Imaging Science and Technology 42: 49–62 (1998)
 - 79 Kyser, E. L.; Sears, S. B.: Method and apparatus for recording with writing fluids and drop projection means therefor. US Patent 3,946,398, März 1976 (Angemeldet Juni 1970)
 - 80 Zoltan, S. I.: Pulsed droplet ejecting system. US Patent 3,683,212, Aug. 1972 (Angemeldet Sept. 1970)
 - 81 Heinzl, J.; Rosenstock, G.: Lautloser Tintendruck für Schreibstationen. Siemens-Zeitung 51 (1977) S.219-221
 - 82 C. Gerthsen, Hans O. Kneser, H. Vogel, Physik (1989)294-295
 - 83 Prospekt der Fa. microdrop Technologies GmbH, D-22844 Norderstedt

-
- 84 VIBRIT: Piezo-Keramik von Siemens. Firmenprospekt und Datenblatt der Siemens AG, Best.-Nr.: ZT/KPW/9005, 190 163 PA 11802, bzw. ZT/KPW/9006, 190 167 Db 10802
 - 85 HEIDER, U.: Piezokeramik als Antriebsselement in einem Nadeldrucker. Diss. TU München 1976
 - 86 TICHY, J.; GAUTSCHI, G.: Piezoelektrische Messtechnik. Springer Verlag, Berlin, 1980
 - 87 ROSENSTOCK, G.: Erzeugung schnell fliegender Tropfen für Tintendrucker mit Hilfe von Druckwellen. Diss. TU München 1982
 - 88 Rump, G. C.: Wie Druck gemacht wird. Drucken ohne Anschlag. DOS International. 1991, 3, S. 102-119
 - 89 H. Grob, *Plastics Engineering* 43 (6) (1987) 39-41
 - 90 J. Kroschwitz, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York: Wiley, Vol. 4 (1985) 599-606
 - 91 P. Kiddell, *British Plastics & Rubber*, Jan (1996) 21-27
 - 92 W. Krause, *Kunststoffberater* 3 (1992) 37-41
 - 93 H. Teschner, *Offsetdrucktechnik*, Fellbach: Fachschriften-Verlag GmbH, 9. Auflage 1995
 - 94 Young, T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (1805), 95, 65
 - 95 Girifalco, L. A., Good, R. J., *J. Phys. Chem.*, (1957), 61, S. 904; *ibid.*, (1960), 64, 561
 - 96 *Chemie Fachlexikon*, 2. verbesserte Auflage, Verlag Harri Deutsch Thun Frankfurt/M (1979)., und Näser, K. H., *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983)
 - 97 Schwabe, K., *Physikalische Chemie*, Band 1, 2. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin (1975), 395
 - 98 C. Isenberg, "The Science of Soap Films and Soap Bubbles", Tieto, Clevedon 1978
 - 99 *Gebrauchsanweisung und Handbuch zu Tensiometer*, Krüss, INM-Bestand
 - 100 Bartlott, W. & M. Wininger (eds.) (2001): "Biodiversity. A challenge for development research and policy". Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, pp. 429
 - 101 Bartlott (2000) *Deutscher Umweltpreis 1999*, S. 49-51
 - 102 Senior, John M.: *Optical Fiber Communications - Principles and Practice*, „Englewood Cliffs, NJ“ u.a., Prentice Hall, (1985), S. 156-172
 - 103 D. Daly, R..F. Stevens, M.C. Hutley and N. Dacies, „The manufacture of microlenses by melting photoresist“, *J. Phys.*, E1, 759 (1990)
 - 104 Tiziani H. J., Uhde H. M.; "Three dimensional analysis by a microlens array confocal arrangement", *Appl. Opt.* 33 (4), 567-572 (1994)
 - 105 Pressemitteilung „Perfekt sehen - dank Mikrolinsen nicht länger ein Traum“ der Universität Mannheim am 15.05 2002
 - 106 Presby and C. R. Giles, „Asymmetric fiber microlenses for efficient coupling to elliptical laser beams“, *IEEE Photonics Technology Letters* ,5, 184 (1993)
 - 107 Messeflyer auf der Photokina 2002 der Fa. B+W Group Germany GmbH; D-33790 Halle
 - 108 Stefan Gedicke, „Entwicklung und Charakterisierung eines hochtemperaturbeständigen Bindemittels für Dämmstoffe aus Glaswolle“, *Dissertation*, 2001, S. 41ff
 - 109 W. Brown, *Dynamic light scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1993.

-
- 110 Broschüre „Ultraviolette Lampen“ der Firma Heraeus GmbH, D-63450 Hanau
- 111 M. Schneider, W. Webb, Applied Optics 14 (1975), 2809
- 112 Sol-Gel Science and Technology, M.A. Aegerter, M. Jaffelicce, D.F. Souza, E.D. Zanotto (Hrsg.),
World Scientific Publishing Co. PTE Ltd. Singnapore 1989,432
- 113 Bayer Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 1988
- 114 Persönliche Mitteilung, Fa. Röhm GmbH & Co. KG, 1997
- 115 R. Kasemann, S Brück, H. Schmidt: 66. Glastechnische Tagung, 25 - 27 Mai (1992) Fulda, 28
- 116 Patentanmeldung DE 59203695 C0
- 117 H. Brandl, D. Weiß, E. Täuscher; Praxis der Naturwissenschaften-Chemie; 3/53(2004)2-4
- 118 D. A. Hinckley, P. G. Seybold, D. P. Borris, Solvatochromism of rhodamine solutions,
Spectrochim. Acta, 1986, 42A (6), 747
- 119 D. A. Hinckley und P. G. Seybold: Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions.
Spectrochimica Acta 42A (6) 747-754 (1986)