

“Untersuchung beschichteter Gläser für die
Heißformgebung“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Ing. Christian Worsch
geboren am 10.11.1980

Gutachter

1. Prof. Dr. Dr.-Ing. habil. Christian Rüssel, Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Dörte Stachel, Jena

Tag der Verteidigung: 05.05.2010

Abstract

Der Werkstoff Glas ist in der Mikrosystemtechnik, unter anderem auf Grund seiner optischen Funktionalität, chemischen Beständigkeit, als auch hohen Temperaturstabilität, ein vielseitig nutzbarer Werkstoff. Hierbei spielen funktionale Strukturen, welche auf einem Glaswafer aufgebracht werden, eine große Rolle. Technologien zur Mikrostrukturierung des Werkstoffs sind bisher wirtschaftlich wenig effizient. Die Heißformgebung ist ein Strukturierungsverfahren mit großem Potential, besonders für große Stückzahlen. Im Gegensatz zur klassischen Formgebung von Glas mit Kontaktwerkzeugen erfolgt die Heißformgebung zur Mikrostrukturierung isotherm oder annähernd isotherm; das heißt das Formwerkzeuge hat wesentlich höhere Temperaturen als beispielsweise in der Hohlglasindustrie. Daher ist dieses Verfahren durch Haft- und Klebeerscheinungen zwischen Werkzeug und Glas beschränkt. Bisher wurde mittels Werkzeugbeschichtungen versucht dieses Problem zu lösen. Dies war allerdings nur bedingt erfolgreich.

In der vorliegenden Arbeit soll hingegen mit Hilfe einer Beschichtung des Glases, nicht des Werkzeuges, die Haft- und Klebeneigung der Gläser im Heißformgebungsprozess verhindert werden. Als Beschichtungstechnologie werden kostengünstige und bewährte Prozesse eingesetzt. Ein besonders ökonomisches Verfahren, zum Aufbringen von oxidischen Schichten, ist hierbei die Flammenpyrolyse. Die Struktur und Eigenschaften, von mittels Flammenpyrolyse abgeschiedenen, silikatischen Schichten werden zunächst charakterisiert und zusammen mit weiteren Schichtsystemen auf ihre Eignung als Glassubstratbeschichtung im Heißprägeprozess untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielstellung	6
2	Einleitung	7
2.1	Glas in der Mikrosystemtechnik	7
2.2	Mikrostrukturierung von Glas	7
2.3	Kleben von Glas	9
2.4	Beschichtetes Glas in der Mikrosystemtechnik	9
2.5	Beschichtungsverfahren	10
2.5.1	Flammenpyrolyse	10
2.5.2	Sol-Gel-Prozess	12
3	Experimenteller Teil	14
3.1	Beschichtung der Substrate	14
3.1.1	Auswahl und Vorbehandlung der Substrate	14
3.1.2	Pyrosil Beschichtung	15
3.1.3	Beschichtungen für das Heißprägen	17
3.2	Charakterisierung der Pyrosil-Schichten	18
3.2.1	Elektronenmikroskopie	19
3.2.2	Profilometrie	19
3.2.3	Optische Transmissionsspektroskopie	19
3.2.4	Kontaktwinkelmessungen	20
3.2.5	Weitere Methoden zur Schichtcharakterisierung	21
3.3	Charakterisierung des Heiztisches zur Substratheizung	22
3.4	Heißprägen beschichteter Gläser	23
3.4.1	Voruntersuchungen der Glassubstrate mit und ohne Beschichtung	24
3.4.2	Duktilitätsuntersuchungen	25
3.4.3	Prägen von Test- und Demonstrationsstrukturen	26
3.4.4	Charakterisierung der geprägten Proben	28
4	Ergebnisse	29
4.1	Charakterisierung der Pyrosil-Schichten	29
4.1.1	Simulation der Spektren	29
4.1.2	Einfluss der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge	31
4.1.3	Einfluss der Substrattemperatur	37
4.2	Temperatur- und Haftkraftuntersuchungen der beschichteten und unbeschichteten Substrate	42
4.3	Charakterisierung der Duktilitätsproben	45
4.4	Charakterisierung der Test- und Demonstrationsstrukturen	58

5	Diskussion	69
5.1	Pyrosilbeschichtungen	69
5.2	Heißformgebung von beschichteten Glaswafern	73
5.2.1	Temperaturbeständigkeit und Haftkräfte	73
5.2.2	Duktilitätsuntersuchungen	75
5.2.3	Test- und Demonstrationsstrukturen	78
5.2.4	Eignung der Glassubstratbeschichtungen für die Mikro- systemtechnik	80
6	Zusammenfassung	83
A	Anhang	87
	Abbildungsverzeichnis	87
	Tabellenverzeichnis	91
	Symbole- und Abkürzungen	92
	Literatur	94
	Danksagung	104

1 Zielstellung

Diese Arbeit unterteilt sich in 2 Teilbereiche:

Zunächst wird das bereits etablierte Pyrosil-Verfahren, welches auf dem Prinzip der Flammenpyrolyse basiert, bzw. die damit abgeschiedenen silicatischen Schichten untersucht. Es sollen die technologischen Parameter des Prozesses klassifiziert und ihr Einfluss auf die Eigenschaften der so erzeugten Pyrosilschichten dargelegt werden. Vor allem die Einflussfaktoren, welche bei einer Integration des Verfahrens in kontinuierliche Produktionsprozesse wichtig sind, wie die Anzahl an Beschichtungsdurchgängen und die Substrattemperatur, sollen untersucht werden. Im Vordergrund soll dabei ihr Einfluss auf die Schichtdicke und -brechzahl, die optischen Eigenschaften sowie die Oberflächenstruktur der Schichten stehen.

Im zweiten Bereich werden die Pyrosilschichten, zusammen mit weiteren Schichtsystemen, auf ihre Eignung als Glassubstratbeschichtung im Heißprägeprozess untersucht. Dabei sollen weitere, sowohl oxidische als auch nichtoxidische Schichten mittels bewährter und hinreichend charakterisierter Beschichtungstechnologien aufgebracht werden. Die Schichten sollen auf ihre Stabilität bei Prozessbedingungen sowie auf das Verhalten beim Umformen untersucht werden. Es soll ermittelt werden, ob die Schichten zur Verhinderung von Haft- und Kleberscheinungen beim isothermen Heißprägen eingesetzt werden können. Des Weiteren soll ihr Einfluss auf die Formausbildung von Demonstrationsstrukturen bewertet werden. Es ist zu prüfen, ob eine Entfernung der nichtoxidischen Schichten nach dem Prägeprozess möglich ist.

2 Einleitung

2.1 Glas in der Mikrosystemtechnik

Mikrosysteme verknüpfen verschiedene Funktionen, Materialien, Komponenten und Technologien, meist in Verbindung mit mikroelektronischen Schaltungen zu einem integrierten System. Hierfür werden unterschiedliche Basistechnologien, unter anderem die Mechanik, die Fluidik, die Optik, die Biotechnologie sowie die Elektronik, in der Mikrosystemtechnik vereint. Die intelligente Integration in kompakte Systeme bietet vielfältige Anwendungen beispielsweise in Bereichen der Automobiltechnik, Haustechnik, Life Sciences, Telekommunikation sowie Handel und Logistik.

Mit anorganischen Gläsern steht der Mikrosystemtechnik eine Werkstoffklasse mit breit gefächerten Zusammensetzungen und Eigenschaften zur Verfügung. Die Vorteile von Glas sind dabei im Allgemeinen die chemische Beständigkeit, thermische Stabilität, sowie hohe Alterungsbeständigkeit [Katsuki06]. Für Anwendungen in der Mikrofluidik sind die dielektrischen Eigenschaften, eine hohe mechanische Stabilität, wie auch die Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung vorteilhaft. Auf Grund der Biokompatibilität sind Glassubstrate auch in der Biotechnologie und Medizintechnik einsetzbar [Tay06, Kahn07]. In Bezug auf optische Anwendungen zeichnet sich der Werkstoff Glas durch eine in einem großen Bereich variable Brechzahl sowie eine hohe Transparenz aus [Brinksmeier04, Yan09].

Ähnlich Waferlevel-Prozessen können funktionale Strukturen als Array auf einem Glaswafer aufgebracht werden [Schubert06]. Je nach Anwendungsgebiet können solche Strukturen flächige und punktförmige Kavitäten, Kanalstrukturen sowie Durchbrüche für elektrische oder fluidische Kontakte sein.

2.2 Mikrostrukturierung von Glas

Bisher werden für die Herstellung von Mikrostrukturen in Glas verschiedene abtragende Verfahren der Materialbearbeitung angewendet. Zu nennen sind hierbei die seriellen Verfahren mittels Laser, Wasserstrahl, Sandstrahl und das Ionenätzen. Weiterhin werden auch spanende Fertigungsverfahren wie das Mikroschleifen, -fräsen und -bohren untersucht [Belloy02, Merz03, Park04]. Die genannten Verfahren führen allerdings zu rauen Oberflächen, schädigen das Glas an der Bearbeitungsstelle oder es muß aufwändig nachbearbeitet werden. Eine weitere Möglichkeit der Mikrostrukturierung sind parallele Verfahren wie das Ätzen bzw. die Fotostrukturierung. Hierbei werden Spezialgläser unter anderem mittels UV-Bestrahlung belichtet, an-

schließend getempert und durch Ätzen fixiert. Diese Verfahren sind allerdings auf fotostrukturierbare Spezialgläser (zum Beispiel Foturan®) beschränkt [Corman98, Fujimura00, Hessler01, Mourzina05, Tay06]. Insbesondere bei Strukturen im μm -Bereich oder optischen Oberflächengüten werden die bisher genannten Fertigungsverfahren den Anforderungen nicht gerecht. Eine weitere Limitierung ist die eingeschränkte Geometrievielfalt, sowohl für das Substrat als auch für die erreichbaren Mikrostrukturen. Daher sind die genannten Verfahren meist nur für eine Prototypenfertigung oder für sehr kleine Serien wirtschaftlich sinnvoll.

Eine Alternative zur Fertigung von mikrostrukturierten Glasbauteilen, insbesondere bei größeren Stückzahlen, bieten die Abformverfahren [Becker00, Ebeling02, Leitel06, Schubert06, Takahashi07]. Hierbei wird das Glas in einem durch Erhitzen erzeugten viskosen Zustand durch ein Werkzeug geformt. Dieser Zustand kann sowohl das gesamte Substrat, als auch nur oberflächennahe Regionen betreffen. Der Nachteil dieser Verfahren liegt derzeit in der eingeschränkten Formgenauigkeit und Werkzeugstandzeit. Diese sind durch das Haft- bzw. Klebeverhalten des Glases am Werkzeug begrenzt [Klocke04]. Durch ein Ankleben des Werkstücks am Werkzeug kann es beim Entformprozess zu einer Zerstörung des Werkstücks bzw. zu einer Beschädigung (durch Strukturausbrüche oder Glasrückstände) des Werkzeuges kommen. Hohe Viskositäten, d.h. niedrigere Temperaturen, senken zwar die Klebeneigung des Glases (siehe Abschnitt 2.3), führen allerdings zu einer deutlich höheren Umformkraft, welche kurze/schnelle Produktionszeiten unmöglich macht.

Um ein Kleben des Glases am Werkzeug zu verhindern ist beim Blankpressen das Prägewerkzeug kälter als das Glassubstrat. Dies schränkt allerdings die erzielbare Formvielfalt und/oder die Abbildungstreue stark ein [Hock04, Hug05]. Wirtschaftliche Vorteile können nur erzielt werden, wenn die Formgebung bei möglichst hohen Temperaturen durchgeführt wird. Hohe Temperaturen ermöglichen größere Umformgrade bei höheren Umformgeschwindigkeiten. Für hohe Aspektverhältnisse und Strukturbreiten im μm -Bereich ist es weiterhin notwendig unter isothermen Prozessbedingungen abzuformen [Hock03]. Um hierbei ein Kleben des Glases zu verhindern wurden bisher die Umformwerkzeuge beschichtet. Ein Problem stellt hierbei der Schichtverschleiß und damit das Schichtversagen dar, da die Klebeneigung auch zwischen der Beschichtung des Werkzeuges und dem Glas zum Wirken kommt. Die Strategie der Werkzeugbeschichtung zeigte nur begrenzten Erfolg und brachte befriedigende Ergebnisse nur in Bezug auf den klassischen Pressvorgang [Rieser04]. Eine Verschiebung der Klebetemperatur zu den niedrigen Viskositäten beim isothermen Heißprägeprozess wurde nicht beobachtet.

2.3 Kleben von Glas

Bisher besteht noch keine wissenschaftlich belegte, eindeutige Erklärung des physikalisch/chemischen Effekts der dem Kleben zu Grund liegt. In der Literatur findet man weder eine klare Definition der sogenannten „Klebetemperatur“ noch eine allgemein akzeptierte Messvorschrift zu deren Bestimmung. Allgemein anerkannt ist meist nur, dass das Klebeverhalten des Glases eine direkte Funktion der Viskosität zu sein scheint. Dies bedeutet, dass Glasschmelzen einer bestimmten Viskosität auch ein bestimmtes Klebeverhalten aufweisen. Dabei wurde festgestellt, dass die Glaszusammensetzung auf diesen Zusammenhang wenig Einfluss hat [Rieser04]. Daher ist die Temperatur ein entscheidender Parameter, da sie die Viskosität des Glases bei gegebener Zusammensetzung bestimmt. Je höher die Temperaturen bzw. je niedriger die Viskosität desto höher ist die Klebeneigung des Glases.

Für das isotherme Heißprägen von Gläsern ist es zweckmäßig zwischen **Haften** und **Kleben** zu unterscheiden. Für diese Arbeit sind diese beiden Begriffe wie folgt definiert: Unter **Haften** versteht man, wenn sich das Substrat vom Werkzeug nur unter Aufbringung deutlich meßbarer Kräfte trennen läßt. Dagegen spricht man von **Kleben**, wenn das Werkzeug nicht mehr vom Substrat getrennt werden kann, ohne das es dabei zu einer Zerstörung des Substrats oder einer Beschädigung des Werkzeugs kommt. Die Temperatur bei der das Kleben auftritt wird Klebetemperatur genannt.

2.4 Beschichtetes Glas in der Mikrosystemtechnik

Dünne Schichten zeigen oft Eigenschaften, welche von massiven Körpern nicht erreicht werden können. Durch das Beschichten von Glas können die Einsatzmöglichkeiten dieses Werkstoffes stark erweitert werden. Die Vielzahl an funktionalen Schichten (Farbschichten, Antireflexschichten, optische Filter, Sensoren, Katalysatorschichten, Spiegelschichten, Lichtwellenleiter, Diffusionssperrschichten, Korrosionsschutzschichten) zeigen deren Potential. Diese Vorteile können auch im Bereich der Mikrosystemtechnik genutzt werden, um neue Anwendungsfelder zu schaffen.

Wie bereits erwähnt, ist das Heißprägen ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen aus Glas. Hier können Oberflächenbeschichtungen zu einer Verminderung der Klebeerscheinungen führen. Anders als bei bisherigen Verfahren kann eine Beschichtung des Substratglases eine Entkopplung der Viskosität des Glases im Volumen von dem Klebeverhalten an der Oberfläche ermöglichen. Im Gegensatz zu Werkzeugbeschichtungen ist hierfür eine viel größere Auswahl an Schichtsystemen möglich. Da bei jedem Umformvorgang ein neues Substrat mit

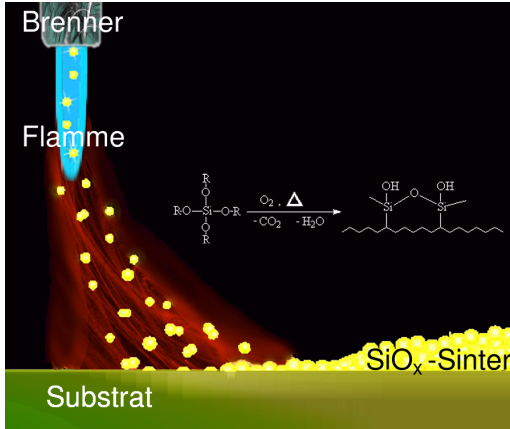


Abbildung 1: schematische Darstellung der flammenpyrolytischen Beschichtung

intakter Beschichtung vorliegt, herrschen immer identische Anfangsbedingungen. Die Anforderungen an die Beschichtungstechnologie sind bei einem ebenen Substrat sehr viel geringer als bei einer Werkzeugbeschichtung. Die Beschichtung muß in gewissen Grenzen duktil sowie chemisch und mechanisch stabil sein. Weiterhin muß diese beständig für den im Prägeprozess anwendbaren Temperaturbereich sein. Prinzipiell dafür geeignet sind sowohl dünne metallische Schichten, Schichten aus amorphem Kohlenstoff, als auch sehr dünne keramische Schichten.

2.5 Beschichtungsverfahren

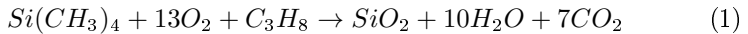
2.5.1 Flammenpyrolyse

Die Flammenpyrolyse, oder auch Combustion Chemical Vapour Deposition (CCVD), ist ein Beschichtungsverfahren. Grundprinzip ist die Abscheidung von Reaktionsprodukten einer in einer Brennergasflamme zersetzten chemischen Substanz. Diese Substanz, Precursor genannt, kann sowohl gasförmig, flüssig oder als Suspension vorliegen. Zusammen mit einem Trägergas wird der Precursor in der Brennerflamme verdampft oder zerstäubt und anschließend, auf Grund thermischer Prozesse, zersetzt [Heft08]. Abbildung 1 zeigt das Prinzip der Flammenpyrolyse schematisch am Beispiel eines siliciumorganischen Precursors.

Im reduzierenden Teil der Flamme werden die organischen Restgrup-

pen des Precursors komplett aufgespalten. Im Fall einer siliciumhaltigen Substanz liegt nun freies Silicium bindungsfähig vor. Anschließend können die freien Siliciumatome im oxidierenden Bereich der Brennerflamme mit vorhandenen Sauerstoff, reaktiven Wasser- und OH-Molekülen sowie weiteren Siliciumatomen reagieren [Weidl07]. Die Flamme wird in Kontakt mit dem Substrat gebracht wodurch sich die entstehende hochreaktive Spezies (Silicatteilchen, welche zum Teil radikalisch sind) als Schicht abscheiden kann. Hierbei vernetzen die Silicatagglomerate sowohl untereinander, als auch mit der Substratoberfläche. Im Gegensatz zum rein thermischen CVD-Prozess liefert die Flamme die nötige Energie zur Umsetzung des Precursors in das schichtbildende Material. Je nach chemischer Zusammensetzung des Precursors geschieht dies durch pyrolytische und/oder hydrolytische Reaktionen.

Im Fall des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Precursors „Tetramethylsilan“ kann die Reaktion wie folgt dargestellt werden.



Die Steuerparameter für diesen Prozess sind unter anderem der Brennerabstand zum Substrat, die Flammentemperatur, der Gasdruck, der verwendete Precursor und dessen Konzentration, die Brennergeschwindigkeit und -geometrie sowie die Anzahl der Beschichtungsdurchläufe. Je nach Prozessregime sind so Schichten unterschiedlicher Dicken, Strukturen und Eigenschaften herstellbar.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden kann [Hunt93, Tiller05a]. Im Vergleich zu anderen unter Normaldruck arbeitenden Verfahren (z.B. thermische CVD, Sol-Gel) sind hohe Substrattemperaturen oder eine thermische Nachbehandlung nicht notwendig. Der CCVD-Prozess ist gut skalierbar, wobei Substratgrößen von wenigen Quadratmillimetern bis zu vielen Quadratmetern im Durchlauf beschichtet werden können. Somit ist es möglich, ebene Substrate (Flachglas, Kunststofffolien, etc.), quasi eindimensionale Substrate (Fäden, Drähte, etc.) oder auch andere konkret geformte Produkte, zu beschichten. Die zum Beschichten notwendigen Brenner lassen sich gut in bestehende Fertigungsprozesse integrieren [Tiller05b]. Mögliche Stellen der Integration des Pyrosil-Verfahrens in den Floatglasprozess sind in Abb. 2 gezeigt.

Dies macht die Flammenpyrolyse zu einem einfachen und ökonomischen Beschichtungsverfahren. Dem Gegenüber gibt es bei dem CCVD-Prozess auch Einschränkungen. Die erhaltenen Schichten können nicht in einer Schichtreinheit erhalten werden, wie sie im Reinraum oder bei Vakuum-

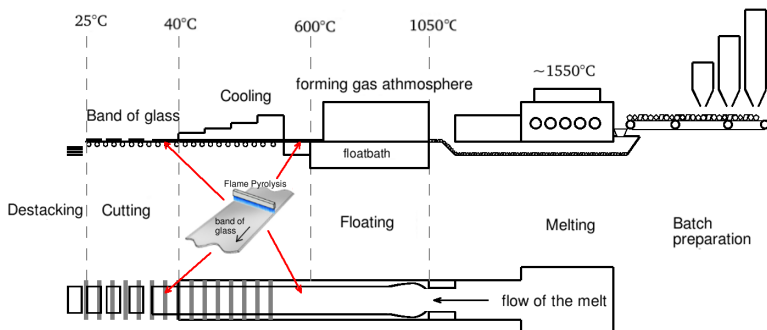


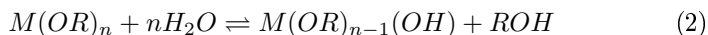
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Integration des Pyrosil-Verfahrens in den Floatglas-Prozess

prozessen erzielt werden. Da nicht unter Luftausschluss gearbeitet wird sind hauptsächlich oxidische Schichten herstellbar. Durch gezielte Veränderungen der Abscheidparameter und des Schichtaufbaus ist es bisher nur bei wenigen Elementen möglich auch nichtoxidische Schichten zu erzeugen.

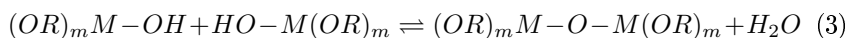
Das Verfahren wurde in den 1980er Jahren zur Herstellung silicatischer Schichten entwickelt [Tiller89]. Diese werden vorwiegend zur Flammenvorbehandlung bzw. als Haftvermittler unter verschiedenen Namen kommerziell eingesetzt (z.B. Silicoater, Pyrosil®, Surasil®, Nanoflame). Inzwischen sind mittels CCVD viele weitere Schichten und Schichtsysteme, beispielsweise Zirkonate, Titanate, Aluminate, Spinelle und Zinkoxid, herstellbar [Stollberg97, Polley99, Stollberg05, Struppert09].

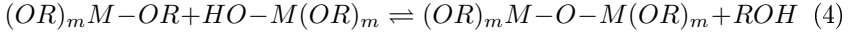
2.5.2 Sol-Gel-Prozess

Vorraussetzung für den Sol-Gel-Prozess ist eine hydrolysierbare Spezies, im Allgemeinen Metallalkoholate ($M(OR)_n$). Diese sogenannten Precursoren reagieren mit Wasser (Gleichung 2), wobei im Allgemeinen ein Löslichkeitsvermittler hinzugegeben wird.



Die so gebildeten kondensationsfähigen OH-Gruppen können nun unter Abspaltung von Wasser, unter gewissen Umständen auch Alkohol, weiter reagieren (Gleichung 3 und 4). Somit entstehen zunächst Dimere des Metallalkoholats ($(OR)_mM - O - M(OR)_m$).





Die Dimere können nun zu Oligomeren weiter polykondensieren, bis sich schließlich ein Partikel bildet. Diese kolloidale Dispersion wird Sol genannt. Die Hydrolyse und Kondensation sind dynamische Reaktionen vieler ineinandergreifender Gleichgewichte. Somit kann es, je nach Reaktionsbedingungen, zu einer Vielzahl von Spezies der Zusammensetzung $MO_x(OH)_y(OR)_z$ kommen. Durch fortschreitende Kondensation und Aggregation von Solkolloiden kommt es zu einem Anstieg der Viskosität.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen 2 - 4 ist abhängig von verschiedenen Parametern oder zugesetzten Katalysatoren. Wichtige Prozessparameter sind unter anderem die koordinative Absättigung des Metalls, die Größe der Alkoxygruppen, Reaktionstemperatur und -druck.

Im Allgemeinen können die Sole durch die Angabe der r-Werte charakterisiert werden. Diese kennzeichnen das Stoffmengenverhältnis von Einzelkomponenten zur jeweiligen Alkoxidkomponente. Die r-Werte sind dimensionslose Zahlen, wobei der Ausgangspunkt zur Berechnung der Stoffmengen von Lösungsmittel, Wasser und Säure (Katalysator) die Stoffmenge des verwendeten Precursors ist. Hierbei gibt beispielsweise r_L das molare Verhältnis von Lösungsmittel zur eingesetzten Menge an Precursor (Alkoholat) wieder: $n_{\text{Lösungsmittel}} = r_{\text{Lösungsmittel}} \cdot n_{\text{Precursor}}$. Die Werte r_S und r_W stehen hierbei für das Verhältnis von Säure (als Katalysator) und zugegebener Menge Wasser zur Eduktmenge.

Die Erzeugung dünner Schichten ist eine wichtige Applikation des Sol-Gel-Verfahrens. Hierbei wird das Sol mittels Sprühen und Aufschleudern oder durch Tauchverfahren auf das Substrat aufgebracht. Neben dem Beschichten von Flachgläsern ist es unter Anwendung des Tauchverfahrens auch möglich komplizierte Geometrien, beispielsweise Rohre, Fasern und Linsen beidseitig zu beschichten.

In Abbildung 3 ist das Prinzip des Tauchverfahrens schematisch dargestellt. Beim Herausziehen des Substrats aus dem Sol bleibt auf Grund von Adhäsionskräften und der Viskosität des Sols ein dünner Film auf der Substratoberfläche haften. Die Filmdicke ist dabei abhängig von der Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung der Lösung sowie der Ziehgeschwindigkeit. In erster Näherung kann der Zusammenhang gemäß folgender Gleichung formuliert werden:

$$d = \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{\varphi}} \quad (5)$$

d = Schichtdicke, v = Ziehgeschwindigkeit, η = Viskosität, φ = Dichte

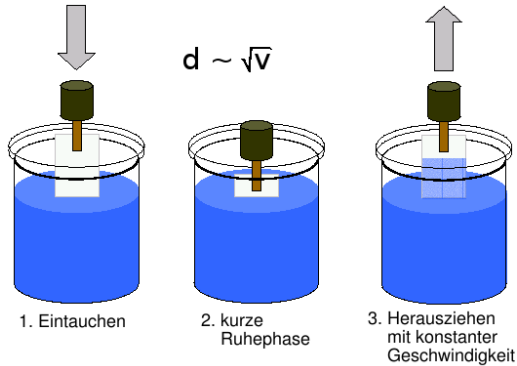


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Verfahrens der Tauchbeschichtung

Genauere Zusammenhänge werden in verschiedenen Modellen von [Landau42, Yoldas79, Cathro84, Schroeder84] diskutiert. Durch Verdunstung des Lösungsmittels kommt es zu einer Konzentrations- und Viskositätserhöhung im Flüssigkeitsfilm. Einerseits wird hierdurch die Struktur verdichtet, andererseits durch die Kondensation die Struktur versteift, womit sie resistenter gegen Verdichtung ist [Meakin83]. Die Viskosität und Dichte des Sols kann über die Lösungsparameter gesteuert werden, die Verdunstungsgeschwindigkeit über den Lösungsmittelpartialdruck in der Beschichtungsatmosphäre. Anschließend kann die getrocknete Gelschicht kalziniert, somit weiter verdichtet, und in eine oxidische Schicht überführt werden. Auf diese Weise ist es möglich, Schichten verschiedener Dicken, Porositäten und Rauigkeiten zu erzeugen und damit deren Eigenschaften gezielt zu steuern.

3 Experimenteller Teil

3.1 Beschichtung der Substrate

3.1.1 Auswahl und Vorbehandlung der Substrate

Für die Untersuchungen der mittels Flammenpyrolyse aufgetragenen Schichten wurden als Substrate meist Objektträger (76 x 26 x 1 mm) aus Kalk-Natron-Silicatglas verwendet. Für analytische Zwecke wurden, auf Grund des höheren Materialkontrastes, weiterhin Siliciumwafer (30 x 20 x 0,5 mm)

als Substrate verwendet. Für die Kontaktwinkelmessungen wurden Substrate aus Polytetrafluorethylen (20 x 10 x 2 mm) beschichtet.

Aus den Anforderungen an die strukturierten Bauteile sowie den Kompatibilitätsanforderungen des Fertigungsprozesses wurden als Substrate für die Untersuchungen für den Heißprägeprozess kommerziell erhältliche Flachgläser verwendet. Hierzu wurde Kalk-Natron-Floatglas und Borofloat 33 ausgewählt.

Vor jedem Beschichtungsvorgang sind die Substrate wie folgt gereinigt und getrocknet worden:

1. 10 Minuten reinigen mit Reinigungsflüssigkeit im Ultraschallbad bei 65°C
2. Abspülen mit deionisierten Wasser
3. 10 Minuten in deionisierten Wasser im Ultraschallbad bei 65°C
4. Abspülen mit deionisierten Wasser
5. 20 Minuten Trocknen bei 120°C

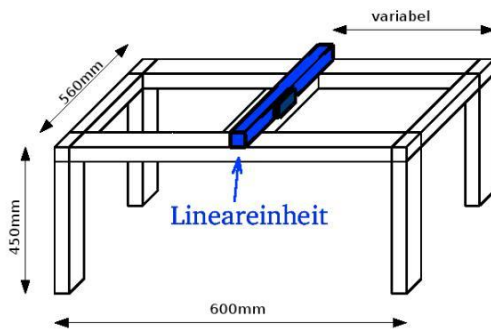
Die verwendete Reinigungsflüssigkeit hat folgende Zusammensetzung:

- 58,5 Vol% destilliertes Wasser
- 29,2 Vol% Isopropanol
- 11,7 Vol% 25%ige Ammoniaklösung
- 1 Vol% 15%ige wässrige Tensidlösung

3.1.2 Pyrosil Beschichtung

Für die Beschichtungen mittels Flammenpyrolyse wurde das PYROSIL® Flammenbeschichtungsgerät GVE der Firma Sura Instruments, Jena verwendet. Dieses besteht aus einem Handbrenner und einer Basiseinheit (Abb. 4). Die Basiseinheit enthält zwei Spezialgaskartuschen mit dem Treibgas (Propan) und dem Precursor (Tetramethylsilan). Der Gasdruck beträgt 1 bar und ist gerätespezifisch konstant. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde der Brenner an eine Lineareinheit (Jenaer Antriebstechnik GmbH, Jena) montiert (siehe Abb. 5). Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 6 dargestellt.

Der Abstand vom Brenner zum Substrat betrug 7 mm, was dem Bereich zwischen reduzierenden und oxidierenden Teil der Brennerflamme



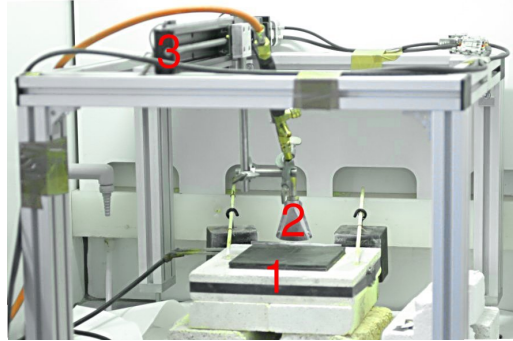


Abbildung 6: Aufbau der Pyrosil-Beschichtungsanlage mit Heiztisch (1), Brenner (2) und Lineareinheit (3)

entspricht. Die Brennergeschwindigkeit betrug immer 100 mm/s. Diese Parameter wurden bei allen Versuchen verwendet. Die Beschichtungen wurden jeweils in mehreren Durchgängen realisiert. Ein Beschichtungsdurchgang besteht dabei aus einer Hin- und Rückbewegung des Brenners über das Substrat. Zwischen jedem Durchgang wurde gewartet bis sich das Substrat wieder auf die gewünschte Temperatur abgekühlt hat.

Die so erzeugten silicatischen (SiO_x) Schichten werden im Folgenden Pyrosil-Schichten genannt.

3.1.3 Beschichtungen für das Heißprägen

Zur Feststellung der Eignung von beschichteten Gläsern im Heißprägeprozess wurden verschiedene Beschichtungen untersucht. Dabei handelt es sich um die bereits im Abschnitt 3.1.2 erwähnten Pyrosil-Schichten sowie mittels Sol-Gel-Prozessen hergestellten SiO_2 - und TiO_2 -Schichten. Weiterhin wurden Schichten aus amorphem Kohlenstoff, Gold und Chrom untersucht. Um zweckmäßige Schichtparameter festzulegen wurden Gläser mit den verschiedenen Schichtmaterialien und unterschiedlichen Schichtdicken beschichtet. Der Bereich für die jeweiligen Schichtdicken wurde dabei zunächst so gewählt, wie er mit den verwendeten Beschichtungstechnologien standardmäßig bzw. ohne größeren Aufwand hergestellt werden kann.

Die Sol-Gel-Schichten wurden mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Der Precursor für das Sol, welches für die SiO_2 -Schichten verwendet wurde, ist Tetraethyl-orthosilicat (TEOS). Das Sol hatte folgende Zusammensetzung: $n_{\text{TEOS}} = 0,01 \text{ mol}$, $r_{\text{Ethanol}} = 8$, $r_{\text{Wasser}} = 6$ und $r_{\text{Essigsäure}} = 0,2$.

Vor dem Beschichten wurde dieses Sol zum Altern 2 Tage stehen gelassen. Für die TiO_2 -Schichten wurde Tetraisopropyl-orthotitanat (TPOT) als Precursor verwendet. Das hergestellte Sol mit $n_{\text{TPOT}} = 0,01$ mol kann über folgende r -Werte charakterisiert werden: $r_{\text{Etanol}} = 20$, $r_{\text{Wasser}} = 1,0$ und $r_{\text{HCl}} = 0,08$. Um unterschiedliche Schichtdicken zu realisieren wurden Ziehgeschwindigkeiten von 5 bis 15 cm/min verwendet. Nach dem Beschichten wurden die Proben 30 min bei 100°C getrocknet und anschließend bei 500°C für 30 min kalziniert. Hierdurch konnten Schichtdicken im Bereich von 50 bis 100 nm hergestellt werden.

Die Goldschichten wurden am Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität Jena mittels Sputtern und die Chromschichten bei der Firma INOVAP (Innovative Vakuum- und Plasmatechnik GmbH) in Dresden mittels eines PVD-Verfahrens (Puls-Arc) aufgebracht. Es wurden Schichtdicken zwischen 10 und 100 nm untersucht. Vereinfacht wurden die Dicken der Goldschichten < 20 nm als „dünn“, ~ 50 nm als „mittel“ und ca. 100 nm als „dick“ bezeichnet.

Der Kohlenstoff wurde im Vakuum (10^{-6} mbar) (Edwards Auto 306 von Edwards Hochvakuum GmbH, Marburg) aufgedampft. Hierbei bestimmt die Beschichtungszeit die Schichtdicke. Mit Beschichtungszeiten von 1 bis 60 s konnten Schichten im Bereich von 10 bis 100 nm hergestellt werden. Da es während des Beschichtens anlagenbedingt nicht möglich war die Schichtdicke zu bestimmen, war eine gute Reproduzierbarkeit prozessbedingt schwierig zu erreichen. Daher wurden die Schichten bei Beschichtungszeiten von < 30 s (ca. 10 nm) als „dünn“, 30 s (ca. 50 nm) als „mittel“ und > 30 s (ca. 100 nm) als „dick“ bezeichnet.

3.2 Charakterisierung der Pyrosil-Schichten

Bei den mittels Flammenpyrolyse aufgetragenen Schichten sollte die Variation der Prozessparameter und deren Einfluss auf die Schichteigenschaften (Schichtdicke, Brechzahl, Schichtaufbau bzw. -struktur, etc.) untersucht werden. Auf Grund der sehr geringen Dicke der Schichten (meist < 100 nm) und der geringen Brechzahldifferenz zwischen Schicht und Glassubstrat liefern viele Methoden der Schichtcharakterisierung auf Basis optischer Interferenzverfahren keine genauen Ergebnisse. Erschwerend wirkt sich auch die rauhe, partikelähnliche, teilweise poröse Struktur der Pyrosil-Schichten aus.

3.2.1 Elektronenmikroskopie

Elektronenoptische Aufnahmen der beschichteten Substrate wurden am Feldemissionsrasterelektronenmikroskop JEOL 7001F und am Rasterelektronenmikroskop mit W-Kathode JEOL 6510LV angefertigt.

3.2.2 Profilmetrie

Die Schichtdicke wurde mittels Profilmeter (DEKTAK 3ST von Veeco Instruments GmbH, Mannheim) gemessen. Mit dieser Methode sind auch Gestaltsabweichungen in Form von Rauigkeiten und Welligkeiten bestimmbar.

Die Höhe der Kante, von einem beschichteten Teil des Substrates zu einem Unbeschichteten, entspricht hierbei der Schichtdicke. Um eine hohe Genauigkeit der Schichtdickenmessung zu erreichen, ist eine scharfe Kante zwischen beschichteten und unbeschichteten Teil notwendig. An jeder Probe wurden drei Stellen abgedeckt, und somit nicht beschichtet. Die Dicke der Schicht wurde an allen drei Stellen bestimmt. Generell ist es wichtig, dass die Abdeckung möglichst plan auf der Probe aufliegt. Andernfalls kann es am Rand der Abdeckung zu Verwirbelungen des Gassstroms (und damit ungleichmäßigen Abscheidung) kommen bzw. können SiO_x -Partikel unter die Abdeckung gelangen. Dies führt zu einer ausgedehnten Störzone, welches einen verhältnismäßig langen Scan erfordert. Somit können Einflüsse der Substratwelligkeit nicht mehr ausgeschlossen werden, was wiederum zu einem größeren Fehler bei der Schichtdickenbestimmung führt bzw. diese unmöglich macht. Die besten Ergebnisse konnte durch das Abdecken bzw. Markieren mit Permanentmarker erzielt werden. Dies ist allerdings nur bis Substrattemperaturen von ca. 200°C möglich. Nach dem Beschichten kann die Markierung mittels Aceton wieder entfernt werden. Für höhere Substrattemperaturen wurde für die Mitte der Probe ein 0,12 mm dickes Abdeckgläschen verwendet. Der linke bzw. rechte Rand der Probe wurde mit zwei 0,12 mm dicke Federstahlplättchen abgedeckt. Die Federstahlplättchen dienten außerdem zur Fixierung der Probe. Problematisch für die Schichtdickenbestimmung erwies sich die hohe Schichtrauigkeit von 40 nm. Diese führt zu einem größeren Fehler bei Schichtdicken unter 50 nm.

3.2.3 Optische Transmissionsspektroskopie

Es wurden UV-vis-NIR Transmissionsspektren (mit dem UV 3101 PC von Shimadzu, Japan) aufgenommen, um optischen Eigenschaften zu ermitteln. Hierbei kann entweder das beschichtete Substrat gegen ein Unbe-

schichtetes, oder gegen Luft gemessen werden. Letzteres erfordert für die anschließende Auswertung der Spektren die Aufnahme des Transmissionsspektrums eines unbeschichteten Substrates gegen Luft.

Mittels einer Software (SCOUT, software for optical thin film analysis by physical modelling von W. Theiss, Hard- and Software for Optical Spectroscopy, Deutschland) war es möglich aus den aufgenommenen Spektren Schichtparameter wie Schichtdicke, Porosität, Brechzahl, etc. zu bestimmen. Diese werden durch Anpassung von computermodellierten Spektren an die experimentell erhaltenen Spektren gewonnen.

Zunächst wurde das Transmissionsspektrum eines unbeschichteten Substrates simuliert und an das gemessene Substratspektrum angefügt. Dabei wurden die Substratparameter (Substratdicke, Brechzahl, UV-Absorptionskante etc.) in einem mathematischen Modell (OJL Interband Transition Modell [O'Leary97]) angepasst. Anschließend wurden die verwendeten Parameter als konstante physikalische Randbedingungen für die Simulation der Spektren der beschichteten Proben eingesetzt. Hierbei wurden nun die Schichtparameter (Schichtdicke, Brechzahl, etc.) als freie Variablen gewählt. Die gefundenen Parameter, bei welchem der Fit die geringsten Abweichungen zum Experiment aufweist, beschreiben dann, wenn physikalisch sinnvoll und unter Berücksichtigung Probenqualität bzw. der Genauigkeit der Messmethode, das betreffende Substrat/Schichtsystem.

3.2.4 Kontaktwinkelmessungen

Mit Hilfe eines Tropfkonturanalyse-Systems (DSA 10 Mk2 von Krüss, Hamburg) wurde der Benetzungswinkel von Wasser auf den Pyrosilschichten gemessen. Hierfür wurden als Substrate sowohl Objektträger (Kalk-Natron-Silicat-Glas, 76 x 26 x 1 mm) als auch Substrate aus PTFE eingesetzt. Das PTFE wurde verwendet, da die unbeschichteten Objektträger bereits eine sehr hohe Benetzung aufwiesen und somit zur Untersuchung der Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Anzahl der Beschichtungen nicht geeignet waren.

Die PTFE-Substrate wurden wie bereits erwähnt gereinigt und getrocknet und anschließend bei verschiedenen Substrattemperaturen jeweils in 5 Beschichtungsdurchgängen abgeschieden (siehe Abschnitt 3.1.2). Weiterhin wurden Proben bei einer Substrattemperatur von 50°C mit unterschiedlicher Anzahl an Brennerüberfahrten beschichtet. Abweichend zu den bisherigen Versuchen wurden die PTFE-Proben nicht in Beschichtungsdurchgängen, bei der "ein Durchgang" einer Hin- und Rückbewegung des Brenners entspricht, beschichtet, sondern nur in einzelnen Brennerüberfahrt (entweder hin **oder** zurück). Daher entspricht hier ein Beschich-

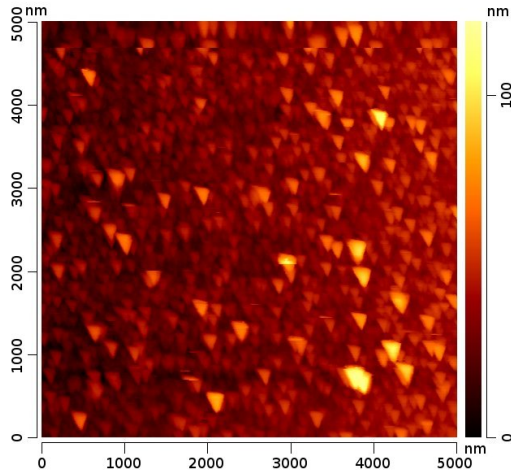


Abbildung 7: AFM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht

tungsdurchgang 2 Beschichtungen.

Es wurde zunächst der Kontaktwinkel direkt nach dem Beschichten bestimmt. Anschließend wurden die beschichteten Proben nochmals wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben gereinigt und getrocknet. Danach wurde erneut der Kontaktwinkel bestimmt. Der Kontaktwinkel wurde an mindestens 2 Proben gleicher Abscheidungsbedingungen und an je 4 Stellen einer Probe bestimmt.

3.2.5 Weitere Methoden zur Schichtcharakterisierung

Topografie und Rauigkeit der Pyrosil-Schichten wurden mit dem Rasterkraftmikroskop ZEISS ULTRAOBJEKTIV bestimmt. Dies funktioniert allerdings nur für geringe Vergrößerungen zuverlässig. Bei hohen Vergrößerungen werden die Partikel zunehmend dreieckig abgebildet (siehe Abbildung 7). Diese sind sogenannte Artefakte und resultieren aus einer Überlagerung der Spitzenform des Cantilevers und der wahren Oberflächentopographie. Daher ist bei diesen Aufnahmen eine Aussage über die Schichtstruktur nicht bzw. nur eingeschränkt möglich.

Weiterhin wurde die Schichtdicke mittels Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie bestimmt. Letzteres ermöglichte auch die Bestimmung der Dichte der Schichten.

Mittels fokussiertem Ionenstrahl (Focused Ion Beam - FIB) wurden Se-

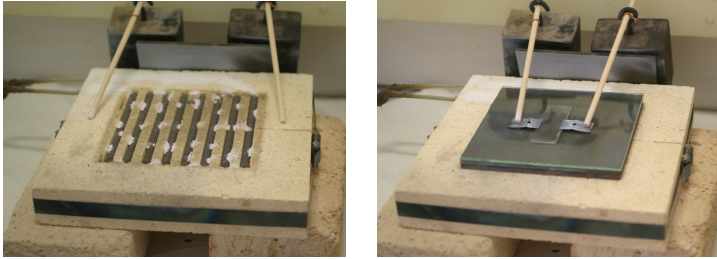


Abbildung 8: Heizung (links); Heiztisch mit Abdeckplatten zur Temperaturhomogenisierung und einem Objektträger als Probe (rechts)

kundärelektronenaufnahmen (SE-Aufnahmen) von einer durch Ionendünung präparierten Querschnittsfläche einer auf Silicium abgeschiedenen Pyrosilschicht angefertigt.

Die Pyrosil-Schichten wurden hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Heißprägeprozess untersucht und mit anderen Schichten bzw. Schichtsystemen verglichen (siehe Abschnitt 3.4).

3.3 Charakterisierung des Heitztisches zur Substratheizung

Für das Erhitzen der Substrate wurde ein Heiztisch verwendet. Hiermit ist es möglich Substrate bis auf ca. 1000°C zu heizen. Glassubstrate wurden maximal bis zu Temperaturen von 50 K oberhalb der jeweiligen Transformationstemperatur erhitzt. Für Beschichtungen bei verschiedenen Substrattemperaturen ist eine homogene Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche wichtig. Die Oberflächentemperatur wurde mit einem Infrarot-Thermometer und ab 400°C zusätzlich mit einem Pyrometer bestimmt.

Abbildung 8 zeigt den Heiztisch mit den Heizelementen links sowie mit Abdeckplatten und fixierter Probe rechts. Zur Homogenisierung der Temperatur wurden als Abdeckung $150 \times 150 \times 5$ mm dicke Platten aus Kupfer, Nicrofer und Glas verwendet. Somit konnte eine konstante Temperaturverteilung über einen Großteil der Oberfläche des Heitztisches erreicht werden. Bei relativ kleinen Proben (wie die verwendeten Objektträger mit einer Größe von 76×26 mm) war eine Abdeckung mit der Nicrofer-Platte ausreichend, um eine homogene Temperaturverteilung auf der Probe zu gewährleisten. Die einfache Abdeckung hatte zudem den Vorteil, die Temperatur schneller variieren zu können, da die Wärme nur durch eine Abdeckplatte geleitet werden musste. Um ein Verrutschen der Probe zu ver-

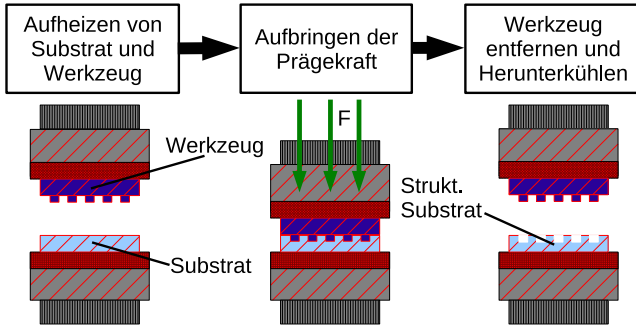


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Heißprägeprozesses

hindern, ist diese mit dünnen Federstahlplättchen und Korundstäben mit Gewichten fixiert worden.

3.4 Heißprägen beschichteter Gläser

Die Durchführung der Prägeversuche der beschichteten Gläser wurde von Mitarbeitern am Fraunhofer Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik (IWU) in Chemnitz durchgeführt. Hierfür kam die am Fraunhofer IWU entwickelte Anlage zur Hochtemperatur-Heißprägetechnik zum Einsatz. Diese ermöglicht präzises isothermes Tempern bis Prozesstemperaturen von 1000°C bei Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 25 K/min . Gleichzeitig können Prägekräfte bis 50 kN auf eine Fläche von 50 mm Durchmesser realisiert werden. Um eine Oxidation zu vermeiden, wurden die Prägeversuche unter Vakuum bzw. Schutzgasatmosphäre (5 mbar Argon) durchgeführt. Der Prozess des isothermen Heißprägens ist in Abb. 9 schematisch dargestellt.

Das Verfahren kann prinzipiell in drei Schritte gegliedert werden. Als erstes werden das Werkzeug und das Substrat aufgeheizt. Im zweiten Prozessschritt wird das Prägewerkzeug mit einer definierten Kraft in das Glassubstrat gedrückt und eine bestimmte Zeit in dieser Position gehalten. Als Letztes erfolgen im dritten Schritt das Entformen sowie die anschließende Abkühlung der Prägeanordnung.

3.4.1 Voruntersuchungen der Glassubstrate mit und ohne Beschichtung

Als Substrat bzw. Werkstückwerkstoff wurden Kalk-Natron-Floatglas und Borofloat 33 ausgewählt. Diese sind kommerziell erhältlich und in ihren Eigenschaften bereits hinreichend untersucht und dokumentiert. Weiterhin werden beide Gläser im industriellen Maßstab beschichtet und stellen keine besonderen Anforderungen an die Beschichtungsart bzw. -technologie. Als Glasbeschichtungen wurden die in Abschnitt 3.1.3 genannten verwendet.

Zunächst wurde untersucht, ob die verwendeten Schichten den relevanten Prozesstemperaturen standhalten. Diese ergeben sich aus dem für das Heißprägen relevanten Viskositätsbereich, welcher von der Transformationstemperatur bis zum Erweichungspunkt der verwendeten Gläser reicht (Kalk-Natron-Floatglas: 540 - 725°C, Borofloat 525 - 820°C). Hierzu wurden die beschichteten Glassubstrate in der Prozesskammer in 20 min auf 650, 700 und 750°C (und 800°C für Borofloat) erhitzt. Die Temperatur wurde für 30 min gehalten und anschließend in 60 min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Untersuchung der oxidischen Schichten wurden Transmissionspektren (vorher/nachher) aufgenommen. Alle verwendeten Schichten wurden am Fraunhofer IWU mittels Stereomikroskop auf eine Schädigung untersucht [Fritzsch08]. Die Schichtdicke, welche die geringste Veränderung bzw. Schichtschädigung aufwies, wurde für weitere Untersuchungen verwendet.

Weiterhin wurde die Haft- und Klebeneigung der unbeschichteten Glassubstrate untersucht. Hierfür wurde ein ebenes Werkzeug aus Titan-Zirkon-Molybdän (TZM) verwendet. Der Prägestempel ist quadratisch und hat eine Kantenlänge von 11 mm. Das Werkzeug wurde mit einer konstanten Kraft von 120 N auf die Glasoberfläche gedrückt. Nach einer Haltezeit von 60 s wurde wieder entformt. Hierbei wurde die Kraft gemessen, welche zur Trennung von Werkzeug und Werkstück notwendig ist. Diese ist ein Maß für die Haftneigung des Glases. Die Versuche wurden bei Temperaturen oberhalb des Transformationsbereiches der jeweiligen Gläser durchgeführt. Beim Kalk-Natron-Floatglas wurde mit einer Temperatur von 530 °C und bei Borofloat® 33 mit einer Temperatur von 550 °C begonnen. Die Temperatur wurde anschließend schrittweise um 10 K erhöht bis das Glas am Werkzeug klebte. Sowohl die gemessenen Haftkräfte als auch die so bestimmte Klebetemperatur wurden als Vergleichswerte für die Wirksamkeit der Glasbeschichtungen herangezogen. Anschließend wurden diese Versuche unter gleichen Bedingungen mit beschichteten Substraten durchgeführt. Hierbei wurde bei der Temperatur, ab welcher bei

axialer Materialfluss nahezu vernachlässigt werden. Eine weitere Bedingung, damit eine sphärische Struktur zustande kommt, ist eine annähernd konstante Druckverteilung über den Radius der Ausprägung. Deshalb muß dieser viel kleiner sein als der Radius des Werkzeuges. Beim Prägen des oben beschriebenen Werkzeuges ergibt sich eine steigende Ausformung des Glases (in die Löcher) zur Mitte des Pressewerkzeuges hin. Somit können unterschiedlich starke Dehnungen der Schichten unter exakt den gleichen Prozessbedingungen realisiert werden.

Die Prägeversuche wurden bei einer Temperatur von 680°C , einer Kraft von 3500 N und einer Haltezeit von 53 s durchgeführt. Die Prägeparameter wurden dabei so gewählt, dass die Höhe der Ausprägungen im Mittelpunkt (A) des Werkzeuges möglichst 50% des Durchmessers, also einem Aspektverhältnis von $0,5$, beträgt. Dies entspricht bei einem Lochdurchmesser von $500\text{ }\mu\text{m}$ einer Ausprägungshöhe von $250\text{ }\mu\text{m}$. Durch die Abnahme der Prägekraft zum Rand hin ergibt sich, auf den Radien (von der Mitte des Werkzeuges) von $0; 11,3; 19,6; 27,7$ und $35,8\text{ }\mu\text{m}$ (entsprechende Bezeichnung A, B, C, D und E), eine Ausprägung von $50, 49, 43, 34$ und 16% des Durchmessers der Bohrlöcher, also theoretisch $250, 245, 215, 170$, und $80\text{ }\mu\text{m}$. Bei einer vereinfachten Annahme, dass die Form der Ausprägungen einer Kugelkappe mit der Fläche $A_M = \pi(R^2 + h^2)$, mit $R = \text{Radius der Bohrung}$ und $h = \text{Höhe, der Ausprägung}$ entspricht, werden somit Umformgrade der Oberfläche bzw. Schichtdehnungen von $100, 96, 74, 46$ und 10% erreicht.

Die Prägeversuche wurden mit den verschiedenen Schichten auf Kalk-Natron-Floatglas als Substrat durchgeführt. Anfänglich kam es bei den Duktilitätsuntersuchungen, gerade bei hohen Umformgraden, zu Ausbrüchen der Linsen. Diese sind aber auf Verunreinigungen durch Glasrückstände bzw. Fertigungsungenauigkeiten des Werkzeuges zurückzuführen. Durch eine Optimierung der Prägeparameter bei der Durchführung weiterer Versuche war es möglich, Abformungen ohne Ausbrüche in den Strukturen zu realisieren.

3.4.3 Prägen von Test- und Demonstrationsstrukturen

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen wurden praxisrelevante Mikrostrukturen realisiert und in beschichtetes Floatglas geprägt. Es wurden Prägeversuche mit laserstrukturierten SiC-Testwerkzeugen durchgeführt. Hierfür sind verschiedene charakteristische Formelemente und Strukturen, hauptsächlich aus dem Bereich der Mikrofluidik, ausgewählt worden. Das größte Aspektverhältnis von Kavitätentiefe zu -breite von diesen Strukturen beträgt 3 , bei lateralen Abmessungen von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$. Als Glasbeschich-

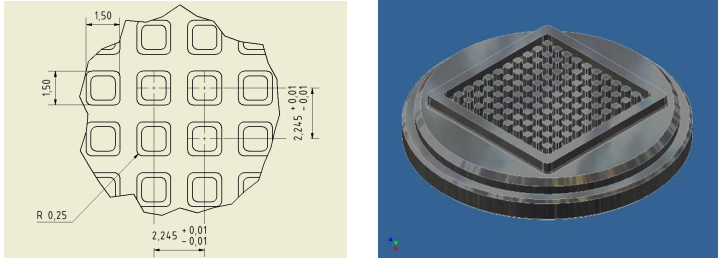


Abbildung 12: Demonstratorstruktur Titerplatte (Bild: Fraunhofer IWU)

Bereits visuell betrachtet wurde die hohe Oberflächenrauheit sowie das Auftreten von Poren im bzw. an der Oberfläche des Werkzeugwerkstoff deutlich. Die Oberseite des Werkzeuges wurde überschleift und poliert. Trotz der schlechten Ausgangsbedingungen wurde eine Abformung in Glaswafer versucht. Dazu wurden steigende Prägetiefen von 100 bis 1450 μm angefahren. Die letzte Stufe entspricht der vollständigen Abformung der Struktur, da das verdrängte Glasmaterial in den Kavitäten nach oben steigt und somit bei diesem Prägeweg eine Kavitätentiefe von 2 mm erreicht wird. Für diesen Demonstrator wurde Kohlenstoff als Beschichtung verwendet.

3.4.4 Charakterisierung der geprägten Proben

Zur Bewertung der Duktilität der Beschichtungen wurden diese mittels LSM und REM untersucht. Mit dem LSM wurden die ausgeprägten Halbkugeln topographisch analysiert. Dabei wurde die Höhe der jeweiligen Ausprägung, deren Rauheit sowie die Form der Halbkugel gemessen. Um das Schichtverhalten zu charakterisieren wurden über die Reflexion des Lasers Intensitätsprofile der Ausprägungen erstellt. Weiterhin wurden optische (Differential Interference Contrast (DIC) Aufnahmen hoher Vergrößerung von den Mitten der Ausprägungen aufgenommen. DIC ist eine Methode der abbildenden Lichtmikroskopie, welche Unterschiede in der optischen Dichte des betrachteten Objektes in Kontrastunterschiede des Bildes umwandelt.

Der Rand der Ausprägungen konnte mit optischer Mikroskopie, auf Grund begrenzter Aperturen, nicht untersucht werden. Ab einem gewissen Winkel kann das Licht von der Oberfläche der Probe nicht mehr zurück zum Objektiv reflektiert werden. Um eine Aussage über Randeffekte machen zu können, wurden Aufnahmen mittels REM gemacht.

Es wurde versucht, die Formausbildung der Ausprägungen auf den verschiedenen Radien des Duktilitätswerkzeuges zu ermitteln. Hierzu wurde angenommen, dass die Ausprägungen rotationssymmetrisch sind. Es wurden von den, mittels LSM erstellten, topographischen Aufnahmen Schnitte in X- und Y-Richtung durch die Mitte der Ausprägungen angefertigt. Anschließend wurde mittels einer geeigneten Funktion versucht dieses Schnitte zu fitten. Mit Hilfe des Fits kann nun die Form der Ausprägungen beschrieben bzw. die Oberfläche und somit die Schichtdehnung ermittelt werden.

Die Test- bzw. Demonstratorstrukturen wurden mit mikroskopischen Methoden untersucht. Die Topographie und Rauigkeit wurden mittels LSM bestimmt. Wie bereits erwähnt, ist die optische Vermessung von steilen Kanten schwierig. Daher mussten zunächst Aufnahmeverfahren sowie eine Methodik für die Probenpräparation gefunden werden um die geprägten Strukturen hinreichend charakterisieren und mit dem verwendeten Werkzeug vergleichen zu können. Zur Ermittlung der Breite (und damit der Flankensteilheit) und dem Verlauf von Kanten wurden optische Übersichtsaufnahmen der Strukturen angefertigt. Auf Grund der Schräge der Kanten wird kein Licht zurück ins Objektiv des Mikroskops reflektiert wodurch diese sehr dunkel abgebildet werden. Die Aufnahmen wurden mittels Bildbearbeitungssoftware binarisiert, sodass nur noch Kanten dargestellt werden. Die Breite und der Verlauf der Kanten der geprägten Struktur im Vergleich zum Werkzeug bzw. zur Konstruktionszeichnung ermöglichen es, Aussagen über die Abformgenauigkeit zu treffen. Von den geprägten Demonstrationsstrukturen wurden Querschliffe angefertigt, optisch vermessen und mit dem verwendeten Werkzeug verglichen.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Pyrosil-Schichten

4.1.1 Simulation der Spektren

Abbildung 13 zeigt das UV-vis-NIR Spektrum von einem unbeschichteten Substrat im Vergleich zu simulierten Spektren von Pyrosilschichten mit Schichtdicken im Bereich von 50 bis 200 nm. Das Spektrum 3 resultiert aus einem Fit des gemessenen Spektrums einer Probe, welches bei einer Substrattemperatur von 50°C in 5 Durchgängen beschichtet wurde. Die Schichtbrechzahl wurde mit 1,42 konstant gelassen. Alle Spektren (in Abb. 13, 14 und 15) zeigen charakteristische Absorptionen im Bereich von 380 und 435 nm (Eisen III) sowie die typische UV-Absorptionskante. Die

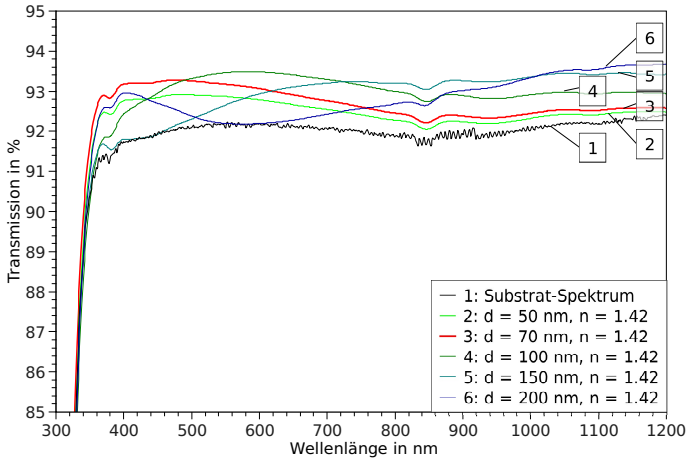


Abbildung 13: Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten verschiedener Dicken und einer Brechzahl von 1,42 (zum Vergleich: Spektrum des unbeschichteten Substrats)

simulierten Spektren zeigen eine höhere Transmission als das unbeschichtete Substrat. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Transmission im NIR-Bereich zu. Dünne Schichten zeigen ein Maximum der Transmission bei ca. 480 nm, also bei kleineren Wellenlängen als bei dem unbeschichteten Substrat (Maximum der Transmission bei ca. 550 nm). Ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm verschiebt sich das Transmissionsmaximum zu größeren Wellenlängen. Das Spektrum mit einer simulierten Schichtdicke von 200 nm weist ein lokales Maximum der Transmission bei ca. 400 nm auf.

In Abb. 14 sind die Transmissionsspektren der simulierten Spektren von Substraten, welche mit einer 70 nm dicken SiO_2 -Schicht mit Brechzahlen im Bereich von 1,32 und 1,46 beschichtet wurden, sowie das Referenzspektrum einer unbeschichteten Probe dargestellt. Wie in Abb. 13 resultiert das Spektrum 3 aus einem Fit des beschichteten Substrates. Eine sinkende Brechzahl führt zu einer höheren Transmission. Besonders im vis-Bereich resultiert eine geringe Brechzahlerniedrigung in einem großen Anstieg der Transmission.

Die Abb. 15 zeigt ein Transmissionsspektrum einer 156 nm dicken beschichteten Probe (Spektrum 1) sowie den dazugehörigen Fit (Spektrum 2). Weiterhin zeigt diese Abbildung die simulierten Spektren 3 bis 5, bei welchen die Schichtbrechzahl von 1.3 bis 1.46 variiert wurde. Sowohl der

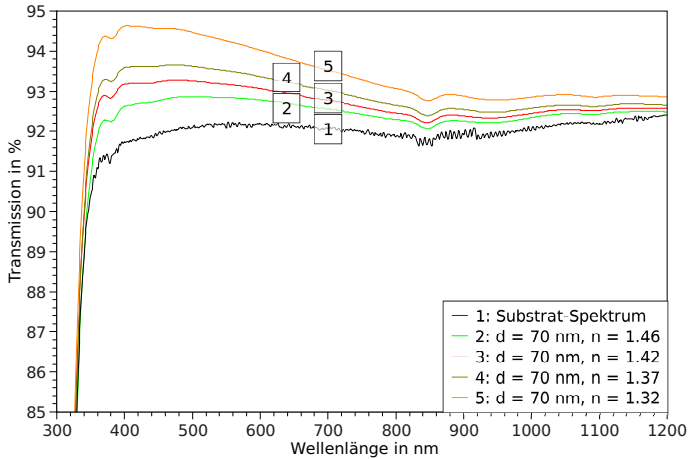


Abbildung 14: Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten von 70 nm Dicke und verschiedenen Brechzahlen (zum Vergleich: Spektrum des unbeschichteten Substrats)

Fit als auch die simulierten Spektren weisen eine Abweichung im Bereich um 450 nm auf. Eine Verkleinerung der Brechzahl führt zu einer Erhöhung der Transmission bei Wellenlängen größer als 500 nm.

4.1.2 Einfluss der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge

Um eine hinreichend dicke Schicht zu erhalten, ist es notwendig mehrere Beschichtungsdurchgänge durchzuführen. Daher sollte geklärt werden, ob und wie sich die Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge ändern.

Abbildungen 16 und 17 zeigen AFM-Aufnahmen der mit Pyrosil beschichteten Probenoberflächen nach einem bzw. zwei Beschichtungsdurchgängen. Die Schichten weisen eine partikelähnliche Struktur auf. Nach einem Beschichtungsdurchgang ist das flache Substrat teilweise noch zu sehen (in Abb. 16 mit „a“ markierter Bereich). Auch ist, in dem mit „b“ markierten Bereich in Abb. 16, ein kleiner Kratzer im Glassubstrat sichtbar. Nach einem zweiten Beschichtungsdurchgang ist die Schicht nahezu dicht und das flache Substrat ist nicht mehr zu sehen. Um eine geschlossene Schicht zu erhalten ist es daher notwendig mindestens 3 Beschichtungsdurchgänge durchzuführen.

Abbildung 18 zeigt eine FIB induzierte SE-Abbildung von einem mit-

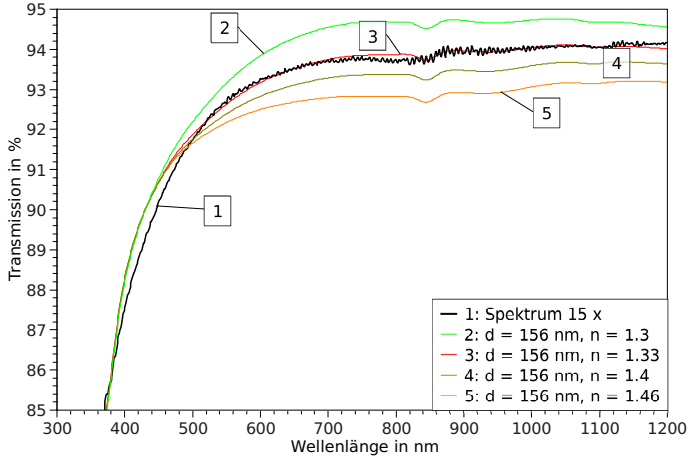


Abbildung 15: Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten von 156 nm Dicke und verschiedenen Brechzahlen

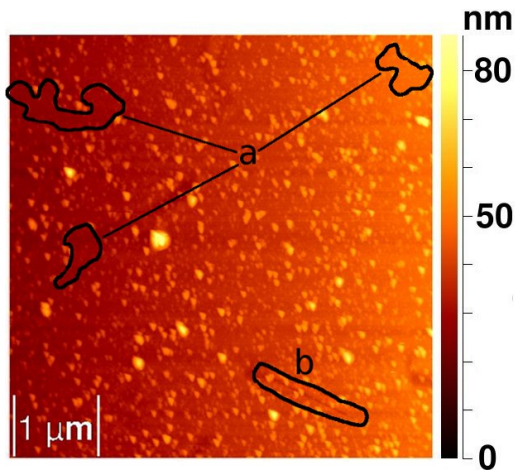


Abbildung 16: AFM Aufnahme einer Pyrosilschicht nach einem Beschichtungsdurchgang

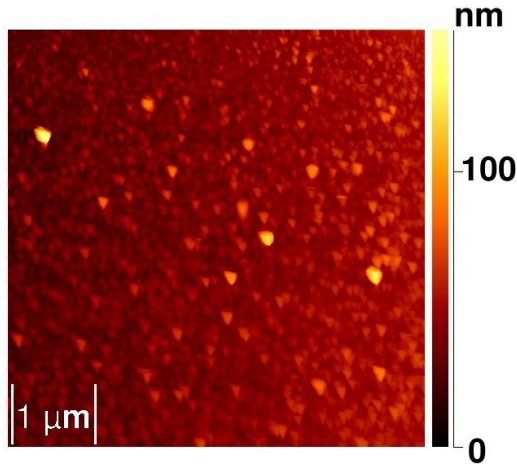


Abbildung 17: AFM Aufnahme einer Pyrosilanschicht nach zwei Beschichtungsdurchgängen

tels Ionendünnung angefertigten Querschnitt einer Pyrosilanschicht. Die Abbildung der Probe ist um 55° von der Seitenansicht gekippt. Die Schicht wurde bei Raumtemperatur in 5 Durchgängen auf einem Siliciumwafer abgeschieden. Es ist erkennbar, dass die Schicht offenbar Hohlräume aufweist und insgesamt mehrlagig erscheint. Die Abschätzung der Schichtdicke ist schwierig, da der Übergang von der Querschnittsfläche zur Schichtoberfläche nicht exakt definiert werden kann.

In Abbildung 19 ist die Schichtdicke, welche mittels Simulation der Transmissionsspektren ermittelt wurde, als Funktion der Anzahl an Beschichtungsdurchgängen dargestellt. Die Schichtdicke nimmt mit jedem Beschichtungsdurchgang um ca. 11 nm zu.

Die UV-vis-NIR-Spektren von Proben, welche mit unterschiedlicher Anzahl an Durchgängen beschichtet wurden sowie von einem unbeschichteten Substrat sind in Abbildung 20 zu sehen. Die Proben zeigen die charakteristische Absorption von Glas im UV-vis Bereich bei Wellenlängen unter 450 nm. Letztere resultieren von der Absorptionsbande von Eisen (III) bei 380 und 435 nm. Die Transmission der beschichteten Proben ist, bei Wellenlängen größer als 550 nm, höher als der unbeschichteten Referenzprobe. Mit zunehmender Anzahl der Beschichtungsdurchgänge und somit zunehmender Schichtdicke, nimmt die Transmission im gemessenen Spektralbereich von 300 bis 1200 nm zu. Für eine große Anzahl an Beschichtungsdurchgängen (ab ca. 9 Beschichtungsvorgängen) verschiebt sich

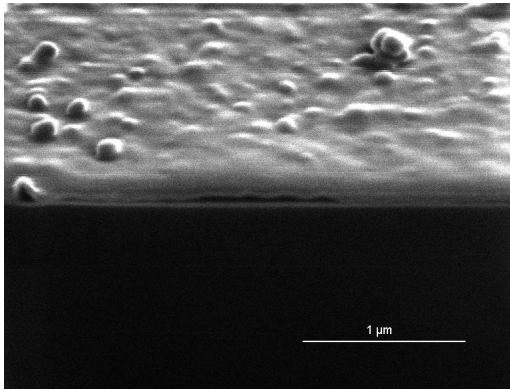


Abbildung 18: FIB induzierte SE-Abbildung von einem Querschnitt einer bei Raumtemperatur in 5 Durchgängen abgeschiedenen Pyrosiltschicht (Probe um 55° gekippt)

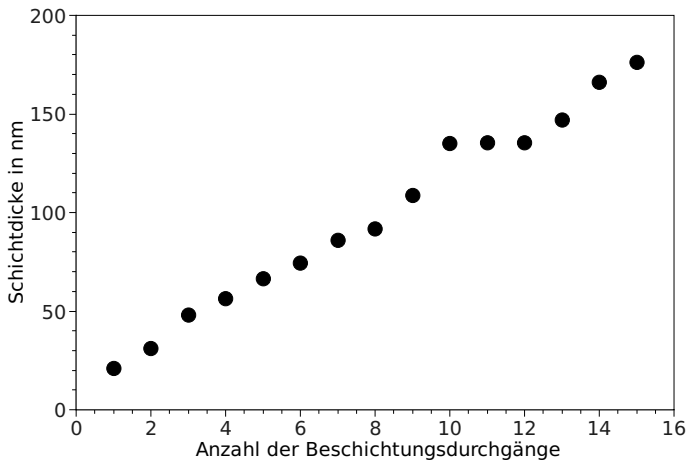


Abbildung 19: Dicke der Pyrosiltschicht als Funktion der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge

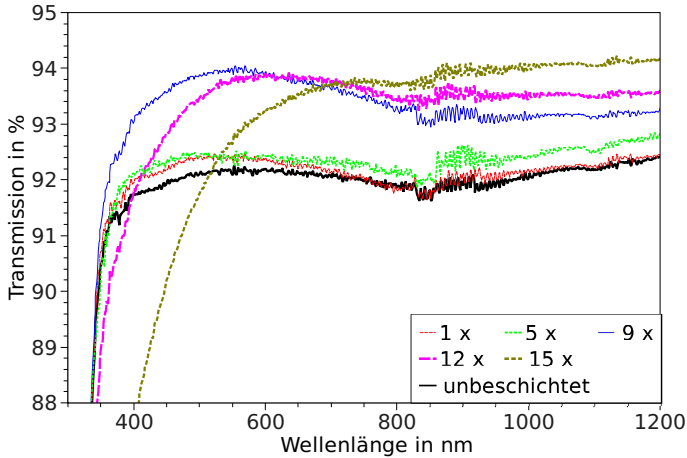


Abbildung 20: Transmissionsspektren von Proben, die mit einer unterschiedlichen Anzahl von Beschichtungsdurchgängen (bei 50°C) hergestellt wurden, im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat

die UV-Absorptionskante zu größeren Wellenlängen.

In Abbildung 21 ist die Brechzahl der Pyrosilschichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge dargestellt. Im Bereich von 2 bis 9 Durchgängen ist die Brechzahl annähernd konstant mit $1,42 \pm 0,02$. Bei weiteren Beschichtungsdurchgängen (10 bis 15) nimmt die Brechzahl leicht bis auf 1,3 (15 Durchgänge) ab. Weiterhin ist ab ca. 10 Beschichtungsdurchgängen eine leichte Trübung der Proben erkennbar.

Der Kontaktwinkel von Wasser zu PTFE-Substraten, welche unterschiedlich oft mit Pyrosil beschichtet wurden, ist in Abb. 22 dargestellt. Der Kontaktwinkel von einem unbeschichteten PTFE Substrat beträgt etwa 140°. Mit jeder Beschichtung, welche bei einer Substrattemperatur von 50°C aufgebracht wurde, (eine Beschichtung entspricht $\frac{1}{2}$ Beschichtungsdurchgang) wird der Kontaktwinkel kleiner. Ab 4 Beschichtungen (2 Beschichtungsdurchgängen) konnte der Kontaktwinkel nicht mehr bestimmt werden bzw. liegt totale Benetzung vor.

Die Rauigkeit der Schichten betrug im Rahmen des Fehlers bei allen Proben $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

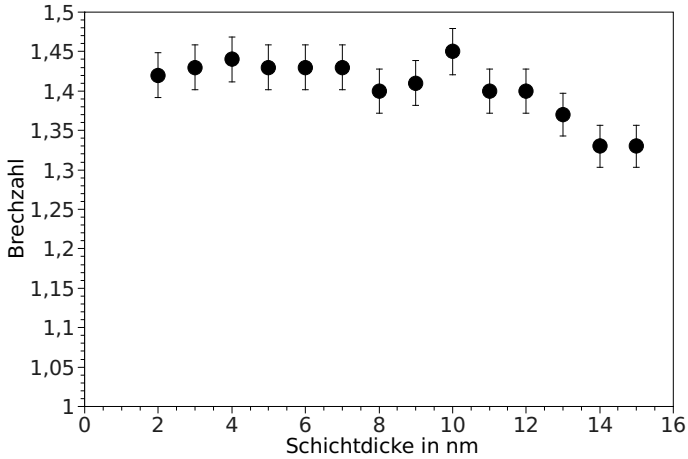


Abbildung 21: Brechzahl der Pyrosilschichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge

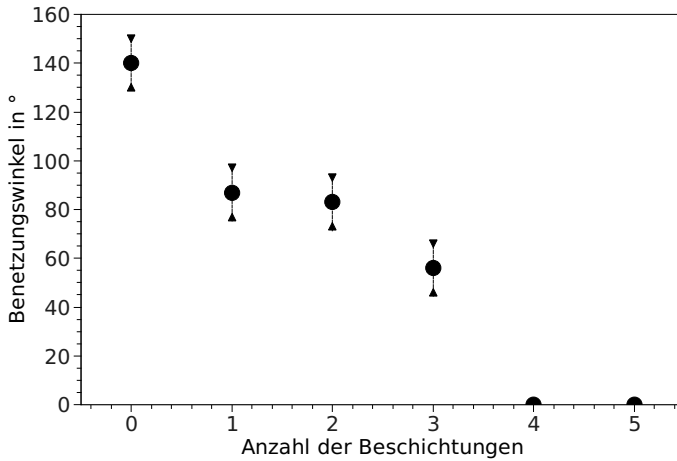


Abbildung 22: Kontaktwinkel von Wasser zu einer Pyrosilschicht in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen

Tabelle 1: Schichtdicke der Pyrosilschichten, abgeschieden bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_S), bestimmt mit verschiedenen Methoden

T_S in °C	Schichtdicke in nm		
	Profilometrie	Ellipsometrie	UV-vis-NIR Spektroskopie
50	70		76
100	65	63	68
400	32	32	32
450	37	30	30
500	28	31	29

4.1.3 Einfluss der Substrattemperatur

Es wurde festgestellt, dass sich die Substrattemperatur mit jedem Beschichtungsdurchgang auf Grund der Brennerflamme um ca. 30 K erhöht. Daher sollte geklärt werden, inwieweit die Substrattemperatur einen Einfluss auf die abgeschiedenen Schichten hat. Hierfür wurden Schichten bei Substrattemperaturen von 50 bis 500 °C in jeweils 5 Beschichtungsdurchgängen abgeschieden. Zwischen jedem Beschichtungsdurchgang wurde gewartet bis sich das Substrat auf die gewünschte Temperatur abgekühlt hat. Die dafür notwendige Zeit hängt von der jeweiligen Substrattemperatur ab. Die Abkühlzeit bis auf Raumtemperatur dauert, auf Grund der Wärmekapazität des Substrates, des Heiztisches und der geringen Temperaturdifferenz, mit mindestens 15 Minuten (nach 3 Beschichtungsdurchgängen) sehr lang. Bei 50 °C dauert es ca. 3 Minuten, während es bei Temperaturen über 300 °C weniger als 5 Sekunden dauert.

In Tabelle 1 sind die mit verschiedenen Methoden gemessenen Schichtdicken für Pyrosilbeschichtungen, abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Meßwerte der verschiedenen Methoden bei den jeweiligen Substrattemperaturen.

Abbildung 23 und 24 zeigen REM-Aufnahmen der Pyrosilschicht, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgebracht wurde. Die Schichten zeigen eine dichte, partikelähnliche Struktur, wobei die Größe der Partikel mit 40 nm in beiden Aufnahmen nahezu identisch ist. Die mittels Profilometrie und AFM ermittelte Rauigkeit beträgt jeweils 40 nm \pm 10 nm.

Die Dicke der Pyrosilschicht als Funktion der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Schichtdicke wurde mittels Profilometer bestimmt.

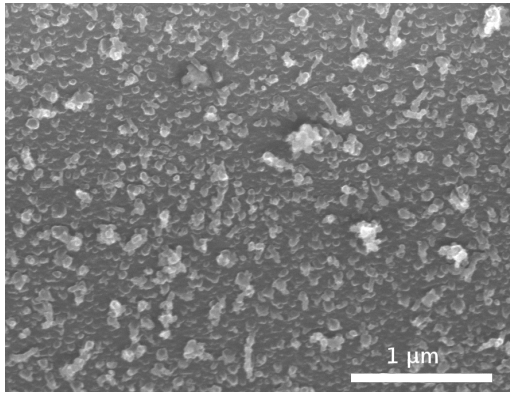


Abbildung 23: REM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht, Substrat bei Raumtemperatur beschichtet

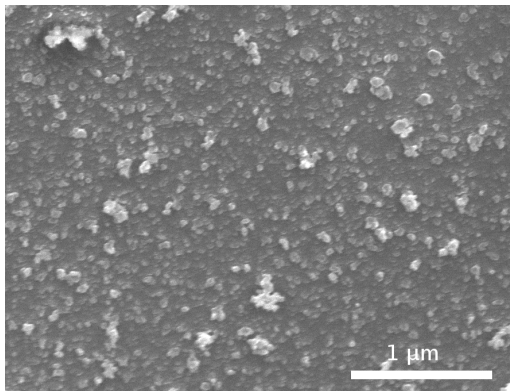


Abbildung 24: REM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht, Substrattemperatur während des Beschichtens 500°C

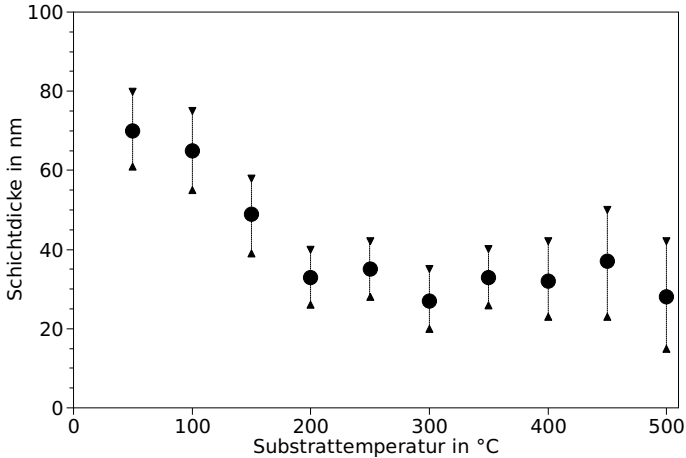


Abbildung 25: Dicke der, in 5 Beschichtungsdurchgängen abgeschiedenen, Pyrosilschichten als Funktion der Substrattemperatur

Die Schichtdicke ist bei 50°C mit ca. 70 nm am größten und nimmt bis 200°C ab. Von 200°C bis 500°C ist die Schichtdicke mit etwa 30 nm im Rahmen des Fehlers konstant. Der angegebene Fehler entspricht der Streuung in der Schichtdickemessung an verschiedenen Stellen in einer Probe.

Die UV-vis-NIR Spektren von unbeschichteten Kalk-Natron-Floatglas bzw. in 5 Durchgängen, bei unterschiedlichen Substrattemperaturen Pyrosil beschichtete Proben sind in Abbildung 26 dargestellt. Alle beschichteten Proben zeigen eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich. Bei niedrigen Substrattemperaturen verschiebt sich das Maximum der Transmission von ungefähr 600 nm zu kürzeren Wellenlängen.

Die Abb. 27 zeigt die Transmissionsspektren einer Probe, welche bei einer Substrattemperatur von 50°C in 5 Durchgängen, und einer Probe, die bei einer Substrattemperatur von 500°C in 10 Durchgängen beschichtet wurde. Beide Spektren sind zueinander sehr ähnlich.

In Abbildung 28 ist die Transmission der Proben bei einer Wellenlänge von 550 nm in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Alle beschichteten Proben zeigen eine höhere Transmission als die Unbeschichteten. Mit zunehmender Substrattemperatur während des Beschichtens nimmt die Transmission der jeweiligen Proben ab.

Die Brechzahl der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten ist in Abb. 29 dargestellt. Diese wurden nach Kap. 3.2.3 aus den Transmissionsspektren bestimmt. Es zeigte sich, dass diese

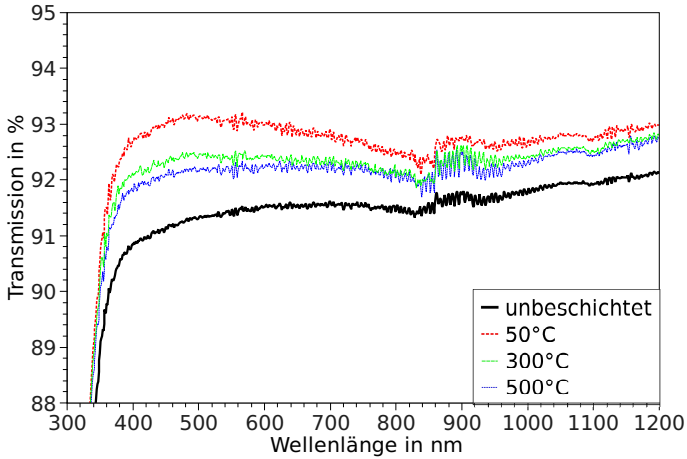


Abbildung 26: Transmissionsspektren von Proben, welche in 5 Beschichtungsdurchgängen bei verschiedenen Substrattemperaturen beschichtet wurden, im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat

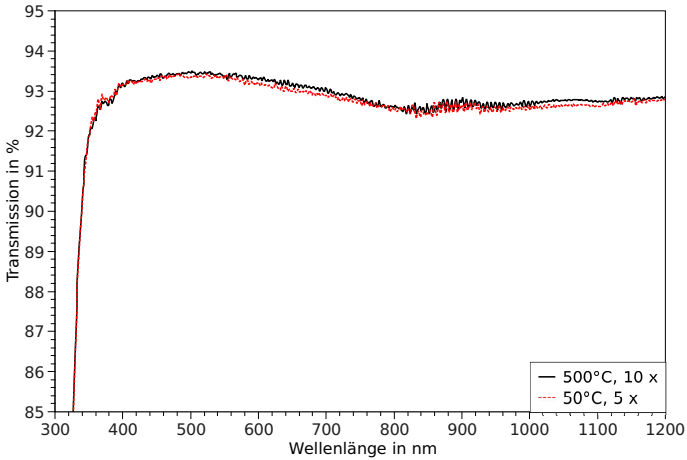


Abbildung 27: Transmissionsspektrum einer Probe welche bei 50°C in 5 Durchgängen und bei 500°C in 10 Durchgängen beschichtet wurde.

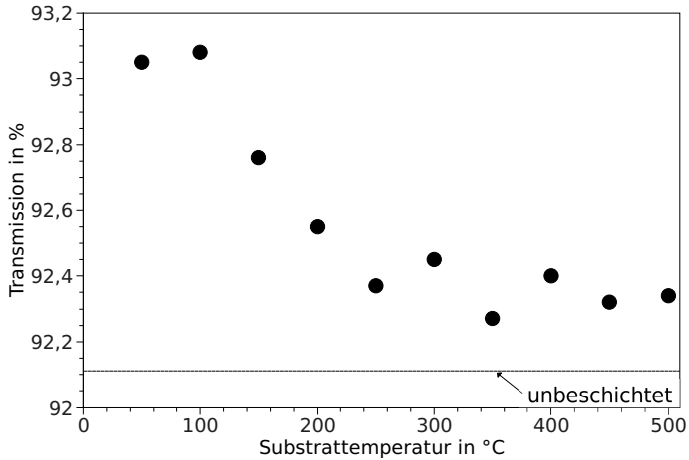


Abbildung 28: Maximale Transmission der pyrosilbeschichteten Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

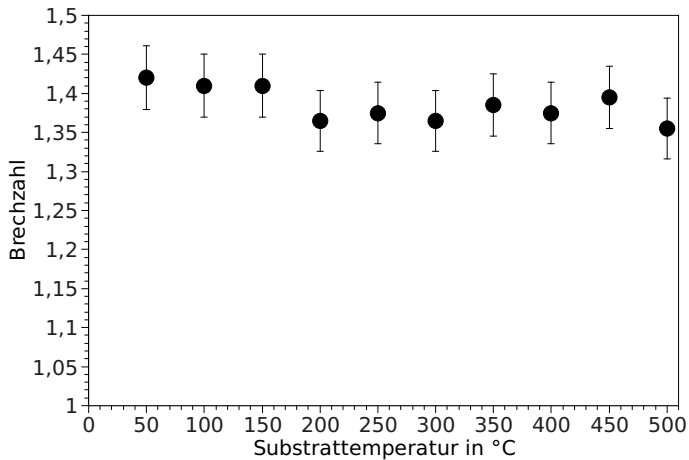


Abbildung 29: Brechzahl der pyrosilbeschichteten Substrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

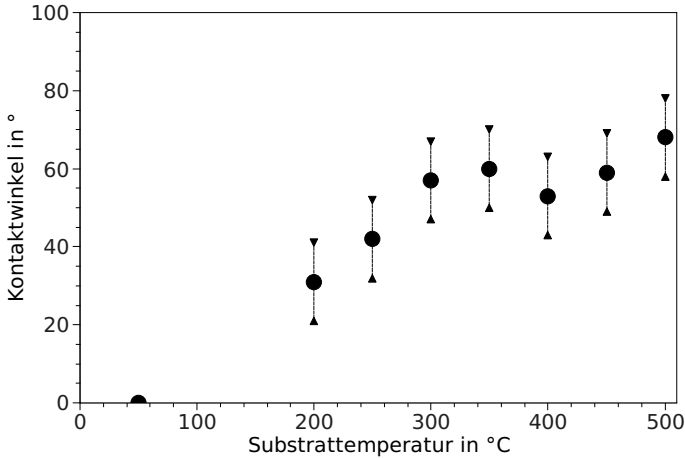


Abbildung 30: Kontaktwinkel von Wasser zu einer in 5 Beschichtungsdurchläufen aufgetragenen Pyrosilschicht in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Beschichtens

im Rahmen des Fehlers mit $1,42 \pm 0,02$ annähernd konstant ist.

Der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser zu, bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen, Pyrosilschichten ist in Abb. 30 zu sehen. Dieser wurde direkt nach dem Beschichten der Probe bestimmt. Eine zweite Bestimmung des Kontaktwinkels wurde nach einem nachträglichen Reinigen und Trocknen (wie in Kap. 3.1.1 beschrieben) der beschichteten Proben durchgeführt. Es zeigte sich, dass, im Rahmen des Messfehlers, die zweite Kontaktwinkelmessung die gleichen Werte wie die erste Messung lieferte.

Bei Proben welche bei Substrattemperaturen unter 200°C beschichtet wurden, konnte kein Kontaktwinkel bestimmt werden. Dieser war entweder zu klein oder es lag totale Benetzung vor. Der Kontaktwinkel steigt von null bei der Substrattemperatur von 50°C auf ca. 70° bei 500°C an.

4.2 Temperatur- und Haftkraftuntersuchungen der beschichteten und unbeschichteten Substrate

Die Untersuchung der Beschichtungen hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität zeigte für die oxidischen und nichtoxidischen Schichten unterschiedliche Ergebnisse. Bei den oxidischen Schichten konnte bei allen untersuchten Schichten und Schichtdicken kein Schichtversagen nachgewiesen werden.

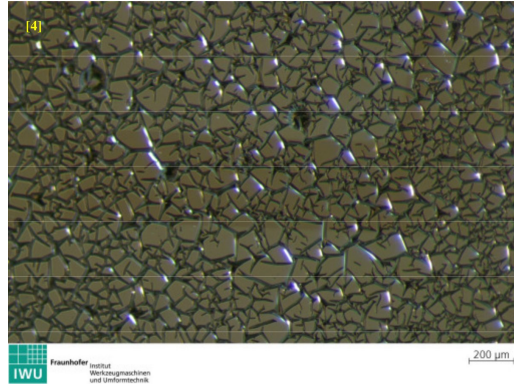


Abbildung 31: Schichtversagen einer „dicken“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 650°C (Bild: Fraunhofer IWU)

Die Pyrosilschichten zeigten nach den Temperversuchen einen Verlust der hydrophilen Eigenschaften. Das Vorhandensein der Schicht wurde standardmäßig mit dem „Hauchtest“ überprüft. Wurde das pyrosilbeschichtete Substrat angehaucht, war, im Gegensatz zum unbeschichteten Substrat, keine Kondensation auf dem Glas erkennbar. Jedoch funktionierte dieser Test nicht mehr, nachdem die Schichten den benötigten Prozesstemperaturen ausgesetzt waren [Fritsch08]. Für die weiteren Versuche wurde bei den oxidischen Schichten (SiO_2 (Sol-Gel), SiO_2 (Pyrosil) und TiO_2 (Sol-Gel)) eine Schichtdicke von $90 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ausgewählt.

Die Kohlenstoffschichten zeigten eine starke Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit während der Temperversuche. „Dicke“ Kohlenstoffschichten wiesen bereits bei Temperaturen von 650°C ein erstes Schichtversagen auf (Abb. 31). Dieses äußerte sich in „Brandlöchern“ und einem Aufreißen bzw. Abplatzen der Schicht.

Bei dünnen Schichten war das Versagen weniger ausgeprägt. Erste „Brandlöcher“ traten erst ab 700°C (Abb. 32), ein Abplatzen erst ab 750°C (Abb. 33) auf. Trotzdem war hier der Großteil der Schicht unbeschädigt. Als Ergebnis wurden die „dünnen“ Kohlenstoffschichten für weitere Untersuchungen benutzt.

Bei den Goldschichten wurde beobachtet, dass die Schichtdicke bei den Temperversuchen abnahm. Bei höheren Temperaturen verstärkt sich dieser Effekt. So waren die „dünnen“ Schichten nach dem Tempern bei 700°C kaum noch sichtbar, während nach 750°C nur noch ein schwacher „Goldschimmer“ erkennbar war. Nach den Temperversuchen wurde die Prozess-

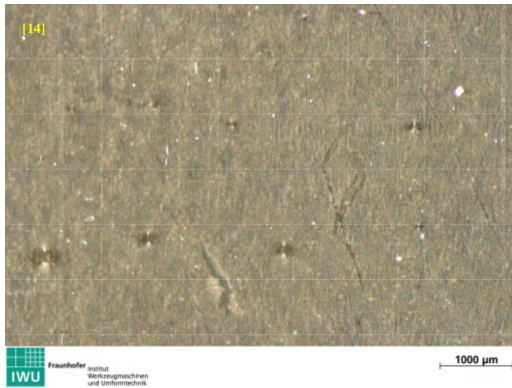


Abbildung 32: Schichtversagen einer „dünnen“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 700°C (Bild: Fraunhofer IWU)

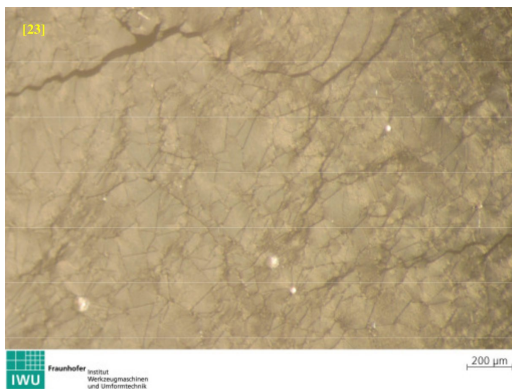


Abbildung 33: Schichtversagen einer „dünnen“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 750°C (Bild: Fraunhofer IWU)

kammer mit einem Ethanol getränktem Reinigungstuch abgewischt, wobei auf dem Tuch ein goldfarbener Film sichtbar war [Fritzs08]. Um eine Verunreinigung der Prozesskammer mit Gold zu minimieren und trotzdem eine ausreichende Schichtdicke während des Heißprägeprozesses zu gewährleisten wurde für weitere Untersuchungen eine „mittlere“ Goldschichtdicke (ca. 50 nm) verwendet.

Die Beschichtungen aus Chrom wiesen kein erkennbares Schichtversagen auf. Die Schichtdicke, welche für weitere Versuche verwendet wurde, beträgt 50 nm.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Prägeversuche mit ebenem Stempel zur Ermittlung der Haftkräfte und Klebetemperaturen von beschichteten Substraten im Vergleich zu Unbeschichteten dargestellt.

Die Klebetemperatur wurde für unbeschichtetes Kalk-Natron-Floatglas bei 680°C gefunden. Dies entspricht einer Viskosität von $10^{8,5}$ dPa·s. Für Borofloat 33 wurde eine Klebetemperatur von 720°C ermittelt, was einer Viskosität von $10^{9,2}$ dPa·s entspricht. Alle Beschichtungen erreichen eine Verschiebung der Klebetemperatur bis nahe des Erweichungspunktes (Littletonpunkt, $\eta = 10^{7,6}$ dPa·s) der jeweiligen Gläser. Die Haftkräfte, welche bis zum Erreichen dieser Temperatur gemessen wurden liegen in der Größenordnung von maximal 10 % bezogen auf das unbeschichtete Substrat.

Bei allen Schichten war der Teil der Fläche, welcher im Kontakt mit dem Werkzeug stand, weitestgehend unbeschädigt. Ein Schichtversagen wurde nur an den Kanten des Umformbereichs des Werkzeuges, meist bei Prägertiefen von mehr als 100 μm , beobachtet.

4.3 Charakterisierung der Duktilitätsproben

Eine typische Probe, welche mit dem Duktilitätswerkzeug geprägt wurde, ist in Abb. 34 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen wie das Glas in die Bohrungen geflossen ist und somit die sphärischen Linsen geformt hat. Eine topographische Aufnahme der linsenförmigen Ausprägung ist in Abb. 35 zu sehen.

In Tabelle 3 sind die gemessenen Höhen der Ausprägungen zusammenfassend dargestellt. Die einzelnen Werte sind dabei die Durchschnittshöhe der Ausprägungen auf einem Radius. Es ist zu erkennen, dass die Höhe der Ausprägungen vom äußeren Radius (E) zur Mitte (A) hin zunimmt. Die Höhe der Ausprägungen auf den jeweiligen Positionen (siehe Abb. 10) entspricht dabei weitgehend dem erwarteten Verlauf (theoretische Höhe). Die Abweichung der Höhe auf jeweils gleichem Radius einer Probe ist kleiner als 10%. Dieser Fehler resultiert aus mehreren Quellen: aus einer

Tabelle 2: Auswirkung der Beschichtung auf die Haftkräfte und Klebetemperatur beim Prägen mit einem ebenen Werkzeug

	Kalk-Natron-Floatglas		Borofloat 33	
	Haftkraft	Klebetemperatur	Haftkraft	Klebetemperatur
ohne Beschichtung	27 N bei 670°C	680°C	34 N bei 700°C	720°C
Gold	0 N	710 ... 720°C	2 ... 6 N	800°C
Kohlenstoff	0 ... 2 N	> 720°C	0 N	> 800°C
SiO ₂ (Pyrosil)	0 ... 2 N	720°C	0 N	> 800°C
SiO ₂ (Sol-Gel)	0 N	> 720°C	0 N	> 800°C
TiO ₂ (Sol-Gel)	0 N	> 720°C	0 N	> 800°C
Chrom	0 N	> 720°C	nicht gemessen	

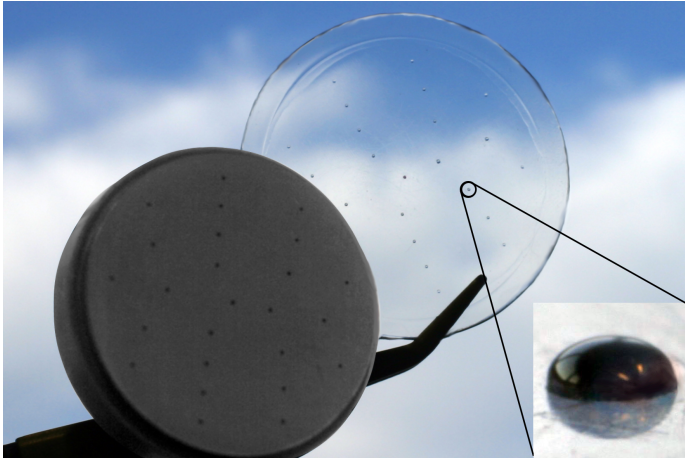


Abbildung 34: Duktilitätswerkzeug mit geprägter Glasprobe (Bild: Fraunhofer IWU)

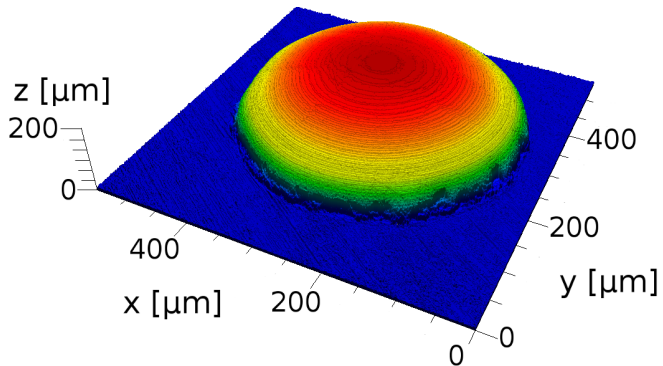


Abbildung 35: Topographie einer Ausprägung der Duktilitätsprobe

Tabelle 3: Höhe der Ausprägungen in Abhängigkeit vom Radius

Ausprägung (Umformgrad, theor.)	A (100%)	B (96%)	C (74%)	D (46%)	E (10%)
	Höhe [μm]				
Theor. Höhe	250	245	215	170	80
Gold	245	236	205	180	101
Kohlenstoff	239	212	187	146	102
SiO ₂ (Pyrosil)	240	235	216	180	90
SiO ₂ (Sol-Gel)	259	245	195	150	80
TiO ₂ (Sol-Gel)	259	240	220	173	90
Chrom	250	231	218	146	100

Verkippung des Werkzeuges während des Prägens, einer nicht vollständig homogenen Durchwärmung der Glassubstrate oder aus Fertigungsungenauigkeiten hinsichtlich des Durchmessers der Bohrungen. Mittels LSM wurde die Rauheit der Oberfläche der Ausprägungen bestimmt. Diese ist für alle Schichten und Ausprägungen mit $0.14 \mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$ gleich.

In Abb. 36 ist eine AFM-Aufnahme einer SiO₂-Schicht zu sehen, welche mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebracht wurde. Die Schicht ist sehr glatt. Die horizontalen Streifen resultieren aus den Algorithmen der AFM-Software, welche die Verkippung der Probe korrigiert.

In Abbildung 37 sind REM Aufnahmen von den Ausprägungen einer Duktilitätsprobe mit SiO₂-Schicht (Sol-Gel) zu sehen. Das Bild links zeigt eine Ausprägung von der Mitte (A) und rechts vom Rand (E) der Probe. Beim Umformen reißt die Schicht koaxial, wobei an den Rändern der Risse die Schicht kleine Fältchen bildet. Diese „Häutchen“ bilden bei zunehmenden Umformgrad weitere solcher Risse.

Der Rand der Ausprägungen weist bei geringen Umformgraden (Abb. 38 rechts) einen scharfen Übergang zwischen dem nicht umgeformten Teil und dem Verformten auf. Es ist zu erkennen, dass an dieser Kante die Schicht gerissen ist. Bei höheren Umformgraden (Abb. 38 links) verbreitert sich der Übergang vom Umgeformten zum Nichtumgeformten Bereich und weist eine gröbere Struktur auf.

Die Duktilitätsuntersuchungen der mit Gold beschichteten Glassubstrate zeigten, dass die Goldschichten bei Umformung nicht reißen. Ein Aufreißen der Schicht ist nur an dem Übergangsbereich zwischen den Teil der Schicht, welcher mit dem Werkzeug in Kontakt war (Abb. 39 rechts) und den freien Ausformung zu erkennen (Abb. 39 links).

Trotzdem kam es zu einer Veränderung der Schicht (siehe Abb. 40).

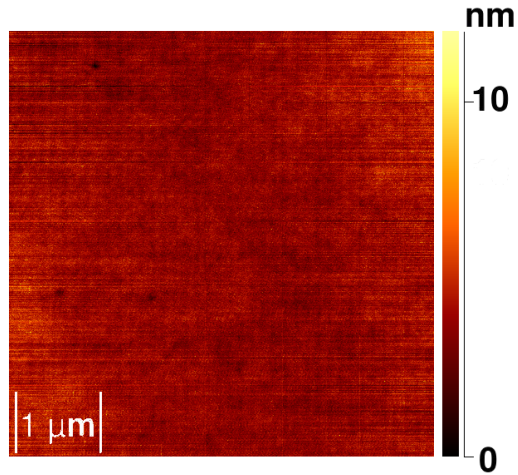


Abbildung 36: AFM Aufnahme der SiO₂-Schicht

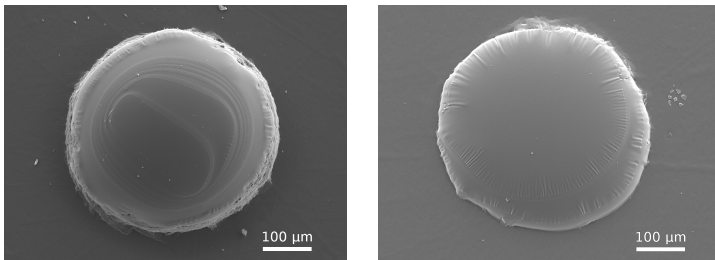


Abbildung 37: REM Aufnahme der Ausprägungen mit SiO₂-Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E11 (Vergleiche Abb. 10)

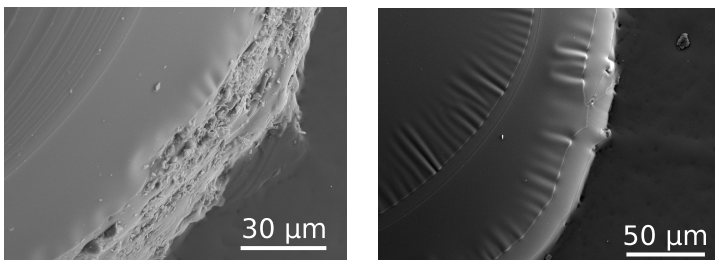


Abbildung 38: REM Aufnahme einer Kante der Ausprägungen mit SiO₂-Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E05

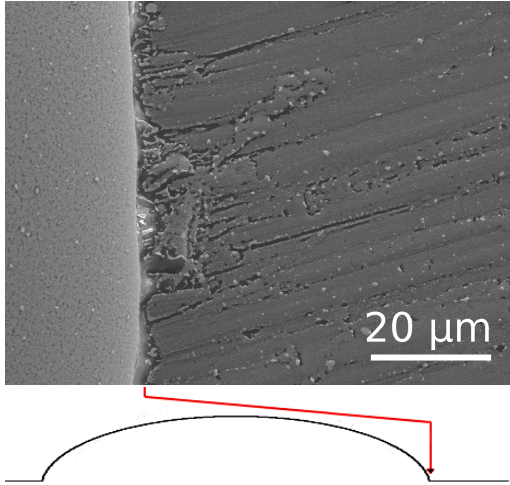


Abbildung 39: REM Aufnahme einer Kante der Ausprägung mit Goldschicht (Werkzeugkontaktseite rechts, Ausformung links)

Ein Vergleich der Goldschicht vor und nach dem Prägeprozess lässt eine Abnahme der Schichtdicke vermuten. Die „Farbe“ der Schicht ist weniger intensiv und scheint „transparenter“ zu sein. Weiterhin schlägt sich Gold überall in der Prozesskammer nieder. Es bilden sich Löcher in der Schicht, welche mit zunehmender Umformung größer werden.

In Abb. 41 ist links eine elektronenmikroskopische Detailaufnahme der Goldschicht nach dem Prägen zu sehen. Die Abbildung rechts zeigt einen EDX Flächenscan der gleichen Stelle, wobei die Verteilung an Gold farblich dargestellt ist. Es ist deutlich zu sehen, dass in den dunklen Bereichen fast kein Gold mehr nachweisbar ist.

Die Intensitätsprofile einer mit Kohlenstoff beschichteten Probe sind in Abbildung 42 zu sehen. Bei kleinen Umformgraden (rechts) weist die Beschichtung bereits feine Risse auf. Je größer der Umformgrad wird, desto größer und verzweigter werden diese. Dabei liegt die Kohlenstoffschicht in einzelnen Schollen vor, welche bei zunehmendem Umformgrad weiter aufreißen und somit kleiner werden. (Abb. 42 links).

Die REM Aufnahme einer Kante der Ausprägung ist in Abb. 43 zu sehen. Die rechte Seite zeigt einen nicht umgeformten Teil der Probe, welcher in Kontakt mit dem Werkzeug war. Hier ist die Schicht bis zum Rand der Ausprägung noch intakt. Die Ausprägung auf der linken Seite weist die typischen Kohlenstoffschollen auf. Senkrecht zum Radius der Ausprä-

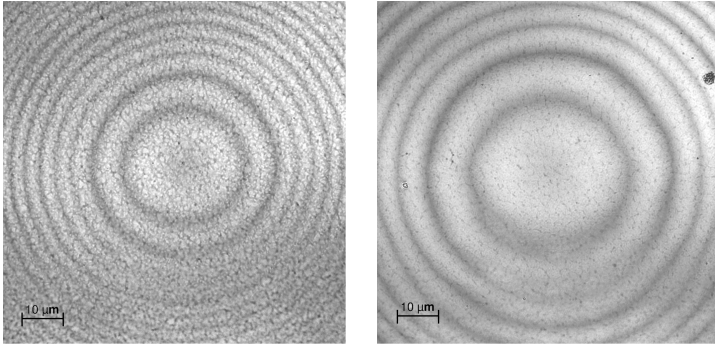


Abbildung 40: Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Goldschicht, Links: A00, Rechts: E11

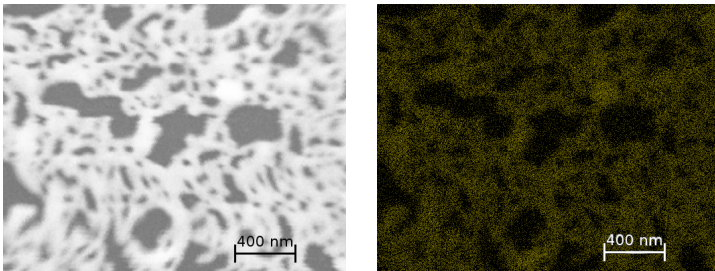


Abbildung 41: links: REM Aufnahme einer Goldschicht nach dem Heißprägen; rechts: EDX Flächenscan bzw. Goldverteilung der gleichen Stelle

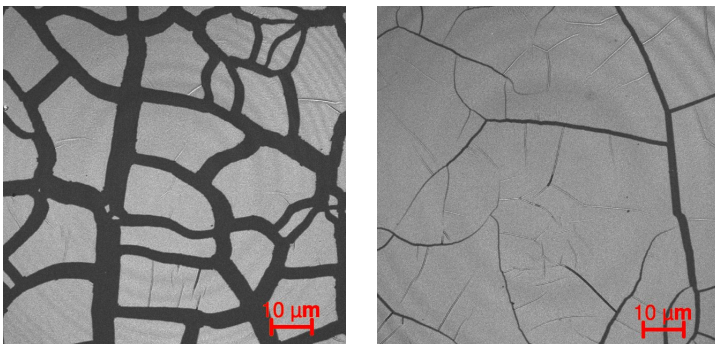


Abbildung 42: Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Kohlenstoffschicht, Links: A00, Rechts: E11

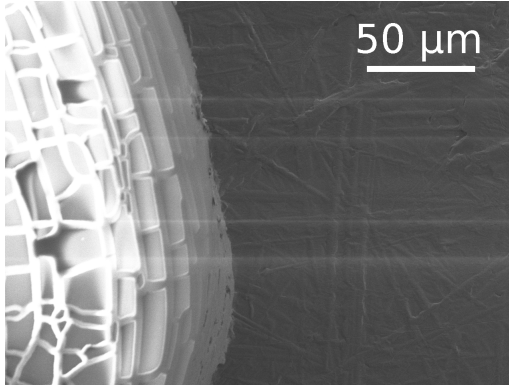


Abbildung 43: REM Aufnahme einer Kante der Ausprägung A00 mit Kohlenstoffschicht

gung zeigte die Schicht nahezu durchgängige Risse. Dagegen sind radiale Risse zufällig verteilt und verbinden die koaxialen Risse. Auf Grund von Aufladungen werden die Risse der Schicht deutlich heller dargestellt bzw. wirken zum Rand der Ausprägung hin räumlich ausgeformt. Die horizontalen Linien sind Bildfehler und werden durch Aufladungen auf der Probe hervorgerufen.

Die Chromschichten zeigen beim Umformen ein ähnliches Verhalten wie die Kohlenstoffschichten. Allerdings sind die Risse schmaler und feiner verzweigt und somit die „Schollen“ der Chromschichten kleiner. Bei höheren Umformgraden sind vereinzelt Löcher in den Schichten zu erkennen.

Bei den flammenpyrolytisch aufgebrachtene SiO_2 -Schichten kam es bei den Duktilitätsproben zu keinen Strukturausbrechungen. Bei dem äußeren Radius (E), also bei einem niedrigen Ausformgrad ist kein Schichtversagen zu erkennen. Bei größer werdenden Verformungen zeigt die Schicht zunächst feine Risse, welche dann immer weiter aufreißen. Dabei nimmt die Anzahl und Verzweigung der Risse zu, wobei bereits entstandene Risse nicht mehr breiter werden. Schließlich liegt die Schicht bei sehr großen Ausformgraden (A) in vielen kleinen und einzelnen Schichtfragmenten vor.

Das linke Bild in Abbildung 45 zeigt die mittlere und damit größte Ausformung (A) einer mittels Flammenpyrolyse beschichteten Duktilitätsprobe. Man kann deutlich die einzelnen Schichtfragmente der gerissenen Schicht erkennen. Im Vergleich dazu ist die Schicht auf dem rechten Bild, welches die Mitte einer Ausformung auf dem äußeren Radius (E) zeigt, noch intakt.

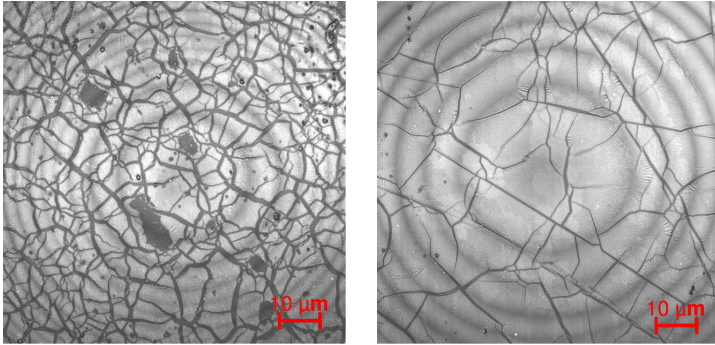


Abbildung 44: Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Chromschicht, Links: A00, Rechts: E11

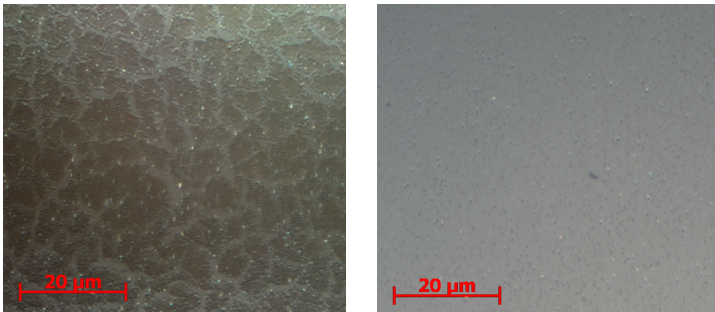
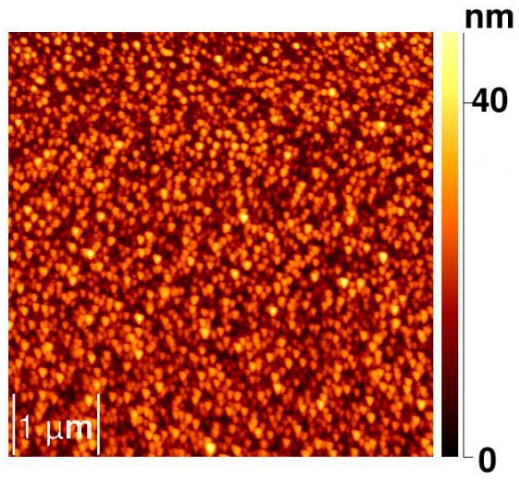


Abbildung 45: DIC Aufnahme der Ausprägungen mit SiO_2 -Schicht (Pyrosil), Links: A00, Rechts: E11



±

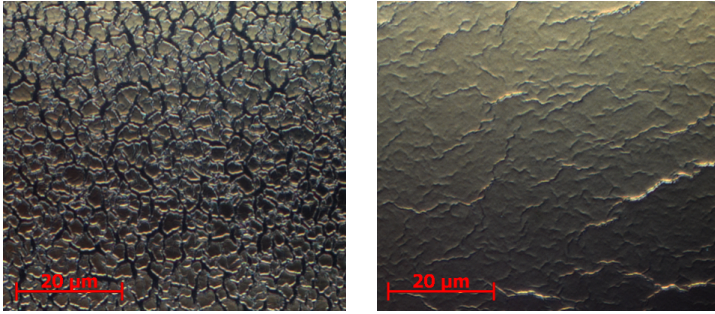


Abbildung 47: DIC Aufnahme der Ausprägungen mit TiO₂-Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E11

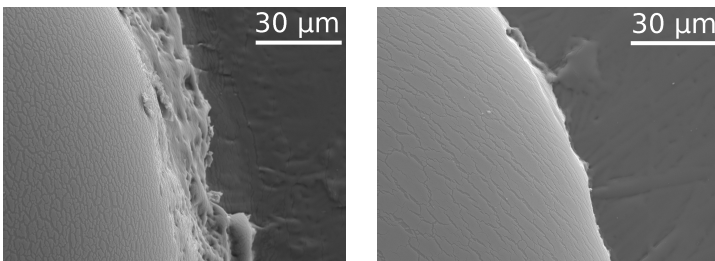


Abbildung 48: REM Aufnahme einer Kante der Ausprägungen mit TiO₂-Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E05

Tabelle 4: Schichtfreie Oberfläche als Funktion des Umformgrad

Umformgrad [%]	Schichtfreie Oberfläche			
	SiO ₂ (Pyrosil)	TiO ₂	Gold	Kohlenstoff
100				39% ±2%
96	34% ±5%	44% ±2%	47% ±5%	36% ±1%
74	15% ±10%	34% ±5%		31% ±1%
46	5% ±1%	18% ±6%	33% ±5%	6% ±1%
10			16% ±2%	

in Abb. 42 dargestellten Kohlenstoffschichten hell, das heißt der Anteil an schwarz ergibt die Menge an freier, nunmehr unbeschichtet vorliegender Glasoberfläche. Allerdings war nur an wenigen Proben der Kontrast zwischen Schicht und Glas groß genug um eine sichere quantitative Aussage über das Schichtversagen treffen zu können. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 dargestellt. Bei kleinen Umformgraden liegen 5 - 15% der umgeformten Probenoberfläche schichtfrei vor. Bei großen Umformgraden beträgt die schichtfreie Oberfläche ca. 35 - 45%.

Eine zusammenfassende Bewertung der einzelnen Schichten ist in Tabelle 5 dargestellt. Die römischen Ziffern repräsentieren das Versagen der Schichten bei der entsprechenden Verformung. Mit ansteigender Ziffer (I bis IV) nimmt das Schichtversagen zu. Die Chrom-, Gold- und Pyrosil-Schichten weisen das geringste Schichtversagen auf. Die TiO₂-Schichten verhalten sich nur unwesentlich schlechter.

In Abb. 49 sind eine Schnittkurve einer Ausprägung der Duktilitätsprobe sowie der dazugehörige Fit zu sehen. Wie bereits in Abschnitt 4.3 erwähnt, kann auf Grund der begrenzten Apertur der Objektive nur der mittlere Teil der Schnittkurve (in diesem Beispiel von ca. 35 bis 400 µm) ausgewertet werden. Es zeigte sich, dass die Schnittkurven mittels eines Ellipsenfits am besten beschrieben werden können. Die Abweichungen der Fitparameter eines X- bzw. Y-Schnittes einer Ausprägung sind kleiner 1%.

Aus den ermittelten Fits wurde die numerische Exzentrizität der Ellipsen für die jeweiligen Radien berechnet. Diese ist in Abhängigkeit vom Radius auf dem Duktilitätswerkzeug in Abb. 50 dargestellt. Es zeigt sich, dass die numerische Exzentrizität von der Mitte zum Rand hin zunimmt.

Es wurde versucht, die Gold-, Chrom-, und die Kohlenstoffschicht nach den Prägeversuch zu entfernen. Eine mechanische Entfernung oder das Ablösen der Gold- und Kohlenstoffschichten mittels Ultraschallbad ist möglich. Allerdings können an den Kanten der Ausprägungen Schichtreste ver-

Tabelle 5: Bewertung der Duktilität der Schichten

Umform- grad [%]	Schichtmaterial					
	Gold	Kohlen- stoff	SiO ₂ (Sol-Gel)	TiO ₂ (Sol-Gel)	SiO ₂ (Pyrosil)	Chrom
100	III	IV	IV	III	III	III
96	II	IV	IV	III	II	II
74	II	IV	III	II	II	II
46	I	III	II	I	I	I
10	I	I	II	I	I	I

Erläuterung:	
IV starke Schichtschädigung	II geringe Schichtschädigung
III mittlere Schichtschädigung	I keine/kaum Schichtschädigung

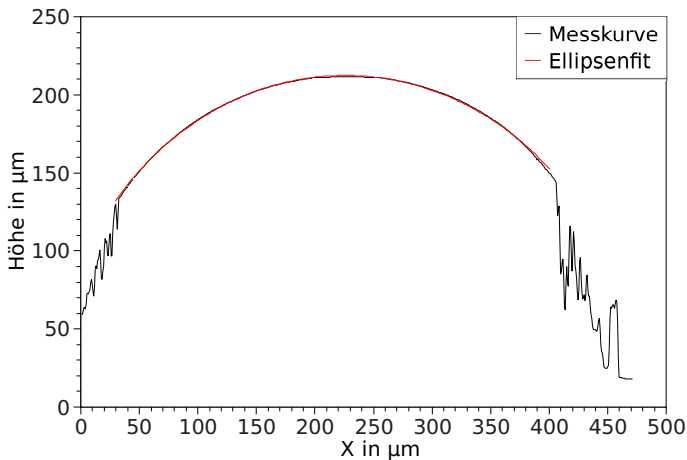


Abbildung 49: Schnittkurve und Ellipsenfit einer Ausprägung der Duktilitätskurve

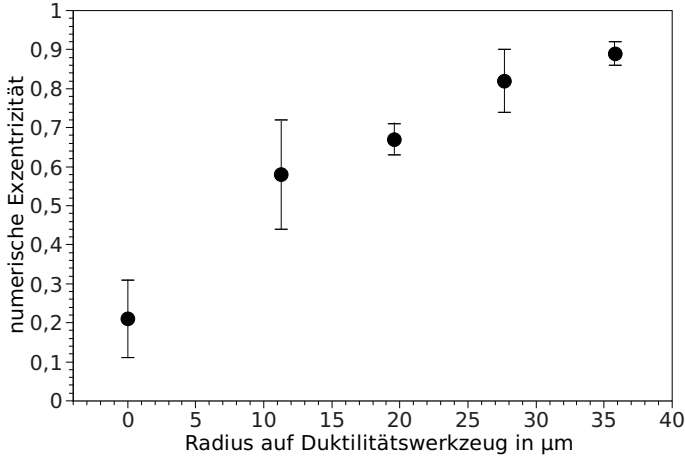


Abbildung 50: numerische Exzentrizität der Ausprägungen

bleiben. Eine Entfernung der Kohlenstoffschichten ist durch 30 minütiges Aufheizen auf 500°C an Luft möglich. Hierbei wird die Glasoberfläche (Rauigkeit) nicht verändert. Die Goldschichten können mittels eines Gemischs aus drei Teilen konzentrierter Salzsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure (Königswasser) entfernt werden. Nach einer Wirkphase von weniger als 30 Sekunden wurde keine Schädigung der Glasoberfläche beobachtet. Nach dem Entfernen konnten bei beiden Schichten keine Rückstände mehr nachgewiesen werden. Eine Entfernung der Chromschichten war bisher nicht möglich.

4.4 Charakterisierung der Test- und Demonstrationsstrukturen

Zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen wurden keine Schichtoptimierungen mehr durchgeführt. Für das Prägen von Test- und Demonstrationsstrukturen wurden nur noch die Schichten bzw. Schichtdicken verwendet, welche in den vorherigen Untersuchungen für günstig befunden wurden (siehe Abschnitt 4.2).

Das Abprägen der SiC-Testwerkzeuge war bei den untersuchten Kohlenstoff-, TiO_2 - und Chromschichten ohne Einschränkung möglich. Anfangs auftretende Haftkräfte führten allerdings vereinzelt zu Ausbrüchen der Strukturen am Werkzeug und im Glas. Diese konnten aber mit der Anpassung der Prägeparameter verhindert werden. In Bezug auf die Haft-

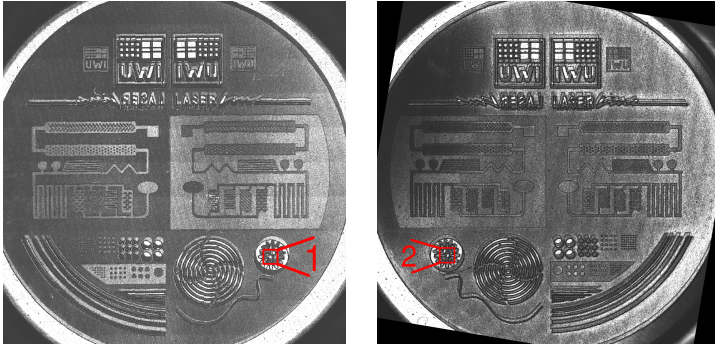


Abbildung 51: Intensitätsprofil des Werkzeugs einer Teststruktur (links) und einer mit Chrom beschichtete geprägte Probe (rechts);

1 - siehe Abb. 52 links

2 - siehe Abb. 52 rechts

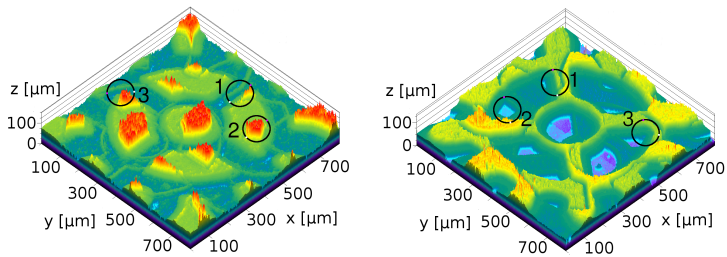
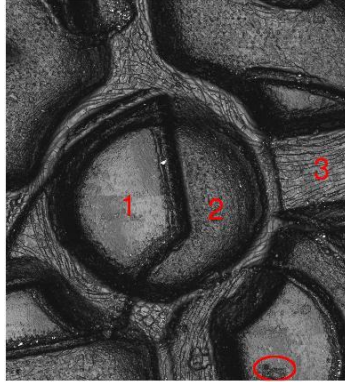
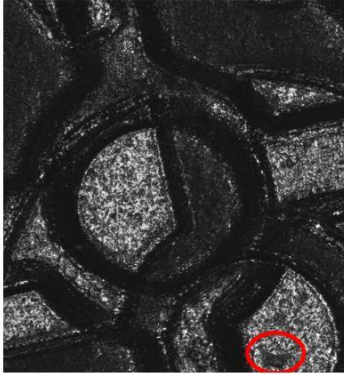


Abbildung 52: topographische Detailaufnahme des Werkzeugs einer Teststruktur (links) und einer in Glas geprägten Probe (rechts)

kräfte und die Duktilität erwiesen sich die Chromschichten am günstigsten.

In Abbildung 51 sind Intensitätsprofile des SiC-Prägewerkzeugs sowie einer in Glas geprägten Teststruktur zu sehen. An beispielhaften Formelementen (in Abb. 51 mit **1** und **2** markiert) wurden detaillierte Aufnahmen der Topographie von Werkzeug und geprägtem Glas gemacht, welche in Abb. 52 dargestellt sind. Die Aufnahme zeigt eine gute Abformqualität der Strukturen. Selbst kleine Kratzer im Formwerkzeug wurden im Glas exakt abgebildet. Zur Veranschaulichung sind äquivalente Stellen von Werkzeug (rechts) und geprägter Struktur (links) mit gleicher Nummer markiert (1 bis 3). Zu beachten ist hierbei, dass die Topographie der geprägten Struktur zu der Werkzeugtopographie spiegelverkehrt und invers



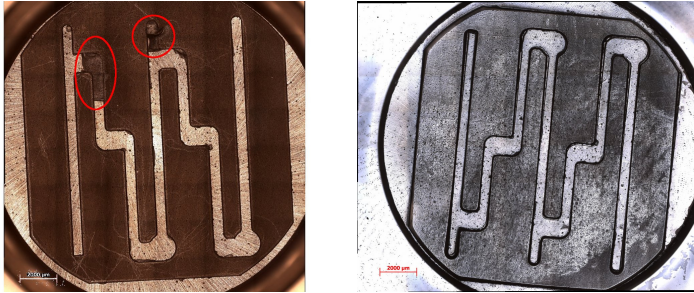


Abbildung 54: links: Mikroskopische Aufnahme des Werkzeugs des Durchflussanalysystems (Ausbrüche im Werkzeug rot markiert); rechts: eine mit Chrom beschichtete geprägte Probe

Wie bereits erwähnt wurden die Prägeversuche am Fraunhofer IWU durchgeführt. Das verwendete Prägewerkzeug konnte erst nach den Prägeversuchen untersucht werden. Allerdings weist dieses bereits an zwei Stellen Ausbrüche der Kanalstruktur auf (rot markiert). Die in Abb. 54 dargestellten Aufnahmen wurden mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware binarisiert. Auf Grund des Kontrasts von helleren Flächen zu dunklen Kanten konnten somit die Kanten herausgearbeitet werden. Die daraus resultierenden Bilder sind in Abb. 55 und 56 dargestellt.

Die Abbildung der Kanten des Prägewerkzeugs (Abb. 55 links) wurde horizontal gespiegelt um diese besser mit den Kanten der geprägten Strukturen vergleichen zu können. Über die Kanten des Werkzeuges und der geprägten Proben ist die Konstruktionszeichnung als grüne Linie eingeblendet. Die Struktur konnte umso genauer in das Glas abgebildet werden, je schmaler die schwarze Linie ist bzw. je weniger die schwarze von der grünen Linie abweicht.

An der linken oberen Kante weist das verwendete Werkzeug eine Abweichung von der Konstruktionszeichnung auf (lila markiert). Diese ist auch auf allen Abbildungen der Kanten der geprägten Proben zu sehen. Die Abbildungen der geprägten Proben weisen im unteren Teil Abweichungen auf, d.h. die schwarze Kante ist breiter als die grüne Linie (Konstruktionszeichnung). Diese resultieren aus einer nicht vollständigen Ausformung während des Prägevorgangs. Die in Abb. 56 rot markierten Bereiche sind Glasausbrüche.

Die Abb. 57 zeigt ein Intensitätsprofil einer Kante eines geprägten Durchflussanalysystems. Als Beschichtung wurde hier Chrom verwendet. In der Abbildung ist oben der Grund des Kanals zu sehen. Der Bereich in

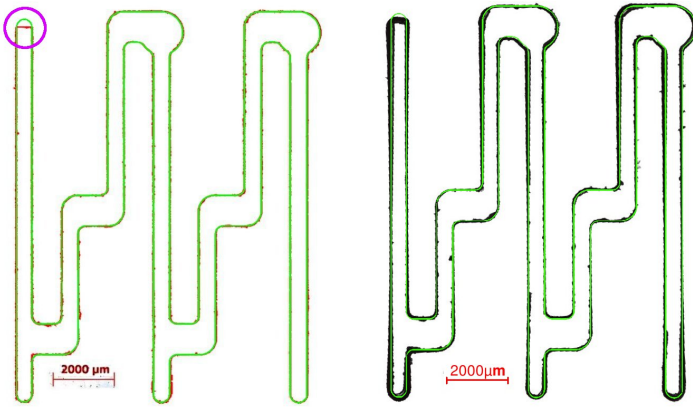


Abbildung 55: Binarisierte Darstellung der Kanten des Durchflussanalyse-systems (links) und einer mit Chrom beschichteten ge-prägten Probe (rechts)

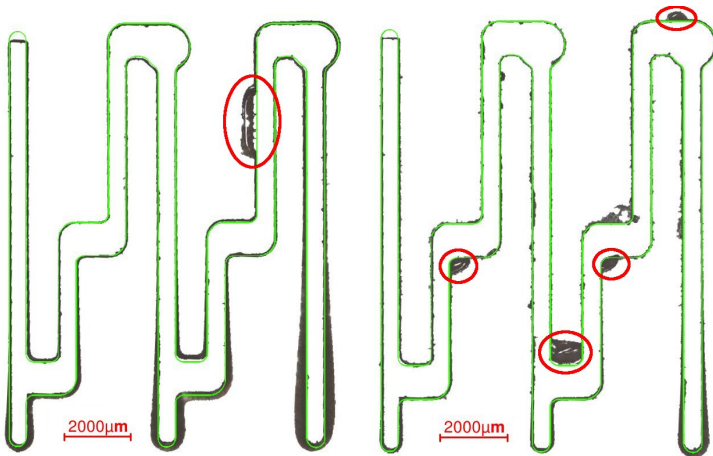
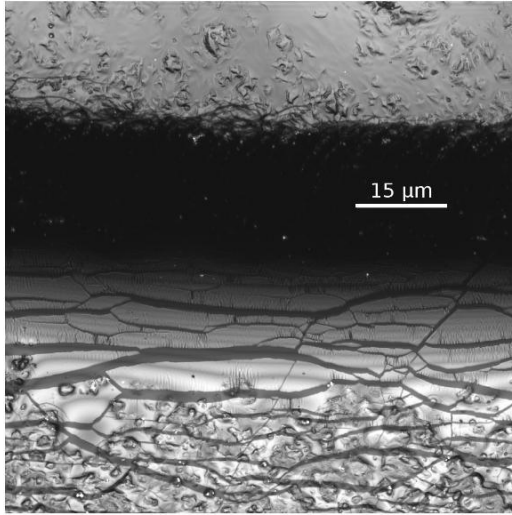


Abbildung 56: Binarisierte Darstellung der Kanten des Durchflussanalyse-systems mit Kohlenstoff- (links) und SiO_2 (Sol-Gel)-Schicht (rechts)



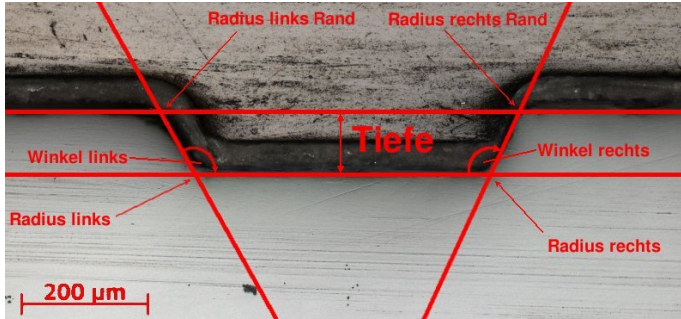


Abbildung 58: Mikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines geprägten Kanals

Tabelle 6: Geometrische Parameter der Querschnitte der geprägten Strömungskanäle

	Kohlenstoff		SiO ₂ (Sol-Gel)		Chrom	
Tiefe [μm]	107	± 4	104	± 4	102	± 1
Winkel links [$^\circ$]	121	± 5	114	± 7	110	± 3
Winkel rechts [$^\circ$]	108	± 4	110	± 4	111	± 1
Radius links [μm]	19	± 8	13	± 10	20	± 20
Radius rechts [μm]	15	± 1	23	± 23	6	± 3
Radius Rand links [μm]	141	± 32	58	± 58	50	± 14
Radius Rand rechts [μm]	108	± 4	57	± 32	89	± 26

diert. Somit entsprechen die gemessenen Flankenwinkel von ca. 110° der geprägten Proben denen des Werkzeugs ($90 + 20^\circ$). Die Abweichung des linken Winkels bei der mit Kohlenstoff beschichteten Probe ist etwas größer. Je kleiner die Radien der Kanten desto genauer wurde die Struktur abgeformt. Auf Grund der Probenpräparation konnten Kanten nicht immer fehlerfrei abgebildet werden (Kantenausbrüche, Schattierungen), was gerade bei kleinen Radien die Vermessung erschwert. Die Messungen zeigen, dass die Radien am oberen Rand (Radius Rand links/rechts) deutlich größer sind als am Grund der Kanäle (Radius links/rechts). Der Fehler, welcher bei den Radien am Rand angegeben ist, resultiert zum Großteil aus der Abweichung der Kontur der einzelnen Kanäle zueinander. Der bei den Radien am Grund der Kanäle (Radius links/rechts) angegebene Fehler ist hauptsächlich auf die Ungenauigkeit der Messung zurückzuführen.

Mit den bisher verwendeten Prägeparametern ist bereits eine recht gute Abformqualität erreichbar. Dennoch kam es vereinzelt zu kleinen Glasausbrüchen. Mit einer längeren Haltezeit, das heisst einem längeren Kontakt von Glas und Werkzeug (bei gleichen Prägeparametern), konnte das Problem nicht zufriedenstellend gelöst werden. Zwar konnten Glasausbrüche verhindert werden, jedoch führten nun die Hafterscheinungen zwischen Glas und Werkzeug zu einem Verzug der geprägten Struktur. Eine schnellere Formgebung, welche durch ein Absenken der Viskosität um ein Drittel erreicht werden sollte, führte unabhängig von der Glasbeschichtung zu vermehrten Ausbrüchen an Strukturkanten. Um den notwendigen Prägeimpuls zu ermitteln, wurde dieser in einer Versuchsreihe langsam gesteigert bis die Struktur vollständig ausgeformt wurde. Mit optimierten Prozessparametern war es möglich die Demonstrationsstrukturen defektfrei abzubilden.

Abbildung 59 und 60 zeigen topographische LSM-Aufnahmen einer geprägten Probe. Sie veranschaulichen die Detailtreue im Hinblick auf die vollständige Ausformung als auch die prozesssichere Replikation ohne Kantenausbrüche.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse des Prägeverhaltens der Titerplattenstruktur in mit Kohlenstoff beschichtetem Glas dargestellt. Eine Abformung bis zu einer Prägetiefe von $300\ \mu\text{m}$ war relativ problemlos möglich. Ab einer Prägetiefe von $500\ \mu\text{m}$ erwies sich das Entformen als zunehmend problematisch. Auch eine Variation der Prägeparameter zeigte keine nennenswerten Verbesserungen. Ab einer Prägetiefe von $700\ \mu\text{m}$ waren die Haftkäfte so groß, dass es beim Entformen zu einzelnen Strukturausbrüchen kam. Eine weitere Steigerung der Prägetiefe führte zu einem vollständigen Ausreißen der geprägten Struktur aus dem Glaswafer.

Somit zeigte sich, dass, unter den in Abschnitt 3.4.3 genannten Bedin-

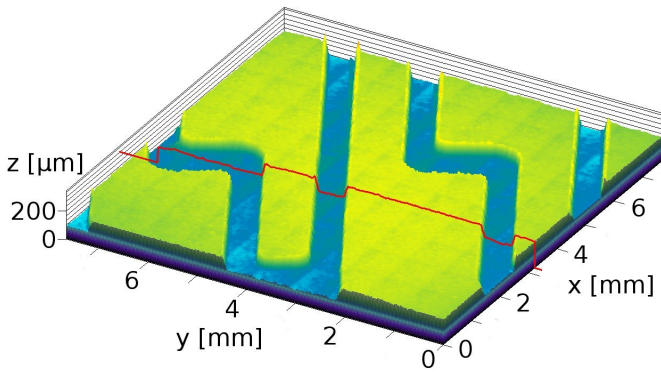


Abbildung 59: Detailaufnahme der Topographie einer Glas geprägten Probe

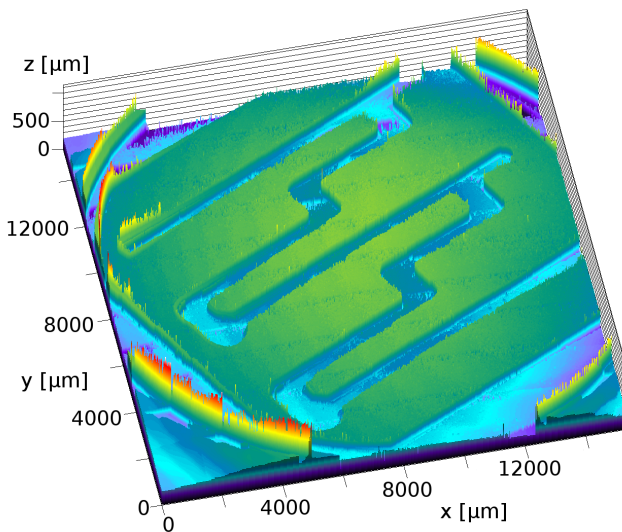


Abbildung 60: Topographie einer Glas geprägten Probe

Tabelle 7: Ergebnisse der Prägeversuche der Titerplattenstruktur bei verschiedenen Prägestufen

Prägestufe	Kavitäten- tiefe	Aspektv- erhält nis	Prägeergebnis
100 μm	110 μm	0,15	- keine Haftkräfte messbar - problemlose Entformung
300 μm	370 μm	0,5	- geringe Haftkräfte < 30 N - problemlose Entformung
500 μm	780 μm	1,05	- stärkere Hafterscheinungen - manuelle Entformung nach leichter Abkühlung
700 μm	1100 μm	1,48	- große Haftkräfte (300 - 500 N) - einzelne Strukturausbrüche - nur eine Probe defektfrei
900 μm	(1350 μm)	1,81	- großflächiger Ausbruch des Glases - vollständiges Kleben am Werkzeug

gungen, ein Abformen der Kavitäten bis zu einer Tiefe von über einem Millimeter prozesssicher möglich ist. Eine vollständige, defektfreie Strukturausformung konnte mit dem verwendeten Prägewerkzeug nicht erreicht werden. Daher wurden die geprägten Titerplattenstrukturen nur hinsichtlich des Schichtverhaltens untersucht.

In Abb. 61 sind mikroskopische Detailaufnahmen der Titerplattenstruktur zu sehen, welche mit verschiedenen Prägestufen geprägt wurden. Bei einer geringen Ausformung ist an den Stegen zwischen den Nöpfchen noch kein Schichtversagen erkennbar. Erst bei größeren Umformgraden zeigt sich das im Abschnitt 4.3 beobachtete Schichtversagen.

Um das Schichtverhalten an den stark verformten Stellen, also den Flanken der Nöpfchen, zu charakterisieren, wurden die Proben gebrochen und mikroskopische Aufnahmen von den Querschnitten der Nöpfchen gemacht. Diese sind in Abb 62 zu sehen. Die Kohlenstoffschicht weist an den Flanken der Titerplattenstruktur schon bei geringen Ausformgraden Risse auf (Abb. 62 links). Diese verlaufen senkrecht zur Fließrichtung des Glases. Je größer der Ausformgrad, umso massiver ist das Schichtversagen. Bei einer Prägestufe von 700 μm liegen große Teile der Oberfläche schichtfrei vor (Abb. 62 rechts).

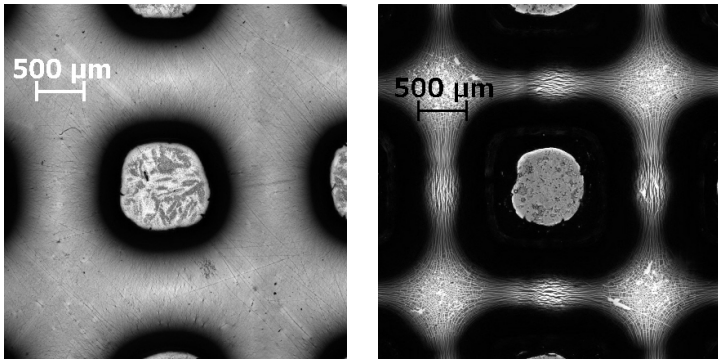


Abbildung 61: Mikroskopische Detailaufnahmen eines Nöpfchens der Titerplatte, links: Prägestufe 100 µm, rechts: Prägestufe 700 µm

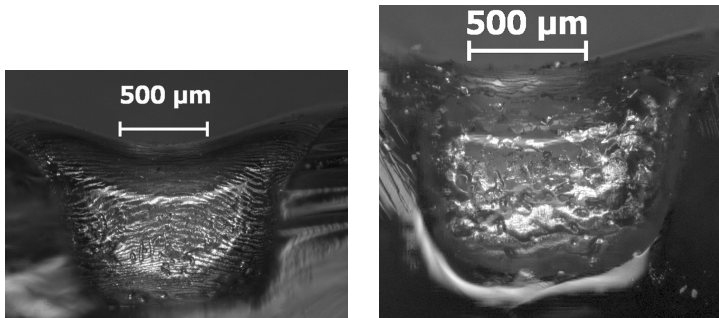


Abbildung 62: Mikroskopische Aufnahmen des Querschnitts eines Nöpfchens der Titerplatte, links: Prägestufe 500 µm, rechts: Prägestufe 700 µm

5 Diskussion

5.1 Pyrosilbeschichtungen

Mittels eines CCVD-Prozesses wurden silicatische Schichten auf PTFE-, auf Glassubstraten sowie auf Siliciumwafern abgeschieden. Es wurde gezeigt, dass unter den angewandten Bedingungen, ein Beschichtungsvorgang nicht zu einer geschlossenen Schicht führt. Nach einem Beschichtungsvorgang liegt der Bedeckungsgrad mit SiO_2 -Partikeln auf der Substratoberfläche bei ca. 50%, wie in der AFM-Aufnahme in Abb. 16 zu sehen ist. Nach 2 Beschichtungsdurchgängen ist das Substrat auf AFM-Aufnahmen nicht mehr zu sehen. Um eine geschlossene Schicht zu erhalten, ist es demnach notwendig mehr als 2 Beschichtungsdurchgänge durchzuführen.

Die Messung des Kontaktwinkels von destilliertem Wasser auf den mit Pyrosil beschichteten PTFE-Substraten zeigt, dass nach 4 Beschichtungen, also 2 Beschichtungsdurchgängen, die Oberfläche stark hydrophil ist. Die Ursache der Hydrophilie sind die auf der Schichtoberfläche befindlichen Silanol Gruppen [Heft06]. Unbeschichtetes PTFE ist mit einem Kontaktwinkel von 140° hydrophob [Miller96]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit jeder Beschichtung die Oberfläche stärker mit SiO_2 -Partikeln bedeckt ist. Hierdurch sinkt der Kontaktwinkel bis zur vollständigen Bedeckung (nach 2 Beschichtungsdurchgängen) und somit geschlossenen Pyrosilschicht auf Null (vollständige Benetzung, stark hydrophil).

Die geschlossene Pyrosil-Schicht, welche nach 2 Beschichtungsdurchgängen erreicht ist, hat eine nahezu konstante Brechzahl von $1,42 \pm 0,02$. Da die Strukturen der Schicht deutlich kleiner als die verwendet Lichtwellenlänge sind, kann die Schichtporosität mit Hilfe der Bruggeman Theorie (auch effektive Medium Approximation genannt) abgeschätzt werden [Bruggeman37]. Somit entspricht die Brechzahl einer Porosität von ca. 9% (die Brechzahl von reinen, dichten SiO_2 -Glas beträgt 1,46).

In der Flamme bilden sich sehr kleine SiO_x -Teilchen ($\text{SiO}_x(\text{OH})_{(4-2x)}$ -Di- und Oligomere, teilweise radikalisch), welche sich auf dem Substrat abscheiden [Tiller05b]. Diese sind sehr reaktiv und können auf dem Substrat zu größeren, noch voneinander isolierten, SiO_x -Partikeln reagieren bzw. sintern. Bei jedem weiteren Beschichtungsvorgang scheiden sich weitere SiO_x -Teilchen auf der Oberfläche ab und bilden neue Partikel bzw. verdichten die Struktur, sodass sich schließlich eine geschlossene SiO_2 -Schicht bildet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die größeren Partikel, welche bei jedem Beschichtungsvorgang gebildet werden, weniger reaktiv wie die SiO_x -Teilchen sind, welche ihre Energie aus der Flamme beziehen. Daher wachsen die Partikel nicht bzw. nur wenig mit jedem Beschichtungs-

vorgang. Das Schichtwachstum kann für den verwendeten Prozess in den Grenzen von 30 bis 180 nm als linear proportional zur Anzahl an Beschichtungsdurchgängen angenommen werden.

Mit jedem Beschichtungsdurchgang und somit zunehmender Schichtdicke nimmt die Transmission im gemessenen Spektralbereich von 300 bis 1200 nm zu. Dies gilt allerdings nur bis zu einer Schichtdicke von ca. 110 nm (ca. 10 Beschichtungsdurchgänge bei 50°C). Es zeigte sich, dass die Transmissionsspektren von Pyrosilschichten bis Schichtdicken von ca. 150 nm als Einzelschichten mittels der Software SCOUT (siehe Abschnitt 3.2.3), rechnerisch modelliert werden können. Hierbei müssen nur die Schichtdicke und die Schichtbrechzahl als freie Parameter angepasst werden. Letztere wird jeweils über die gesamte Schichtdicke als konstant angenommen.

Für weitere Beschichtungsdurchgänge entspricht die Schichtdicke bei $\lambda/4$ einem Transmissionsmaximum. Das bedeutet, dass die Transmission bei Wellenlängen $< \lambda/4$ zunächst wieder sinkt [Jerman05]. Weiterhin verschiebt sich die UV-Absorptionskante der gemessenen Schichten bei Schichtdicken > 150 nm zu größeren Wellenlängen. Die hohe Transmission bei Wellenlängen > 600 nm kann, mit dem verwendeten Modell [O'Leary97], nicht allein durch eine Änderung der Schichtdicke erklärt werden. Wie die simulierten Spektren in Abb. 15 zeigen, führt eine geringere Schichtbrechzahl zu einer höheren Transmission in diesem Spektralbereich und damit zu einem besseren Fit der gemessenen Spektren. Allerdings weisen diese bei Schichtdicken > 120 nm Abweichungen bei kleineren Wellenlängen (< 500 nm) auf. Dickere Pyrosilschichten können somit mit dem Modell einer homogenen Einzelschicht nicht mehr exakt beschrieben werden.

Die als Substrat verwendeten Objektträger (teilweise auch aus der gleichen Charge) wiesen leicht unterschiedliche Dicken bzw. optische Eigenschaften auf. Somit unterscheiden sich die Transmissionsspektren der einzelnen Substrate von der Referenzprobe. Die im Allgemeinen bei der Simulation der Spektren beschichteter Substrate konstant gelassenen Substratparameter müssen daher teilweise auch als freie Parameter für den Fit erneut mit angepasst werden. Dies erschwert die Bestimmung der Schichtparameter bzw. kann zu einem größeren Fehler führen.

Die mittlere Rauigkeit ist, auf Grund der partikelähnlichen Struktur, mit 40 nm sehr hoch. Allerdings weisen die mittels Profilometrie und AFM ermittelten Rauigkeiten einen großen Fehler auf. Wie in den Abbildungen 23 und 24 zu sehen, befinden sich auf der Schicht vereinzelt ca. 200 nm große Partikel bzw. Agglomerationen von Partikeln. Da sich die SiO_x -Teilchen nicht homogen auf der Oberfläche abscheiden, können vereinzelt auch etwas größere Partikel bzw. Partikelagglomerationen gebil-

det werden. Mit jedem Beschichtungsdurchlauf können diese wachsen bzw. können sich weitere Partikel anlagern. Wenn diese eine kritischen Größe bzw. Verteilung, d.h. im Bereich der Wellenlänge des Lichts, erreicht haben, wird das Licht an diesen Partikeln gestreut. Dies äußert sich in einer Trübung der Schicht bzw. einem Absinken der Transmission, zunächst bei kleinen Wellenlängen (< 450 nm).

Die mit Pyrosil beschichteten Proben (bei Schichtdicken < 150 nm) weisen, wie bereits erwähnt, eine höhere Transmission auf als das unbeschichtete Substratglas. Gemäß den Fresnelschen Formeln ist die Reflektion an jeder Grenzfläche des Substratglases (mit einer Brechzahl von 1,5) ca. 4%, was einer maximalen Transmission von 92% entspricht. Die beschichteten Proben weisen nach 5 Beschichtungsdurchgängen eine um 1% und nach 10 Beschichtungsdurchgängen eine um 1,9% höhere Transmission auf. Somit wäre mit einer beidseitigen Beschichtung eine Erhöhung der Transmission um ca. 3,8% möglich. Zum Vergleich ermöglicht eine beidseitige, dichte SiO₂-Schicht (Brechzahl 1,46) nur eine Transmissionserhöhung von 0,5% pro Seite (gemäß Fresnelscher Formel).

Es wurde beobachtet, dass mit steigender Substrattemperatur während des Beschichtens die Schichtdicke abnimmt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 23 und 24 zeigen, dass sich die Schichtstruktur der Proben, welche bei Raumtemperatur bzw. bei 500°C beschichtet wurden, nicht signifikant unterscheidet. Weiterhin weisen die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten die gleiche Brechzahl ($1,42 \pm 0,02$), sowohl untereinander, als auch im Vergleich zu den mit einer verschiedenen Anzahl an Beschichtungsdurchgängen auf. Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender Substrattemperatur nur die Abscheidungsrate abnimmt. Demnach kann man bei höheren Substrattemperaturen die selben Beschichtungsergebnisse (in Bezug auf Schichtdicke, -struktur und optische Eigenschaften) durch eine größere Anzahl an Beschichtungsdurchgängen erzielen wie bei niedrigen Substrattemperaturen. Dies zeigen auch die nahezu identischen Transmissionsspektren in Abb. 27.

Mit der Substrattemperatur ändert sich das Benetzungsverhalten der Pyrosilschichten. Je höher die Temperatur des Substrates während des Beschichtens, desto größer ist der Kontaktwinkel von Wasser auf der beschichteten Probenoberfläche. In Abschnitt 3.4.4 wurde gezeigt, dass geschlossene Pyrosilschichten, welche bei niedrigen Substrattemperaturen (50°C) abgeschieden wurden, stark hydrophil (kleiner Benetzungswinkel bzw. totale Benetzung) sind.

Der Benetzungswinkel von Wasser ist neben den chemische Eigenschaften einer Oberfläche (polar/unpolar) unter anderem abhängig von der Struktur [Cassie44, Wenzel49]. Die zunehmende Benetzung könnte mit ei-

ner Änderung der Schicht- bzw. Oberflächenstruktur erklärt werden. Wie bereits erwähnt konnte eine Änderung der Schichtstruktur nicht nachgewiesen werden. Auf Grund der Fehlergrenzen der Rauheitsmessungen kann eine Änderung der Oberflächenauhgigkeit, welche kleiner als 10 nm ist, nicht ausgeschlossen werden. Nach den Temperversuchen (siehe Abschnitt 4.2) zeigen die Pyrosilschichten auch eine Veränderung der hydrophilen Eigenschaften. Eine Veränderung der Oberflächenstruktur scheint hierbei allerdings unwahrscheinlich.

Bei der Abscheidung von SiO_2 mittels CCVD bilden sich an der Oberfläche nicht nur Si-O-Si-Bindungen sondern auch Si-OH-Gruppen (Silanol-Gruppen) [Weidl07]. Diese chemisch gebundenen Silanol-Gruppen sind sehr reaktiv und für die Hydrophilie der Oberfläche verantwortlich. Wasser und Hydroxygruppen enthaltende chemische Verbindungen können über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche ankoppeln. Diese Silanol-Gruppen sind bis zu einer Temperatur von maximal 200°C stabil [Sneh95]. Bei steigenden Temperaturen ($> 200^\circ\text{C}$) nimmt die Konzentration von Silanol-Gruppen auf der Oberfläche stark ab [Zhuravlev87, Sokoll91]. Eine geringere Konzentration an Silanol-Gruppen führt auch zu einer geringeren Hydrophilie und folglich zu einem größeren Benetzungswinkel.

Die abgeschiedenen SiO_x -Teilchen / Partikel vernetzen sowohl untereinander als auch mit der Oberfläche. Eine höhere Konzentration von Silanol-Gruppen an der Oberfläche führt auch zu einer höheren Reaktivität. Dies wiederum hat eine höhere Abscheiderate zur Folge, da die Möglichkeit der Vernetzung von SiO_x -Teilchen / Partikeln mit der Oberfläche energetisch günstiger ist. Somit sinkt mit steigender Substrattemperatur die Abscheiderate.

Mit der Substrattemperatur kann nicht nur die Effizienz der Abscheidung, sondern auch die Benetzungseigenschaften bzw. die Reaktivität der Schicht beeinflusst werden. Generell ist es effizienter, die Schicht bei möglichst niedrigen Substrattemperaturen abzuscheiden sowie, bei mehreren Beschichtungszyklen, zwischen jedem Zyklus zu warten bis die Substrattemperatur wieder die anfängliche Temperatur erreicht hat. Dies ist beispielsweise bei der Integration des Pyrosil-Verfahrens in den Floatglas-Prozess einfach zu verwirklichen. Wenn die Schicht keine Silanol-Gruppen auf der Oberfläche aufweisen soll, kann dies durch das anschließende Erhitzen der beschichteten Substrate realisiert werden.

Stand der Technik zum Aufbringen von Schichten auf Flachglas ist das Sputtern [Glaser00]. Im Vergleich hierzu ist das CCVD-Verfahren kostengünstiger und kann in kontinuierliche Produktionsprozesse integriert werden [Struppert09]. Da dieses Verfahren unter atmosphärischen Bedingungen funktioniert, kann auf teure Vakuumtechnologie verzichtet werden.

Andere Atmosphärendruck-Verfahren sind die Sprühpyrolyse und die Sol-Gel-Sprühbeschichtung. Diese Verfahren benötigen allerdings ein heißes Substrat oder das Substrat muß nach dem Beschichtungsprozess erneut erhitzt werden [Bräutigam91, Todorovsky06]. Dagegen ist die thermische Belastung des Substrates beim CCVD-Prozess gering. Dies ermögliche auch die Beschichtung von organischen und anderen empfindlichen Materialien.

Bei dem CCVD-Prozess werden die Precursoren direkt in die Flamme eingeleitet. Die Precursoren können allerdings auch in unmittelbarer Nähe der Flamme, wo nur ein geringer Masseanteil in Kontakt mit der heißen Zone kommt, eingeleitet werden (r-CCVD: [Heft08]). Hierbei werden hydrolytische Reaktionen genutzt, wobei die Flamme als Energie- und Wasserlieferant dient. Pyrolytische Reaktionen spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle. Eine geeignete Gestaltung der Brenner- und Precursordüsen- und Substratanordnung ermöglichen eine Generierung einer definierten Reaktionszone. Weiterhin ist es hierdurch möglich, durch den Trägergasstrom einen Kontakt der Flamme mit dem Substrat zu verhindern. Somit kann die Temperaturerhöhung bzw. thermische Belastung des Substrates noch weiter reduziert werden.

Die Vielzahl an Einflussparametern des CCVD-Prozesses machen deutlich, dass die Schichtabscheidung ein sehr komplexer Vorgang ist. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass sich auch mit der Variation weniger Parameter (z.B. Substrattemperatur, Anzahl der Beschichtungsdurchgänge) die Schichteigenschaften in bestimmten Grenzen variieren und anpassen lassen. Dies wiederum ermöglicht einen flexiblen Einsatz von kommerziell verfügbaren Beschichtungsanlagen auf Basis der Flammenpyrolyse.

5.2 Heißformgebung von beschichteten Glaswafern

5.2.1 Temperaturbeständigkeit und Haftkräfte

Die Temperversuche der beschichteten Gläser zeigen für die verschiedenen Schichten unterschiedliche Ergebnisse. Die Goldschichten weisen im Vakuum bei hohen Temperaturen eine hohe Mobilität auf [Bleilebens02]. Daraus resultiert eine Abnahme der Schichtdicke. Die von der Schicht abgedampften Goldatome schlagen sich in der Prozesskammer nieder. Das Abdampfen der Schicht scheint jedoch nicht homogen über die gesamte Fläche zu geschehen. Dies äußert sich darin, dass die beschichtete Oberfläche Löcher aufweist, welche über die gesamte Fläche homogen verteilt sind.

Um diese Löcher beobachten zu können, ist eine Schichtdicke Voraussetzung, welche dünn genug ist, dass das Gold an diesen Stellen fast vollständig abdampft (siehe Abb. 41).

Durch das Abscheiden von Gold in der Prozesskammer kann es zu einer Abnahme der Prägequalität kommen, welche beispielsweise aus einer hierdurch hervorgerufenen inhomogenen Erwärmung von Werkzeug und/oder Werkstück resultiert. Weiterhin sind eventuell daraus resultierende elektronische Probleme (Kurzschlüsse, etc.) nicht auszuschließen.

Auf Grund der geringen Schichtdicke und der im Verhältnis zur Prozesskammer kleinen Substratoberfläche kann jedoch eine Verunreinigung der Prozesskammer bei wenigen Versuchen vernachlässigt werden. Für einen kontinuierlichen Produktionsprozess gilt es allerdings die Kontamination der Anlage mit Gold zu verhindern bzw. zu minimieren. Dies kann durch eine Verringerung der Schichtdicke herbeigeführt werden. Dabei muß allerdings sichergestellt werden, dass für das Heißprägen noch eine ausreichend dicke, d.h. das Kleben verhindernde Schicht vorhanden ist. Eine regelmäßige Reinigung der Prozesskammer könnte durch ein Aufheizen und gleichzeitigen „Spülen“ mit einem Inertgas geschehen. Alternativ kann ein, unter Prozessbedingungen weniger mobiles Metall als Schichtmaterial verwendet werden. Hierfür eignen sich möglicherweise Metalle mit höherer Siedetemperatur bzw. Verdampfungsenthalpie als Gold ($\vartheta_V = 2970^\circ\text{C}$, $H_V = 324 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, mit ϑ_V - Siedetemperatur und H_V - Verdampfungsenthalpie) wie beispielsweise Niob ($\vartheta_V = 4900^\circ\text{C}$, $H_V = 696 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) oder Edelmetalle wie Palladium ($\vartheta_V = 3125^\circ\text{C}$, $H_V = 357 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und Platin ($\vartheta_V = 3825^\circ\text{C}$, $H_V = 447 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) (Verdampfungsenthalpien siehe [Börnstein80]).

Das Verhalten der Kohlenstoffschichten während der Temperversuche kann durch mechanische Spannungen erklärt werden. Der Ausdehnungskoeffizient von Kohlenstoff ist ca. 7-mal (deutlich) kleiner als von Kalk-Natron-Floatglas. Im Allgemeinen sind dünne Schichten weniger Bruchempfindlich als Dicke. Daher weisen auch die dünneren Schichten ein geringeres Schichtversagen (Risse) nach dem Tempern auf. Daher sollte die Kohlenstoffschicht für das Heißprägen möglichst dünn sein.

Die SiO_2 - und TiO_2 -Schichten, welche mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, werden nach dem Beschichten und Trocknen bei 500°C kalziniert. Dies erklärt, dass diese Schichten bei den Temperversuchen keine Veränderungen bzw. kein Versagen aufweisen. Der Verlust der hydrophilen Eigenschaften der Pyrosilschichten kann durch eine Verringerung an Silanol-Gruppen auf der Oberfläche erklärt werden (siehe Abschnitt 5.1). Daher kann aus den Ergebnissen der Temperversuche jede der untersuchten oxidischen Schichten für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Die Haftkraftuntersuchungen zeigen, dass alle untersuchten Schichtsysteme die Haftkräfte während des Prägens deutlich reduzieren. Die Klebtemperatur der beschichteten Gläser ist höher als die Erweichungstem-

peratur des jeweiligen Glases. Diese Temperatur liegt außerhalb des für die Heißformgebung relevanten Bereichs [Edelmann09]. Somit sind Glasbeschichtungen prinzipiell dafür geeignet das Klebeverhalten von der Glasviskosität zu entkoppeln.

Zunächst wurden die Prägeversuche nur mit einem ebenen Prägewerkzeug durchgeführt. Hierbei wird im Kontaktbereich das Glas nicht horizontal verformt bzw. unterliegt die Schicht keiner Dehnung. Daher trat in diesem Bereich kein Schichtversagen auf. Im Bereich der Kante, welcher im Verhältnis zur gesamten Werkzeugfläche klein ist, wurde bei größeren Prägetiefen ein Schichtversagen festgestellt. Hier kann das Glas mit dem Werkzeug in Kontakt kommen, woraus die gemessenen Haftkräfte (bis maximal 2 N) resultieren können. Aus diesen Untersuchungen konnten für diese Werkzeug-Substrat-Kombinationen ein grundsätzlich geeignetes Prozessfenster ermittelt werden.

5.2.2 Duktilitätsuntersuchungen

Mittels der Duktilitätsuntersuchungen wurde das Schichtverhalten bei einer Dehnung untersucht. Hierbei hatte das Glas bzw. die Schicht im umgeformten Bereich keinen Kontakt zum Prägewerkzeug. Die gemessenen Höhen in Tabelle 3 bestätigen das theoretische Modell aus Abschnitt 3.4.2, wonach der Prägedruck von der Mitte des Duktilitätswerkzeugs zum Rand parabelförmig abnimmt. Die Oberflächen der Ausprägungen weisen keine Risse, Löcher oder ähnliches im Substratglas auf. Dies bestätigt auch die geringe Rauigkeit, welche in der gleichen Größenordnung wie die verwendeten Schichtdicken liegt.

Die geringe Abweichung der Fitparameter der X- und Y-Schnitte einer Ausprägung bestätigt die Annahme der Rotationssymmetrie. Somit entspricht die Form der Ausprägung einem halben abgeplatteten Rotationsellipsoid. Die Exzentrizitäten (siehe Abb. 50) zeigen, dass dieser am Rand der Duktilitätsprobe, also bei kleinen Umformgrad, stark abgeplattet ist. Mit zunehmendem Umformgrad, zur Mitte der Probe hin, nähert sich die Form der Ausprägung einer Halbkugel an. Ähnlichen Versuche zum Prägen von Linsen wurden von G. C. Firestone et al. [Firestone05] durchgeführt. Hierbei wurde das Prägen allerdings nicht isotherm durchgeführt. Es wird beschrieben, dass mit unterschiedlichen Lochdurchmessern und Prägeparametern die Form der Linsen beeinflusst werden kann. Somit zeigt sich, dass es mit dem Verfahren der freien Umformung (wie bei den Duktilitätsuntersuchungen) prinzipiell möglich ist optische Linsen verschiedener Größe herzustellen. Hierbei kann das Glas mit einem relativ einfachen Werkzeugdesign geformt werden, wobei dieses im Umformbereich kein Kontakt zum

Werkzeug hat.

Das Schichtverhalten bei den Duktilitätstests kann mit optischen Methoden nur für die Mitte der Ausprägungen bewertet werden. Die genaue Dehnung der Schichten bis zum Versagen konnte, auf Grund der groben Abstufung der Umformgrade, nicht bestimmt werden. Die meisten Schichten zeigten bei Umformgraden von 10% ein Schichtversagen. Bei den Pyrosilschichten ist bei Schichtdehnungen von ca. 10% noch kein Versagen erkennbar (siehe Abb. 45 links). Das Versagen der Schichten beim Umformen äußert sich meist durch ein Reißen der Schicht. Da sich das Substratglas während der Umformung in einem viskoelastischen Zustand befindet, können die Spannungen, welche sich bei einer Dehnung in der Schicht ergeben, durch Risse abgebaut werden.

Bei den oxidischen Schichten wurde jeweils SiO_2 mittels zwei verschiedener Verfahren aufgebracht (Sol-Gel, Flammenpyrolyse). Die chemische Bildung des Schichtmaterials ist jeweils gleich. Das Verhalten der Schichten bei einer Umformung unterscheidet sich jedoch voneinander. Daher kann davon ausgegangen werden, dass, neben der chemischen Bindung des Schichtmaterials und der Schichtdicke, die Schicht- bzw. Oberflächenstruktur sowie die Haftung zum Substratmaterial einen großen Einfluss auf das Schichtverhalten hat.

Die Pyrosilschichten weisen eine rauhe, partikelähnliche Struktur auf. An den Stellen, wo die Schicht dünner ist (zwischen den „Partikeln“), kann diese bei Verformung reißen sowie bereits vorhandene Risse sich verzweigen. Dies kann umso öfter geschehen, je größer die Verformung ist. Daher liegt die Schicht bei großen Umformgraden in vielen Schichtfragmenten vor. Die SiO_2 -Schichten, welche mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, weisen eine sehr glatte, nahezu fehlerfreie Oberfläche auf (siehe Abb. 36). Die Spannung beim Umformen wirkt hauptsächlich in radiale Richtung der Ausformung. Daher kann sich ein Riß senkrecht zur Spannungsrichtung bilden, um so die Spannung abzubauen. Auf Grund der glatten Oberfläche wird sich der Riß senkrecht zu Spannungsrichtung vergrößern bis er komplett um die Ausformung gelaufen ist. Hierbei scheint die Bindungskraft innerhalb der Schicht größer zu sein als die Haftung zur Glasoberfläche. Dies könnte die Fältchen erklären, welche sich, auf Grund der Umformung des Glases, an den Rändern der Risse bilden (siehe Abb. 38 rechts). Die Duktilitätsproben mit SiO_2 -Sol-Gel-Beschichtung weisen auch bei großen Umformgraden im Vergleich mit den anderen untersuchten oxidischen Schichten relativ wenige, allerdings recht breite Risse auf (siehe Abb. 37 rechts). Diese befinden sich vor allem in dem Bereich, wo das Glas stark gedehnt wird (am Rand bzw. zwischen Mitte und Rand der Ausprägung). Die Form der Ausprägungen entspricht den bereits erwähnten

(halben) abgeplatteten Rotationsellipsoiden. Der mittlere Teil der Ausprägung wurde folglich umgeformt ohne dass ein Schichtversagen eintrat. Das heißt, dass sich die mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten SiO_2 -Schichten in diesem Bereich duktil verhalten.

Die AFM-Aufnahme der TiO_2 -Schicht (siehe Abb. 46) zeigt, ähnlich den Pyrosilschichten, ebenfalls eine partikelähnliche Struktur. Im Vergleich zu diesen ist die Rauhmigkeit der TiO_2 -Schicht deutlich kleiner. Während die SiO_2 -Schichten amorph sind, liegen die mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten TiO_2 -Schichten nach dem Kalzinieren meist kristallin bzw. teilkristallin vor [Kim02]. Die partikelähnliche Struktur kann daher durch eine Kristallinität erklärt werden [Yu01]. Die daraus folgende Rauhmigkeit der Schicht kann, wie bei den Pyrosilschichten, beim Umformen ein Reißen und ein häufiges Verzweigen der Risse ermöglichen.

Wie bereits die Temperversuche gezeigt haben, weisen die Goldschichten im Vakuum bei hohen Temperaturen eine hohe Mobilität der Goldatome auf. Die Schichtdicke nimmt ab und es bilden sich Löcher. Dies führt zu einer porösen, „netzartigen“ Struktur. Diese netzartige Struktur ist sehr duktil bzw. dehnbar. Bei einem Umformen kann die Schicht ohne zu reißen gedehnt werden, wobei auch die Löcher mitgedehnt und somit größer werden (siehe Abb. 40).

Die Schichten aus amorphem Kohlenstoff sowie die Chromschichten zeigen ein ähnliches Schichtversagen beim Umformen. Wie bereits erwähnt, haben die Bindungskräfte innerhalb der Schicht sowie die Haftkräfte der Schicht auf dem Substrat einen Einfluss auf das Schichtverhalten. Die aufgedampften Kohlenstoffschichten haben eine geringere Haftung zum Substratglas als die Chromschichten. Dies äußert sich auch in der geringen mechanischen Beständigkeit der Kohlenstoffschichten, welche im Gegensatz zu den Chromschichten nicht „wischfest“ sind. Somit würden, wenn die Haftkräfte von Schicht zum Substratmaterial größer sind als die Bindungskräfte innerhalb der Schicht, bei einem Versagen die Schichten feiner und verzweigter reißen.

Die geringe Haftfestigkeit der Kohlenstoffschichten ermöglicht allerdings ein leichteres Entfernen nach dem Prägeprozess (siehe Abschnitt 4.3). Eine Entfernung der Chromschichten war weder mechanisch (Abwischen, Ultraschallbad) noch chemisch (Auflösen) möglich. Der Grund für die chemische Beständigkeit kann eine Passivierung durch Oxidation (Bildung von Chromoxid) der Schichten während des Prägevorgangs sein. Es konnte gezeigt werden, dass auch die Goldschichten, welche ähnlich den Kohlenstoffschichten ebenfalls eine geringe Haftfestigkeit aufweisen, nach dem Prägen entfernt werden können. Eventuelle Rückstände der Schicht, beispielsweise durch Diffusion in das Glas, können im Anwendungsbereich

der Mikrofluidik vernachlässigt werden.

Die Bewertung der Schichten in Tab. 5 basiert sowohl auf der Bewertung des Schichtversagens, als auch auf dem Verhalten der jeweiligen Duktilitätsproben während des Prägens (Haftkräfte). Die Duktilitätsuntersuchungen wurden für mehrere Proben der jeweils unterschiedlich beschichteten Gläser durchgeführt. Auf jeder geprägten Probe gibt es (abgesehen von der Mitte) auf jedem Radius mehrere Ausprägungen. Auch das reproduzierbare Verhalten der Schichten ist in die Bewertung mit eingeflossen. Somit stellen die gezeigten Bewertungen den Mittelwert einer Vielzahl von Duktilitätsuntersuchungen dar.

Es ist noch unklar, inwieweit sich das beobachtete Schichtversagen auf die Klebneigung bzw. die Haftkräfte während des Heißprägeprozesses auswirkt. Daher wurden auch die schlechter bewerteten Kohlenstoff- und Siliciumoxidschichten (Sol-Gel) nicht von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass sich die Schichten beim Umformen mit Kontakt zum Werkzeug anders verhalten als bei den Duktilitätsuntersuchungen.

5.2.3 Test- und Demonstrationsstrukturen

Die Prägeversuche mit den SiC-Teststrukturen zeigen, dass diese defektfrei und mit hoher Genauigkeit in Kalk-Natron-Floatglas abgebildet werden können. Es wurden selbst kleine Kratzer und Fehler des Werkzeugs im Glas abgebildet. Hier zeigte sich bereits, dass eine hohe Werkzeugrauigkeit und instabile, mit Hilfe der Prägetechnologie nicht abformbarer Strukturen (wie sie beispielsweise bei Hinterschneidungen entstehen), zu Glasausbrüchen führen können. Auch nicht angepasste Prägeparameter können zu Strukturausbrechungen bzw. zu einer ungenauen Abbildung der Prägestruktur führen. Um Strukturen in Glas abzuformen ist für ein optimales Ergebnis ein sehr schmales Prozessfenster notwendig. Die alleinige Anpassung eines Parameters, wie etwa der Prägeviskosität oder der Haltezeit führt nicht zwangsläufig zur Verbesserung der Formgenauigkeit bei der Abformung. Mit Hilfe der Teststrukturen konnte ein geeignetes Prozessfenster zum Prägen der beschichteten Gläser gefunden werden. Somit wurde die prinzipielle Eignung der Beschichtungsstrategie für den Heißprägeprozess nachgewiesen. Die strukturierten Werkzeuge können kostengünstig mittels Laser-Abtragstechnologie hergestellt werden. Eine Werkzeugbeschichtung ist nicht notwendig.

Das Verhalten der Glasbeschichtungen während des Prägevorgangs ist unter anderem auch abhängig von der Prägeebene. Je später ein Teil des Werkzeuges in Kontakt mit der beschichteten Glasoberfläche kommt, desto

stärker ist ein Schichtversagen in Form von Rissen zu erkennen. Infolge von Reibung kommt es zu einer Querdehnungsbehinderung bei Kontakt von Werkzeug und Probe. Währenddessen kann das verdrängte Glasmaterial in den Kavitäten nach oben fließen. Dies bewirkt eine Dehnung der Schicht, zunächst in der Umgebung der Kontaktstelle. Beim Kontakt eines weiteren Teils des Werkzeugs mit der Glasoberfläche wird die Dehnung wieder auf Grund der Reibung behindert. Die Dehnung der restlichen Oberfläche schreitet infolge des Glasmaterialflusses fort, bis die gesamte Struktur ausgeformt ist. Dabei ist in den Ecken und den Ebenen, welche als letzte Kontakt mit dem Werkzeug haben sowie besonders an vertikalen Kanten der Materialfluß am größten. Demnach wird hier die Schicht auch besonders stark gedehnt.

Aufbauend auf den Vorversuchen mit den SiC-Testwerkzeugen wurde als Demonstrator ein Durchflussanalysesystem in beschichtetes Kalk-Natron-Floatglas geprägt. Die hierbei verwendeten Eingangsprägeparameter, welche mittels der SiC-Testwerkzeuge ermittelt wurden, zeigten bereits eine gute Abformqualität (siehe Abb. 54). An Stellen enger Radien kam es jedoch zu Kantenausbrüchen (siehe Abb. 56). Im Gegensatz zu den mit 20° erodierten Kanten weist der Bereich in engen Radien eine steilere Kantenschräge auf (nahezu 90°). Hier kommt es zu einer erhöhten Pressung, was in Verbindung mit einem Schichtversagen zu den Glasausbrüchen führt. Die gemessenen Radien am Rand der Kanäle (siehe Tab. 6 „Radius Rand links und rechts“) zeigen außerdem, dass die untersuchten Strukturen noch nicht vollständig ausgeformt wurden. Generell wurden die Kanten im Grund der Kanäle besser ausgeformt, da hier das Werkzeug in das Glas eindringt, während es am oberen Rand einen Hohlraum füllen muß.

Mit optimierten Prozessparametern konnte die Struktur vollständig und defektfrei abgeformt werden. Die Untersuchungen der geprägten Strukturen und der Vergleich zu den jeweils verwendeten Werkzeugen zeigen, dass die erreichbare Prägequalität durch die Oberflächenqualität und Formgenauigkeit des verwendeten Werkzeugs begrenzt ist.

Dass die Werkzeugqualität einen großen Einfluss auf den Heißprägeprozess hat, bestätigen auch die Prägeversuche mit der Titerplattenstruktur. Die raue Oberflächenstruktur der Werkzeugseitenwände führt zu einer mechanischen Verklammerung des Glases im Werkzeug. Dies macht die Entformung ab einem bestimmten Abformgrad unmöglich. Die Kohlenstoffschicht an den Seitenwänden der Titerplattenstruktur, welche mit einer niedrigen Prägestufe abgeformt wurde, verhält sich wie in den Duktilitätstests beschrieben. Die Schicht reißt hauptsächlich senkrecht zur Hauptverformungsrichtung. Hierdurch können, neben der rauhen Werkzeugober-

fläche, Haft- und Klebeerscheinungen begünstigt werden.

An der Grenzfläche zwischen Formwerkzeug und Glassubstrat treten verschiedene Kontaktarten auf. Ein Kontakt ohne Formänderung, wie er beispielsweise bei erhabenen Strukturen auftritt (siehe Abb. 51 Bereich 1), ist eher unkritisch. Gleiches gilt auch für eine Formänderung ohne direkten Werkzeugkontakt (siehe Duktilitätsuntersuchungen). Problematisch sind Formänderungen an der Grenzfläche zwischen Werkzeug und Glas ebenso wie das Anschneiden der Schichten, welche bei scharfkantigen Strukturen (siehe Aufnahmen der Kanten der Duktilitätsproben in Abb. 38, 39, 43 und 48) und hohen Aspektverhältnissen (siehe „Näpfchen der Titerplattenstruktur in Abb. 62) auftreten. Die Untersuchungen zeigen, dass trotz Schichtversagen an kritischen Stellen eine Umformung mit einem Aspektverhältnis von ca. 2 möglich ist. Zwar treten teilweise Haftkräfte auf, diese führen allerdings nicht zwangsläufig zu einer Verringerung der Abformqualität.

Aus den Untersuchungen wird ersichtlich, dass, neben der Glasbeschichtung und der Werkzeugqualität, die Prägeparameter entscheidend den Um- und Entformprozess sowie die Abformqualität beeinflussen. Die bisherigen Erkenntnisse bestätigen zwar die Wirksamkeit der Beschichtung, jedoch zeigte sich, dass sowohl für jede Substrat-/Beschichtungs-Kombination, als auch für unterschiedliche Prägestrukturen die Prägeparameter angepasst und optimiert werden müssen.

5.2.4 Eignung der Glassubstratbeschichtungen für die Mikrosystemtechnik

Es wurden etablierte Prozesse zur Beschichtung von Gläsern genutzt, um anorganische Gläser durch isothermes Heißprägen zu strukturieren. Die Verwendung einer Beschichtung des Glassubstrates zur Trennung von Werkzeug und Glas im Heißprägeprozess ermöglicht den Einsatz kostengünstiger Werkzeugmaterialien. Es konnte gezeigt werden, dass auf eine Werkzeugbeschichtung verzichtet werden kann. Im Vergleich hierzu sind bisherige Strukturierungsverfahren, wie das Präzisionsblankpressen, auf spezielle binderfreie Hartmetalle oder Keramiken als Werkzeugmaterial angewiesen [Klocke04, Klocke04b, Takahashi07].

Die Strategie der Glasbeschichtung ermöglicht auch eine Weiterentwicklung und Erweiterung der Verfahrensgrenzen des Blankpressens. Weiterhin ermöglicht sie die Strukturierung von Gläsern mit ausgeprägter Klebeneigung, wie zum Beispiel Borosilicatglas. Da eine Beschichtung auf beiden Seiten des Glases aufgebracht werden kann, können die, durch die Beschichtungsstrategie gewonnenen Vorteile, auch für eine beidseitige Struk-

turierung der Glassubstrate genutzt werden.

Welchen Auswirkungen die Glasbeschichtung sowie deren Versagen auf die Funktion des geprägten Bauelementes hat, hängt von dem jeweiligen Verwendungszweck ab. Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf das Feld der Mikrofluidik. Auf Grund der im Vergleich zum Substratglas ähnlichen chemischen Eigenschaften der oxidischen Schichten ist davon auszugehen, dass diese die Funktion der Bauelemente nicht negativ beeinflussen. Gleiches gilt für die entfernbaren nichtoxidischen Schichten. Eventuelle Rückstände der Schichten oder eine Kontamination der Oberfläche, beispielsweise durch Diffusion, sind im Anwendungsfeld der Mikrofluidik zu vernachlässigen.

Andererseits kommt der Oberflächenfunktionalisierung der Mikrostrukturen eine immer größere Bedeutung zu. Die wichtigste Funktion ist dabei die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, besonders wenn die funktionalisierte Oberfläche als Katalysator bzw. als Katalysatorträger fungieren soll [Gorges04]. Bis auf wenige Ausnahmen, wo die Mikrostrukturen aus dem katalytischen Material gefertigt sind [Fichtner01, Kestenbaum02], werden bisher Schichten zur Oberflächenfunktionalisierung nachträglich auf das strukturierte Bauteil aufgebracht [Gorges04]. Je nach Geometrie und Struktur des Bauteils werden hierfür hohe Anforderungen an die verwendeten Beschichtungsverfahren gestellt. Beispielsweise können nicht optimierte Beschichtungsbedingungen zu V-Profilen in eckigen und halbrunden Kanälen führen [Zapf03].

Die Schichten, welche zur Verhinderung von Haft- und Kleberscheinungen während der Heißformgebung eingesetzt werden, können anschließend für die Oberflächenfunktionalisierung genutzt werden. Hierfür eignet sich besonders die große Oberfläche der oxidischen, speziell der Pyrosilschichten. Hierbei würde das Versagen der Schichten, in Form von Rissen, zu einer weiteren Erhöhung der spezifischen Oberfläche führen. Poröse Schichten besitzen von vornherein eine hohe spezifischen Oberfläche. Weiterhin können bei porösen Schichten Spannungen, welche durch die Umformung entstehen, leichter abgebaut werden. Es ist daher davon auszugehen, dass diese Schichten sich sowohl für die Trennung von Substrat und Werkzeug bei der Heißformgebung, als auch anschließend für eine Oberflächenfunktionalisierung eignen. Außerdem können katalytisch aktive Schichten (beispielsweise Platin) auch zur Verhinderung von Kleberscheinungen beim Prägen genutzt werden. Hierbei müssten die Schichten allerdings, wie die Goldschichten auf ihre Mobilität unter Prozessbedingungen untersucht werden.

Die Strategie der Glassubstratbeschichtung ist auch auf den Bereich der Mikrooptik anwendbar. Hier bieten die isothermen Prozessbedingun-

gen den Vorteil, dass schädliche Eigenspannungen im Glas bereits während der Formgebung deutlich reduziert werden [Edelmann09]. Der Einfluss der Schichten auf die Funktion der geprägten Komponenten ist auf dem Einsatzfeld der Mikrooptik besonders relevant. Die oxidischen Schichten weisen bei geringen Umformgraden kein bzw. nur geringes Schichtversagen auf. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Schichten die optischen Eigenschaften der Bauelemente beeinflussen. Dies kann gezielt für zusätzliche Funktionen, wie beispielsweise Antirefektionsschichten oder Verspiegelungen, genutzt werden. Wie sich das Versagen der Schichten oder eventuelle Schichtrückstände nach der Entfernung der nichtoxidischen Schichten auf die Funktion optischer Bauelemente auswirken ist allerdings noch unklar. Hierfür müssten Untersuchungen an konkreten Bauteilen durchgeführt werden. Unter Umständen können mögliche Änderungen der optischen Eigenschaften durch eine Anpassung der Bauteilstruktur ausgeglichen werden.

In der Mikrosystemtechnik, speziell im Bereich der Mikrofluidik, ist es meist notwendig die strukturierten Gläser mit weiteren Bauelementen oder Abdeckungen zu verbinden. Hierbei werden meist Klebetechniken und verschiedene Verfahren des Bondens eingesetzt [Nguyen04]. Wegen ihrer rauhen, partikelähnlichen Struktur (große Oberfläche) sind die Pyrosilschichten für das Kleben gut geeignet. Verbindungstechniken, welche die Reaktion von Silanol-Gruppen (*OH*-Gruppen) auf der Oberfläche nutzen (z.B. das Direktbonden [Lasky86]), sind auf Grund der Prozessführung während der Strukturierung der Gläser weniger geeignet. Die Bedeckung der Oberfläche mit Silanol-Gruppen ist abhängig von der Temperatur [Zhuravlev87, Sneh95]. Wie die thermischen Untersuchungen der Pyrosilschichten gezeigt haben (siehe Abb. 30 und Abschnitt 4.2) ändert sich bei hohen Temperaturen das Benetzungsverhalten der Schicht, woraus auf eine Abnahme der Silanol-Gruppen geschlossen werden kann. Da das Prägen bei Temperaturen oberhalb T_g der verwendeten Gläser erfolgt, ist demnach die Konzentration der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche gering. Das anodische Bonden von elementarem Silicium setzt eine ausreichend hohe Alkaliionenkonzentration im Glassubstrat voraus [Zhuravlev87]. Hierbei können die nicht entfernbaren Substratbeschichtungen möglicherweise die Diffusion von Alkaliionen behindern. Ein Versagen der Schichten, bei welchem ein Teil der Substratoberfläche schichtfrei vorliegt, könnte in diesem Fall eventuelle negative Auswirkungen verringern.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit dem Heißprägen beschichteter Glassubstrate. Im Gegensatz zu bisher angewandten und untersuchten Verfahren wird der Prägevorgang durch eine oxidische bzw. metallische Beschichtung oder durch eine Kohlenstoffbeschichtung hindurch vorgenommen. Diese Schicht soll sich hierbei duktil verhalten und ein Kleben des Glassubstrates am Formwerkzeug verhindern. Des Weiteren soll die Beschichtung während des Prägeprozesses chemisch und mechanisch stabil sein und darf die zukünftige Funktion der Bauteile nicht beeinträchtigen bzw. muß nach dem Prägeprozess leicht entfernbar sein. Das Aufbringen der Schichten soll vorzugsweise durch ökonomische und etablierte Prozesse geschehen.

Es erfolgten zunächst Untersuchungen zur Charakterisierung von silicatischen Schichten, welche mittels Flammenpyrolyse mit verschiedenen Prozessparametern abgeschieden wurden. Anschließend wurden sowohl diese sogenannten Pyrosilschichten als auch weitere Schichten aus SiO_2 , TiO_2 , Gold, Chrom sowie amorphen Kohlenstoff als Beschichtungen für Glassubstrate verwendet. Die Schichten sind auf ihr Verhalten und ihren Einfluss im Heißformungsprozess untersucht worden.

Die Pyrosilschichten wurden auf Substraten aus Silicium, PTFE, Borofloat- und Kalk-Natron-Floatglas abgeschieden. Vor dem Beschichten wurden die Substrate von Verschmutzungen und Fett gereinigt und getrocknet. Das Aufbringen der Schichten erfolgte in 1 bis 30 Brennerüberfahrten (entspricht $\frac{1}{2}$ bis 15 Beschichtungsdurchgängen), bei Substrattemperaturen von 50 bis 500°C. Mit Hilfe von AFM-, REM- sowie FIB-SE-Aufnahmen wurde die Struktur der Schichten untersucht. Die optischen Eigenschaften (Transmission, Schichtbrechzahl) und die Schichtdicke wurden mittels der UV-vis-NIR Transmissionsspektroskopie ermittelt. Die Messungen wurden durch die Profilometrie (Schichtdicke, Rauigkeit) und die Ellipsometrie (Schichtdicke, Brechzahl) ergänzt bzw. bestätigt.

Die Pyrosilschichten weisen eine partikelähnliche Struktur mit einer Rauigkeit von ca. 40 nm auf. Aus der Flamme abgeschiedene SiO_x -Partikel vernetzen auf der Substratoberfläche und bilden eine mehr oder weniger dichte SiO_2 -Schicht. Es konnte gezeigt werden, dass mindestens 2 Beschichtungsdurchgänge notwendig sind um eine geschlossene Schicht zu erhalten. Mit jedem weiteren Beschichtungsdurchgang steigt die Schichtdicke linear, wobei die Brechzahl der Pyrosilschicht dabei mit $1,42 \pm 0,02$ nahezu konstant bleibt.

Die Pyrosilschichten weisen eine starke Hydrophilie (totale Benetzung mit Wasser) auf. Diese konnte auf das Vorhandensein von Silanol-Gruppen auf der Schichtoberfläche zurückgeführt werden. Mit steigender Substrat-

temperatur während des Beschichtens nimmt der Benetzungswinkel von Wasser auf maximal 70° bei 500°C zu.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Beschichtens führt weiterhin zu einer Verringerung der Abscheiderate. Es wurde hierbei, außer auf die Dicke der abgeschiedenen Schicht, kein Einfluss auf die Struktur sowie die optischen Eigenschaften der Schicht nachgewiesen. Folglich konnten, bei einer Abscheidung bei hohen Substrattemperaturen, die gleichen Schichtresultate mit einer höheren Anzahl an Beschichtungsdurchgängen erreicht werden, als bei der Abscheidung bei niedrigen Substrattemperaturen. Ab einer Substrattemperatur von ca. 250°C blieb die Abscheiderate nahezu konstant. Die Abnahme der Hydrophilie und die geringere Abscheiderate bei höheren Substrattemperaturen wurden auf eine Abnahme der Silanolgruppenkonzentration auf der Schichtoberfläche zurückgeführt.

Alle beschichteten Substrate weisen eine höhere Transmission im Vergleich zu Unbeschichteten auf. Bis zu einer Schichtdicke von ca. 110 nm steigt die Transmission im vis/NIR-Bereich mit jedem Beschichtungsdurchgang. Somit konnte, bei einer einseitigen Beschichtung, eine maximale Transmissionserhöhung von etwa 1,9% (nach 10 Beschichtungsdurchgängen bei 50°C), im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat, erreicht werden. Weitere Beschichtungsdurchgänge bzw. größere Schichtdicken führen zu einer Trübung der Schicht und damit einem Absinken der Transmission.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen den Einfluss von praxisrelevanten Parametern auf die Schichtabscheidung und den daraus resultierenden Eigenschaften. Beim Einsatz von kommerziellen Beschichtungsanlagen in kontinuierlichen Fertigungsverfahren kann beispielsweise die Transmission von Licht durch mehrfaches Beschichten einfach und kostengünstig erhöht werden. Weiterhin ist die Abscheidung umso effizienter, je niedriger die Substrattemperatur.

Für die Untersuchung beschichteter Gläser für die Heißformgebung wurden als Substrate Kalk-Natron- und Borofloatgläser eingesetzt. Neben den silicatischen Pyrosilschichten wurden, mittels Sol-Gel-Dip-Coating aufbrachte, SiO_2 - und TiO_2 -Schichten als Schichtsysteme verwendet. Weiterhin wurden Schichten aus amorphem Kohlenstoff, Chrom und Gold ausgewählt. Die Kohlenstoffschichten wurden unter Vakuum aufgedampft. Als Beschichtungsverfahren für die Gold- und Chromschichten kamen PVC-Verfahren (Sputtern, Puls-Arc) zum Einsatz.

Es konnte gezeigt werden, dass die Gold- und Kohlenstoffschichten nach dem Prägeprozess entfernbar sind. Auf Grund einer Passivierung konnten die Chromschichten bisher nicht entfernt werden. Die oxidischen Schichten verbleiben nach dem Prägen auf dem Glas.

Zunächst wurden die unterschiedlichen Schichtsysteme auf ihre Stabilität im Prägeprozess untersucht. Hierbei wies das Gold, unter Vakuum und Temperaturen von 650 bis 850°C, eine hohe Mobilität auf, welche sich in einer Verringerung der Schichtdicke sowie der Bildung von Löchern bzw. einer daraus folgenden netzartigen Struktur äußert. Die oxidischen Schichten zeigten unter Prozessbedingungen keine relevanten Schichtveränderungen. Das Verhalten der Kohlenstoffschichten ist abhängig von der Schichtdicke. Während dicke Schichten (~ 100 nm) nach dem Tempern Risse aufwiesen, blieben dünne Schichten (≤ 50 nm) weitgehend intakt. Für weitere Versuche wurden die oxidischen Schichten mit einer Dicke von 100 nm und die Nichtoxidischen mit einer Schichtdicke von 50 nm verwendet.

Um die Auswirkung der Beschichtung auf das Haft- und Klebeverhalten der Substratgläser zu untersuchen, wurden Prägeversuche mit einem ebenen Werkzeug durchgeführt. Hierbei wurde, im Vergleich zum unbeschichteten Glassubstrat, mit allen untersuchten Schichtsystemen eine Reduzierung der Haftkräfte um über 90% erreicht. Mit Hilfe der Glasbeschichtungen gelang es die Klebetemperatur in einen Bereich oberhalb der Erweichungstemperatur der Substratgläser und damit außerhalb des für das Prägen relevanten Bereichs zu verschieben.

Weiterhin wurde die Duktilität bzw. das Verhalten der Schichten beim Umformen untersucht. Hierfür wurde ein ebenes Werkzeug mit radial angeordneten Bohrungen verwendet. Im Glas herrscht beim Prägen eine radiusabhängige Druckverteilung, wodurch dieses sich unterschiedlich stark in die Löcher ausformte. Dabei hatte das beschichtete Glas im umgeformten Bereich keinen Kontakt zum Werkzeug. Die Form der Ausprägungen entsprach stark abgeplatteten Rotationsellipsoiden, mit einem Durchmesser von 250 μm (= Bohrlochdurchmesser) und einer Höhe von 80 bis 250 μm . Mit zunehmendem Umformgrad näherte sich die Form der einer Halbkugel an. Auf diese Weise sind Schichtdehnungen von 100, 96, 74, 46 und 10 % realisiert worden.

Das Schichtverhalten wurde mittels optischer und elektronenmikroskopischer Methoden bewertet. Es zeigte sich, dass die Schichten beim Umformen ein Versagen, meist in Form von Rissen, aufweisen. Bei den Pyrosil- und die TiO_2 -Schichten verzweigten sich die Risse mit zunehmendem Umformgrad, während die Rissbreite annähernd konstant blieb. Dagegen kam es bei den Chrom- und Kohlenstoffschichten zu einer Rissverbreiterung, mit wenigen -verzweigungen. Daher lagen diese Schichten bei großen Verformungen schollenförmig vor. Die SiO_2 -Sol-Gel-Schichten rissen ausschließlich senkrecht zur Umformrichtung. Die wenigen dabei entstandenen Risse (< 20) verbreiterten sich bei weiterer Umformung. Die mit Gold beschichteten Duktilitätsproben wiesen kein Versagen in Form von

Rissen auf. Die, durch das Abdampfen des Goldes bedingte, netzartige Struktur der Schichten erwies sich als sehr duktil. Eine Umformung führte zu einer Dehnung der gesamten Struktur und damit allerdings auch zu einer Vergrößerung der Löcher.

Schließlich wurden Untersuchungen im Hinblick auf die Prägegenauigkeit, Abformtreue und Entformverhalten durchgeführt. Hierfür sind praktische Mikrostrukturen, hauptsächlich aus dem Bereich der Fluidik, ausgewählt worden. Die lateralen Abmessungen der Kavitäten betragen zwischen 10 μm und 2 mm bei Tiefen bis zu 2 mm. Das größte Aspektverhältnis von, zu prägender, Tiefe zur Breite der Struktur betrug dabei 3. Als Glasbeschichtung wurden Chrom-, Kohlenstoff-, Pyrosil- bzw. SiO_2 -Sol-Gel-Schichten verwendet. Das Schichtverhalten beim Prägen von Mikrostrukturen entsprach den in den Duktilitätsuntersuchungen beschriebenen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Schichten, welche beim Umformen Kontakt mit dem Prägewerkzeug haben, keiner bzw. nur geringer Dehnung unterworfen sind. Es zeigte sich, dass mit optimierten Prozessparametern ein Abformen der Kavitäten und Mikrostrukturen prozesssicher und defektfrei möglich ist. Die in beschichtetes Glas geprägten Strukturen wurden mit mikroskopischen Methoden untersucht und mit den Prägewerkzeugen verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die erzielbare Genauigkeit und Oberflächenqualität dem des verwendeten Werkzeuges entsprechen. Damit wurde die prinzipielle Eignung der Glassubstratbeschichtungen zur Trennung von Glas und Werkzeug im Heißprägeprozess und die Anwendbarkeit der Beschichtungsstrategie für den industriellen Einsatz nachgewiesen.

Die beschichteten Gläser ermöglichen die Nutzbarmachung der Heißprägetechnologie für die Mikrostrukturierung großflächiger Glassubstrate. Anders als bei bisherigen Untersuchungen, kann eine Prozessoptimierung allein vor dem Hintergrund der Glasformgebung und entkoppelt von oberflächenphysikalischen Effekten stattfinden. Es herrschen bei jedem Umformvorgang identische Anfangsbedingungen, da mit jedem neuen Substrat auch eine neue und somit unbeschädigte Beschichtung vorliegt. Weiterhin sind die Anforderungen an die Beschichtungstechnologie sehr viel geringer als bei einer Werkzeugbeschichtung und die Beschichtung von Flachglas ist Stand der Technik. Dies ermöglicht auch eine breitere Auswahl an Werkzeugwerkstoffen.

A Anhang

Abbildungsverzeichnis

1	schematische Darstellung der flammenpyrolytischen Beschichtung	10
2	Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Integration des Pyrosil-Verfahrens in den Floatglas-Prozess	12
3	Schematische Darstellung des Verfahrens der Tauchbeschichtung	14
4	Flammenbeschichtungsgerät GVE mit Gaskartusche.	16
5	Schematische Darstellung des Befestigungsgestells und der Lineareinheit	16
6	Aufbau der Pyrosil-Beschichtungsanlage mit Heiztisch (1), Brenner (2) und Lineareinheit (3)	17
7	AFM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht	21
8	Heizung (links); Heiztisch mit Abdeckplatten zur Temperaturhomogenisierung und einem Objektträger als Probe (rechts)	22
9	Schematische Darstellung des Heißprägeprozesses	23
10	Duktilitätswerkzeug und geometrische Anordnung der Bohrungen (Bild: Fraunhofer IWU)	25
11	Demonstratorstruktur A: Durchflussanalysesystem (Bild: Fraunhofer IWU)	27
12	Demonstratorstruktur Titerplatte (Bild: Fraunhofer IWU)	28
13	Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten verschiedener Dicken und einer Brechzahl von 1,42 (zum Vergleich: Spektrum des unbeschichteten Substrats)	30
14	Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten von 70 nm Dicke und verschiedenen Brechzahlen (zum Vergleich: Spektrum des unbeschichteten Substrats)	31
15	Simulierte Transmissionsspektren der Proben mit Pyrosilschichten von 156 nm Dicke und verschiedenen Brechzahlen	32
16	AFM Aufnahme einer Pyrosilschicht nach einem Beschichtungsdurchgang	32
17	AFM Aufnahme einer Pyrosilschicht nach zwei Beschichtungsdurchgängen	33
18	FIB induzierte SE-Abbildung von einem Querschnitt einer bei Raumtemperatur in 5 Durchgängen abgeschiedenen Pyrosilschicht (Probe um 55° gekippt)	34

19	Dicke der Pyrosilschicht als Funktion der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge	34
20	Transmissionsspektren von Proben, die mit einer unterschiedlichen Anzahl von Beschichtungsdurchgängen (bei 50°C) hergestellt wurden, im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat	35
21	Brechzahl der Pyrosilschichten in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge	36
22	Kontaktwinkel von Wasser zu einer Pyrosilschicht in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen	36
23	REM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht, Substrat bei Raumtemperatur beschichtet	38
24	REM Aufnahme einer Pyrosil-Schicht, Substrattemperatur während des Beschichtens 500°C	38
25	Dicke der, in 5 Beschichtungsdurchgängen abgeschiedenen, Pyrosilschichten als Funktion der Substrattemperatur	39
26	Transmissionsspektren von Proben, welche in 5 Beschichtungsdurchgängen bei verschiedenen Substrattemperaturen beschichtet wurden, im Vergleich zu einem unbeschichteten Substrat	40
27	Transmissionsspektrum einer Probe welche bei 50°C in 5 Durchgängen und bei 500°C in 10 Durchgängen beschichtet wurde.	40
28	Maximale Transmission der pyrosilbeschichteten Proben in Abhängigkeit von der Substrattemperatur	41
29	Brechzahl der pyrosilbeschichteten Substrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur	41
30	Kontaktwinkel von Wasser zu einer in 5 Beschichtungsdurchläufen aufgetragenen Pyrosilschicht in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während des Beschichtens	42
31	Schichtversagen einer „dicken“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 650°C (Bild: Fraunhofer IWU)	43
32	Schichtversagen einer „dünnen“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 700°C (Bild: Fraunhofer IWU)	44
33	Schichtversagen einer „dünnen“ Kohlenstoffschicht nach einer Temperung bei 750°C (Bild: Fraunhofer IWU)	44
34	Duktilitätswerkzeug mit geprägter Glasprobe (Bild: Fraunhofer IWU)	47
35	Topographie einer Ausprägung der Duktilitätsprobe	47
36	AFM Aufnahme der SiO ₂ -Schicht	49
37	REM Aufnahme der Ausprägungen mit SiO ₂ -Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E11 (Vergleiche Abb. 10)	49

38	REM Aufnahme einer Kante der Ausprägungen mit SiO ₂ -Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E05	49
39	REM Aufnahme einer Kante der Ausprägung mit Goldschicht (Werkzeugkontaktseite rechts, Ausformung links) . .	50
40	Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Goldschicht, Links: A00, Rechts: E11	51
41	links: REM Aufnahme einer Goldschicht nach dem Heißprägen; rechts: EDX Flächenscan bzw. Goldverteilung der gleichen Stelle	51
42	Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Kohlenstoffschicht, Links: A00, Rechts: E11	51
43	REM Aufnahme einer Kante der Ausprägung A00 mit Kohlenstoffschicht	52
44	Intensitätsprofil der Ausprägungen mit Chromschicht, Links: A00, Rechts: E11	53
45	DIC Aufnahme der Ausprägungen mit SiO ₂ -Schicht (Pyrosil), Links: A00, Rechts: E11	53
46	AFM Aufnahme der TiO ₂ - Schicht	54
47	DIC Aufnahme der Ausprägungen mit TiO ₂ -Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E11	55
48	REM Aufnahme einer Kante der Ausprägungen mit TiO ₂ -Schicht (Sol-Gel), Links: A00, Rechts: E05	55
49	Schnittkurve und Ellipsenfit einer Ausprägung der Duktilitätskurve	57
50	numerische Exzentrizität der Ausprägungen	58
51	Intensitätsprofil des Werkzeugs einer Teststruktur (links) und einer mit Chrom beschichtete geprägte Probe (rechts); 1 - siehe Abb. 52 links 2 - siehe Abb. 52 rechts	59
52	topographische Detailaufnahme des Werkzeugs einer Teststruktur (links) und einer in Glas geprägten Probe (rechts)	59
53	Intensitätsprofil eines Formelements des Werkzeuges (links) und einer in Glas geprägten Probe mit Chrombeschichtung (rechts)	60
54	links: Mikroskopische Aufnahme des Werkzeugs des Durchflussanalysesystems (Ausbrüche im Werkzeug rot markiert); rechts: eine mit Chrom beschichtete geprägte Probe	61
55	Binarisierte Darstellung der Kanten des Werkzeugs des Durchflussanalysesystems (links) und einer mit Chrom beschichteten geprägten Probe (rechts)	62

56	Binarisierte Darstellung der Kanten des Durchflussanalyse- systems mit Kohlenstoff- (links) und SiO_2 (Sol-Gel)-Schicht (rechts)	62
57	Intensitätsprofil einer Kante des Durchflussanalyse- systems einer mit Chrom beschichteten Probe	63
58	Mikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines geprägten Kanals	64
59	Detailaufnahme der Topographie einer Glas geprägten Pro- be	66
60	Topographie einer Glas geprägten Probe	66
61	Mikroskopische Detailaufnahmen eines Nöpfchens der Titer- platte, links: Prägestufe 100 μm , rechts: Prägestufe 700 μm	68
62	Mikroskopische Aufnahmen des Querschnitts eines Nöpf- chens der Titerplatte, links: Prägestufe 500 μm , rechts: Prä- gestufe 700 μm	68

Tabellenverzeichnis

1	Schichtdicke der Pyrosilschichten, abgeschieden bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_S), bestimmt mit verschiedenen Methoden	37
2	Auswirkung der Beschichtung auf die Haftkräfte und Klebetemperatur beim Prägen mit einem ebenen Werkzeug . .	46
3	Höhe der Ausprägungen in Abhängigkeit vom Radius	48
4	Schichtfreie Oberfläche als Funktion des Umformgrad	56
5	Bewertung der Duktilität der Schichten	57
6	Geometrische Parameter der Querschnitte der geprägten Strömungskanäle	64
7	Ergebnisse der Prägeversuche der Titerplattenstruktur bei verschiedenen Prägestufen	67

Symbole- und Abkürzungen

d	Schichtdicke [nm]
H_V	Verdampfungsenthalpie [$\frac{kJ}{mol}$]
λ	Wellenlänge [nm]
n	Stoffmenge [mol]
η	Viskosität [$Pa \cdot s$]
r_L, r_W, r_S	molares Verhältnis der Stoffmenge $\frac{\text{Lösungsmittel (Ethanol)}}{\text{Precursor}}$, $\frac{\text{Wasser}}{\text{Precursor}}$, $\frac{\text{Säure}}{\text{Precursor}}$
T_S	Substrattemperatur [$^{\circ}C$]
ϑ_V	Siedetemperatur [$^{\circ}C$]
AFM	Atomic force microscope
CCVD	Catalytical Chemical Vapour Deposition (flammengestützte chemische Gasphasenabscheidung, Flammenpyrolyse)
CVD	Chemical Vapour Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DIC	Differential Interference Contrast (ist eine Methode der abbildenden Mikroskopie, die Unterschiede in der optischen Dichte des betrachteten Objektes in Kontrastunterschiede des Bildes umwandelt)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl), ein Werkzeug zur Oberflächenanalyse und -bearbeitung
LSM	Laser Scanning Microscope (ein konfokales Mikroskop)
MOEMS	Micro Opto Electro Mechanical Systems (Mikrooptisch elektromechanische Systeme, engl. Bezeichnung für Mikrosystemtechnik)
NIR	Nahes Infrarot, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung (780 - 3000 nm)
PTFE	Polytetrafluorethylen

SYMBOLE- UND ABKÜRZUNGEN

PVD	Physical Vapour Deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SiC	Siliciumcarbid
TEOS	Tetraethyl-orthosilicate
TPOT	Tetraisopropyl-orthotitanat
TZM	Titan-Zirkon-Molybdän (mischkristallgehärtete und teilchenverstärkte Mo-Basislegierung)
UV	Ultraviolett, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung (1 - 380 nm)
vis	visible, für den Menschen sichtbarer Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung (380 - 750 nm)
XRR	Röntgenreflektometrie

Literatur

- [Chatelon94] J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjoan, J. A. Roger: Morphology of SnO₂ thin films obtained by the sol-gel technique. *Thin Solid Films* 247, (1994) 162-168
- [Cathro84] K. Cathro, D. Constable, T. Solaga: Silica low-reflection coatings for collector covers, by a dip-coating process. *Solar energy* 32, (1984) 573-579
- [Cassie44] A. B. D. Cassie, S. Baxter: Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society* 40, (1944) 546
- [Becker00] H. Becker, U. Heim : Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio. *Sensors and Actuators* 83, (2000) 130- 135
- [Belloy02] E. Belloy, A.-G. Pawlowski, A. Sayah, M. A. M. Gijs: Micro-fabrication of High-Aspect Ratio and Complex Monolithic Structures in Glass. *Journal of Microelectromechanical Systems* 11, (2002) 521-527
- [Bleilebens02] D. Bleilebens: Struktur und Leitfähigkeit dünner Cer-Gadoliniumoxid-Schichten. Dissertation, Universität Düssel-dorf (2002)
- [Börnstein80] R. Börnstein, H. Landolt: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Springer Verlag, (1980)
- [Bräutigam91] U. Bräutigam: Untersuchung zum Sol-Gel Prozess auf Basis von Silizium- und Titaniumtetraalkoxiden unter dem Aspekt einer Applikation zur Funktionalisierung von Glasoberflächen. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, (1991)
- [Brinksmeier04] E. Brinksmeier, O. Riemer, W. Preuß, F. Klocke, T. Pfeifer, M. Weck, W. Michaeli, P. Mayr, H.-R. Stock, A. Mehner, G. Goch, D. A. Lucca: Process chains for the replication of complex optical elements. *Production Engineering Annals of the WGP* XI(1), (2004) 61–64
- [Bruggeman37] D. A. G. Bruggeman: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. III. Die elastischen Konstanten der quasiisotropen Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* 421, (1937) 160-178

- [Corman98] T. Corman, P. Enoksson, G. Stemme: Deep wet etching of borosilicate glass using an anodically bonded silicon substrate as mask. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 8, (1998) 84-87
- [Ebeling02] P. Ebeling: Mikrobearbeitete und veredelte Hochtemperaturwerkstoffe für Werkzeuge zur Heißformgebung von Spezialgläsern. Schlussbericht: SCHOTT Glas, Mainz, (2002)
- [Edelmann09] J. Edelmann, C. Worsch, A. Schubert, C. Rüssel: Micro structuring of inorganic glass by hot embossing of coated glass wafers. *Microsystem Technologies*, Published online (2009)
- [Fichtner01] M. Fichtner, J. Mayer, D. Wolf, A. Schubert: Microstructured Rhodium Catalysts for the Partial Oxidation of Methane to Syngas under Pressure. *Industrial & Engineering Chemical Research* 40, (2001) 3475–3483
- [Firestone05] G. C. Firestone, A. Jain, A. Y. Yi: Precision laboratory apparatus for high temperature compression molding of glass lenses. *Review Of Scientific Instruments* 76, (2005)
- [Fritzschn08] M. Fritzschn: Schichtstabilität und Duktilität bei der Mikrostrukturierung technischer Gläser im Heißformgebungsprozess. Diplomarbeit, Westsächsische Hochschule (FH), Zwickau, (2008)
- [Fujimura00] T. Fujimura ; S. Etoh ; S. Ishikawa ; A. Ikeda ; R. Hattori ; Y. Kuroki: High Aspect-Ratio Microchip-Based Capillary Electrophoresis Device Using Chemically Machinable Photosensitive Glass Substrate. *Japan Society of Applied Physics* 1 c-2-15, (2000) 68-69
- [Glaser00] H. J. Glaser: Large Area Glass Coating. Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, (2000) ISBN 3-00-004953-3
- [Gombert00] A. Gombert, W. Glaubitt, K. Rose, J. Dreiholz, B. Bläsi, A. Heinzl, D. Sporn, W. Doll, V. Wittwer: Antireflective transparent covers for solar devices. *Solar Energy* 68, (2000) 357-361

- [Gorges04] R. Gorges: Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen und Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, (2004)
- [Heft06] A. Heft, T. Tölke, A. Pfuch, C. Erbe: Photocatalytically active thin films on float glass with enhanced hydrophilicity and transmission for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, (2006) 2846-2854
- [Heft08] A. Heft, T. Hädrich, T. Struppert, A. Pfuch, M. Homuth, B. Grünler: Abscheidung von dünnen funktionellen Schichten bei Atmosphärendruck. *Jahrbuch Oberflächentechnik* Bd. 64, R. Suchentrunk – Leuze Verlag Bad Saulgau, (2008) 137-149
- [Hessler01] T. Hessler, D. Daly: Refraktive Mikrolinsenraaster besitzen universelle Anwendungsmöglichkeiten. *Photonik: AT-Fachverlag* 2, (2001) 2-5
- [Hock04] M. Hock: Herstellung und Untersuchung von TiAlN/ZrN Übergitterschichten für die Glasheißformgebung. Dissertation: Universität Karlsruhe, (2004)
- [Hock03] M. Hock, E. Schäffer, W. Döll: Composite coating materials for the moulding of diffractive and refractive optical components of inorganic glasses. *Surface and Coatings Technology* 163 & 164, (2003) 689–694
- [Huang93] T. C. Huang, R. Gilles and G. Will: Thin-film thickness and density determination from X-ray reflectivity data using a conventional power diffractometer. *Thin Solid Films* 230, (1993) 99-101
- [Huang05] T. C. Huang, R. Gilles, G. Will: Thin-film thickness and density determination from x-ray reflectivity data using a conventional power diffractometer. *Thin Solid Films* 230, (1993) 99-101
- [Hug05] M. Hug, D. Rieser, P. Manns, G. Spiess, T. Spöri, G. Kleer: Untersuchungen zur Herstellung optischer Komponenten durch schnelles Heißprägen anorganischer Gläser. 79. Glastechnische Tagung, Proceedings, DGG, Würzburg, (23. - 25. Mai 2005)

- [Hunt93] A. T. Hunt, W. B. Carter, J. K. Cochran, Jr.: Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique. *Applied Physics Letters* 63, (1993) 266-268
- [Jerman05] M. Jerman, Z. Qiao, D. Merkel: Refractive index of thin films of SiO₂, ZrO₂, and HfO₂ as a function of the films' mass density. *Applied Optics* 44, (2005) 3006-3012
- [Kahn07] C. Khan-Malek, L. Robert, J.-J. Boy, P. Blind: Deep microstructuring in glass for microfluidic applications. *Microsystem Technologies* 13, (2007) 447-453
- [Katsuki06] M. Katsuki: Transferability of glass lens molding. *Proceedings of SPIE, 2nd International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies Xi'an, China* (2006) 61490
- [Kestenbaum02] H. Kestenbaum, A. L. de Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, D. Lebedz, I. Untiedt, H. Zuchner: Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System. *Industrial & Engineering Chemical Research* 41, (2002) 710-719
- [Kim02] D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, E. J. Kim: Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Letters* 57, (2002) 355-360
- [Klocke04] F. Klocke and G. Pongs: Precision glass molding of optical components. *Production Engineering Annals of the WGP* 11, (2004) 21-24
- [Klocke04b] F. Klocke, G. Pongs, Heselhaus-M: Komplexe Optiken aus der Presse. *Photonik: AT-Fachverlag*, (2004) 70-72
- [Klug02] R. Klug: Entwurf und Aufbau mikrooptischer Systeme für die Mess- und Übertragungstechnik, Dissertation, Universität Mannheim, (2002)
- [Kusogu05] I. M. Kusogu, E. Celik, H. Cetinel, I. Ozdemir, O. Demirkurt, K. Onel: Wear behavior of flame-sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings on plain carbon steel substrates. *Surface & Coating Technology* 200, (2005) 1173-1177

- [Kuznetsova07] I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, L. Znaidi: Study on the influence of heat treatment on the crystallographic phases of nanostructured TiO₂ films. *Materials Science and Engineering* 137, (2007) 3139
- [Landau42] L. D. Landau and B. G. Levich: Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. URSS* 17, (1942) 42-54
- [Langroudi09] A. Ershad-Langroudi, S. Gharazi, A. Rahimi, D. Ghasemi: Synthesis and morphological study on the nanocomposite hydrophilic coatings. *Applied Surface Science* 255, (2009) 5746–5754
- [Lasky86] J. B. Lasky: Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. *Applied Physical Letters* 48, (1986) 78-80
- [Lee07] D. Lee, D. Omolade, R. E. Cohen, M. F. Rubner: pH-Dependent structure and properties of TiO₂/SiO₂ nanoparticle multilayer thin films. *Chemistry Of Materials* 19, (2007) 1427-1433
- [Leitel06] A. Leitel ; M. Schulz: Spezifikation, Design und Erprobung von Low-cost-Optiken für digitale Projektoren auf Basis blankgepresster Asphären im Verbundvorhaben "Blankgepresste asphärische Bauelemente aus Spezialgläsern für Low-cost-Optiken ("Precise Pressing)". Abschlussbericht: Carl Zeiss Jena GmbH, Jena,(2006)
- [Löser00] C. Löser: Sol-Gel-Sprühbeschichtungsverfahren zur Herstellung dünner SiO₂-, TiO₂-, antimondotierter SnO₂- und zinndotierter In₂O₃-Schichten. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, (2000)
- [McCracken04] I. McCracken, R. Busch: Molding of fine surface features into bulk metallic glass. *Material Research Society, Symposium Proceedings* 806, (2004)
- [Meakin83] P. Meakin: Formation of Fractal Clusters and Networks by Irreversible Diffusion-Limited Aggregation. *Physical Review Letters* 51, (1983) 1119-1122.
- [Merz03] P. Merz, H. J. Quenzer, H. Bernt, B. Wagner, M. Zoberbier: A novel micromachining technology for structuring borosilicate glass substrates. *Transducers' 03*, (2003) 258-261

- [Miller96] J. D. Miller, S. Veeramasoneni, J. Drelich, M. R. Yalamanchili: Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films. *Polymer Engineering and Science* 36, (1996)
- [Mönkkönen00] K. Mönkkönen, J. Lautanen, V. Kettunen, V.-P. Leppänen, T. T. Pakkanen, T. Jääskeläinen: Replication of an antireflecting element in COC plastics using a hot embossing technique. *Journal of Materials and Chemistry* 10, (2000) 2634-2636
- [Mourzina05] Y. Mourzina, A. Steffen, A. Offenhäusser: The evaporated metal masks for chemical glass etching for BioMEMS. *Microsystem Technologies* 11, (2005) 135-140
- [Nakao04] M. Nakao, J. Kumaki, K. Matsumoto, Y. Hatamura: Multilayered circuit board precisely pressed/damascened on glass plates. *Precision Engineering* 28, (2004) 181-185
- [Nguyen04] N.-T. Nguyen: *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. B. G. Teubner Verlag, (2004) 112 ff.
- [Nostell99] P. Nostell, A. Roos, B. Karlsson: Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications, *Thin Solid Films* 351 (1999) 170-175
- [O'Leary97] S. K. O'Leary, S. R. Johnson, P. K. Lim: The relationship between the distribution of electronic states and optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: an empirical analysis. *Journal of Applied Physics* 82, (1997) 3334-3340
- [Oosterbroek05] R. E. Oosterbroek, D. C. Hermes, M. Kakuta, F. Benito-Lopez, J. G. E. Gardeniers, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. van den Berg: Fabrication and mechanical testing of glass chips for high-pressure synthetic or analytical chemistry. *Microsystem Technologies* 12, (2005) 450-454
- [Orignac08] X. Orignac, H. C. Vasconcelos, X. M. Du, R. M. Almeida: Influence of Solvent Concentration on the Microstructure of SiO₂-TiO₂ Sol-Gel Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, (1997) 243-248

- [Park04] D.-S. Park, M.-W. Cho, H. Lee, W.-S. Cho: Micro-grooving of glass using micro-abrasive jet machining. *Journal of Materials Processing Technology* 146, (2004) 234-240
- [Pfuch07] A. Pfuch, S. Schiemann, I. Erler, A. Schimanski: Haftung auf Kunststoffoberflächen. *Galvanotechnik* 3, (2007) 726-731
- [Polley99] T. A. Polley, W.B. Carter, D. B. Poker: Deposition of zinc oxide thin films by combustion CVD. *Thin Solid Films* 357 (1999), 132-136
- [Richter04] T. Richter, H.-J. Tiller: Flammenpyrolytische Silikatbeschichtung bei Normaldruck als Alternative zu Vakuumverfahren. *Vakuum in Forschung und Praxis* 16, (2004) 85-87
- [Rieser04] D. Rieser: Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formenwerkstoffen für die Heißformgebung von anorganischem Glas. Dissertation, Universität Karlsruhe, (2004)
- [Rieser07] D. Rieser, G. Spieß, P. Manns: Investigations on glass-to-mold sticking in the hot forming process. *Journal of Non-Crystal Solids* 354, (2007) 1393-1397
- [Schroeder84] H. Schroeder: Oxide layers Deposited from organic solutions. *Physics of Thin Films* 5, (1969) 87
- [Schubert06] A. Schubert, J. Edelmann, T. Burkhardt: Micro structuring of borosilicate glass by high-temperature micro-forming. *Microsystem Technologies* 12, (2006) 790-795
- [Schüler06] A. Schüler, D. Dutta, E. de Chambrier, C. Roecker, G. D. Temmerman, P. Oelhafen, J.-L. Scartezzini: Sol-gel deposition and optical characterization of multilayered SiO₂/Ti_{1-x}Si_xO₂ coatings on solar collector glasses. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, (2006) 2894-2907
- [Siepe03] D. Siepe: Mikrofluidisches Analysesystem zur Untersuchung von wässrigen Lösungen. Dissertation, Universität Dortmund, (2003)
- [Sokoll91] R. Sokoll, H.-J. Tiller, T. Hoyer: Thermal desorption and infrared studies of Sol-Gel derived SiO₂ coatings on Si wafers. *Journal of Electrochemical Society* 138, (1991) 2150-2153

- [Sneh95] O. Sneh, S. M. George: Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface. *Journal of Physical Chemistry* 99, (1995) 4639-46447
- [Stollberg97] D. W. Stollberg, W. B. Carter, J. M. Hampikian: Combustion CVD of magnesium spinel and nickel spinel. *Surface & Coatings Technology* 94, (1997) 137-143
- [Stollberg05] D. W. Stollberg, W. B. Carter, J. M. Hampikian: Nano-hardness and fracture toughness of combustion chemical vapor deposition deposited yttria stabilized zirconia-alumina films. *Thin Solid Films* 483, (2005) 211-217
- [Struppert09] T. Struppert: Der C-CVD Prozess: schnell und kostengünstig zu dünnen funktionellen Schichten – Stand und Ausblick. *Galvanotechnik* 8, (2009) 1864-1869
- [Takahashi07] M. Takahashi, Y. Murakoshi, R. Maeda, K. Hasegawa: Large area micro hot embossing of Pyrex glass with GC mold machined by dicing. *Microsystem Technologies* 13, (2007) 379-384
- [Tay06] F. E. H. Tay, C. Ilescu, J. Jing, J. Miao: Defect-free wet etching through pyrex glass using Cr/Au mask. *Microsystem Technologies* 12, (2006) 935–939
- [Teleki06] A. Teleki, S. E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma: Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles. *Sensors and Actuators* 119, (2006) 683-690
- [Tiller89] H.-J. Tiller, R. Musil: *Der Kunststoff-Metall-Verbund: Silicoater- Verfahren*; Heidelberg: Hüthig, (1989) ISBN 3-7785-1682-5
- [Tiller91] H.-J. Tiller, R. Sokoll, T. Hoyer: Thermal Desorption and Infrared Studies of Sol-Gel Derived SiO₂ Coatings on Si Wafers. *Journal of the Electrochemical Society* 138, (1991) 2150-2154
- [Tiller04] H.-J. Tiller, J. Wienke, J. Meyer: High Temperature Deposition of SiO₂ on Hot Wires by Decomposition of Tetraethoxysilane. *Journal of the Electrochemical Society* 141, (2004) 514-518

- [Tiller05a] C. Tiller, B. Grünler, T. Richter, P. Ködderitzsch: Flammen-Silikatisierung großflächiger Glassubstrate. *Glaswelt* (2005) 22-23
- [Tiller05b] H.-J. Tiller, A. Schimanski, B. Zobel, R. Weidl: Deposition of SiO_x (Pyrosil) on glass surfaces. An atmospheric process for various applications. *Verre* 4, (2005) 27-30
- [Todorovsky06] D. Todorovsky, R. Todorovska, N. Petrova, M. Uzunova-Bujnova, M. Milanova, S. Anastasova, E. Kashchieva, S. Groudeva-Zotova: Spray-pyrolysis, deep- and spin-coating deposition of thin films and their characterization. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 41, (2006) 93-96
- [Vincent07] A. Vincent, S. Babu, E. Brinley, A. Karakoti, S. Deshpande, S. Seal: Role of Catalyst on Refractive Index Tunability of Porous Silica Antireflective Coatings by Sol-Gel Technique. *Journal of Physical Chemistry* 111, (2007) 8291-8298
- [Weidl07] R. Weidl, B. Zobel, A. Heft, A. Pfuch, U. Gitter, B. Grünler, T. Richter, C. Erbe: Atmosphärendruck C-CVD Beschichtungsverfahren Trends und Entwicklungen. *Galvanotechnik* 9, (2007) 1978-1982
- [Wenzel49] R. N. Wenzel: Surface Roughness and Contact Angle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 53, (1949) 1466-1467
- [Worgull03] M. Worgull: Analyse des Mikro-Heißprägeverfahrens. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (2003)
- [Wu05] G. Wu, J. Shen, T. Yang, B. Zhou, J. Wang: Preparation of scratch-resistant nano-porous silica films derived by sol-gel process and their anti-reflective properties. *Journal of Materials Science and Technology* 19, (2003) 299-302
- [Yan09] J. Yan, T. Zhou, J. Masuda, T. Kuriyagawa: Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis. *Precision Engineering* 33, (2009) 150-159
- [Yoldas79] B. E. Yoldas and T. W. O'Keeffe: Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors. *Applied Optics* 18, (1979) 3133-3138

- [Yolas84] B. E. Yoldas, D. P. Partlow: Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses. *Applied Optics* 23, (1984) 1418-1424
- [Yu01] J. Yu , X. Zhao, Q. Zhao: Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics* 69, (2001) 25-29
- [Zapf03] R. Zapf, C. Becker-Willinger, K. Berresheim, H. Bolz, H. Gnaser, V. Hessel, G. Kolb, P. Lob, A. K. Pannwitt, A. Zio-gas: Detailed characterization of various porous alumina-based catalyst coatings within microchannels and their testing for methanol steam reforming. *Chemical Engineering Research & Design* 81, (2003) 721-729
- [Zhang08] X. Zhang, M. Jarn, J. Peltonen, V. Pore , E. Levanen, T. Mantyla, T. Vuorinen: Analysis of roughness parameters to specify superhydrophobic antireflective boehmite films made by the solgel process. *Journal of the European Ceramic Society* 28, (2008) 2177-2181
- [Zhan05] Y. Zhanh, D. Wu, Y Sun, S. S. Peng: So-Gel Synthesis of Methyl Modified Optical Silica Coatings and Gels from DDS and TEOS. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005) 19-24
- [Zhuravlev87] L. T. Zhuravlev: Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir* 3, (1987) 316-318

Danksagung

Als erstes danke ich meinem Betreuer Prof. Christian Rüssel für das entgegengebrachte Vertrauen am OSI arbeiten und promovieren zu dürfen sowie die interessanten Aufgabenstellungen und seine Betreuung während der gesamten Zeit.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Prof. Dörte Stachel für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern des Fraunhofer IWU in Chemnitz, insbesondere Jan Edelmann, für die gute Zusammenarbeit, gegenseitige Unterstützung und konstruktiven Diskussionen danken, womit sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte Thomas Kittel für die AFM-Messungen, die Hilfe bei der Durchführung der mikroskopischen Untersuchungen und die zahlreichen anregenden Diskussionen danken.

Den Mitarbeitern der Industrieforschungseinrichtung Innonvent Technologieentwicklung Jena möchte ich für die Bereitstellung des Flammenbeschichtungsgerätes und die Durchführung der profilometrischen und ellipsometrischen Messungen danken.

Claudia Siedler danke ich für die Beschichtung der Proben mit Gold und Kohlenstoff sowie Dr. Günter Völksch für die elektronenmikroskopischen Messungen.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts, welche mich unterstützt und von deren Erfahrung ich profitieren durfte, bedanken. Besonders hervorheben möchte ich dabei Bettina Hartmann für die spektroskopischen Vermessungen der unzähligen Proben und Lutz Preißer für den Bau des Heiztisches und der Hilfe beim Aufbau der Beschichtungsanlage.

Des weiteren bedanke ich mich bei: Bodo Martin vom Institut für Angewandte Physik für die Gold- und der Firma INOVAP für die Chrombeschichtungen; Dr. Jan Dellit vom Institut für Photonische Technologien e. V. für die FIB Präparation; meinen Praktikanten, insbesondere Matthias Rost für die lehrreichen Erfahrungen der Betreuung als auch manche Erleichterung der Arbeit; meinen (ehemaligen) Laborkollegen Pat, Maryam und Robert für das angenehme Arbeitsklima.

Nicht zuletzt danken möchte ich auch Sebastian Reichelt für sein offenes Ohr bei Fragen aller Art sowie bei Anne Herrmann und Constanze Pache für die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit mehrfach sprachlich zu korrigieren.

Abschließend möchte ich mich natürlich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, welche mich stets unterstützt und so den Rahmen für

das Gelingen dieser Arbeit geschaffen haben. Durch sie war es mir erst möglich diesen Weg zu gehen, ohne den Spaß und die Freude am Leben zu vernachlässigen.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

, den

Christian Worsch

