

Hybride Integration von flüssigkristallinen Elastomeren in die Mikrotechnik

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTORINGENIEUR
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Ilmenau

von
Dipl.-Ing. Tamás Fischl
geboren am 25.02.1980
in Veszprém (Ungarn)

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. H. Wurmus
 2. Prof. Dr.-Ing. habil. L. Zentner
 3. Dr. A. Huba, TU Budapest, Ungarn

vorgelegt am: 10.06.2008
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.01.2009

Integration von flüssigkristallinen Elastomere in die Mikrotechnik (Übersicht)

Funktionelle Flüssigkristalline Elastomere (FULCE) sind neuartige Aktuatoren in der Mikrosystemtechnik. Der gummielastische Aktuator kann bei Temperaturerhöhung bis zu 30% schrumpfen und bietet somit neue Möglichkeiten in der Mikroaktuatorik.

Die vorliegende Arbeit zeigt Applikationen und Mechanismen, welche aus der monolithischen Integration des FULCE-Aktuators und der Siliziumstruktur entstanden sind. Die entworfenen Siliziumstrukturen werden mit Standardprozessen gefertigt und dienen als starre Gerüste für die beweglichen Mechanismen. Das Nutzen des FULCE-Aktuators wird an den Beispielen einer Greiferstruktur und einer Ventilstruktur erläutert. Silikongelenke ermöglichen die effektive Nutzung des Kontraktionspotenzials des Aktuators bei der Greiferstruktur. Die individuelle Gestaltung der geschlossenen Siliziumkammer sichert das Öffnen und Schließen des Mikrokanals im Ventil.

Es wird am dritten Beispiel gezeigt, dass Siliziumstrukturen als Mikrowerkzeuge für nachgiebige Silikonzieharmonikas geeignet sind. Elastische, aktive Membransysteme können durch das hybride Vernetzen der strukturierten Mikro-Ziehharmonika und des FULCE-Aktuators ohne das Mitwirken von Silizium erzeugt werden. Die Anlagerung von leitfähigen Russpartikeln auf der strukturierten Silikonoberfläche ermöglicht die Messung der Kontraktion des passiven elastischen Systems und damit die Nutzung der Mikrozieharmonika als ein Sensor.

Das Schalten der Applikationen erfolgt jeweils durch eine Wärmezufuhr auf die Aktuatoroberfläche mit geeigneter Steuerung, welche das Prinzip der Widerstandsheizung nutzt.

Bei der Gestaltung der Applikationen werden solche nicht Standardtechnologien erprobt, wie das Laserschneiden von Silizium (beim Greifer) für das Freischneiden der Siliziumstrukturen oder das Black-Silicon-Bonden für das Fügen von den Siliziumchips (beim Ventil) und für die Gestaltung der elektrischen Kontakte bei der elektrisch-leitfähigen gummielastischen Materialien.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Integration von flüssigkristallinen Elastomeren in die Mikrotechnik. Das Ziel ist die Suche neuartiger Applikationen und Mechanismen für die Mikroaktorik.

Der erste Teil gibt eine allgemeine Zusammenfassung über die typischen Erscheinungsformen und die physikalischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Zustandes und führt in das Gebiet des flüssigkristallinen Elastomers (FULCE) ein. Das Kapitel behandelt die zu der Charakterisierung der FULCE-Materialien nötigen wichtigsten messtechnischen Methoden.

Der wesentliche Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Vorstellung solcher Applikationen, die aus der hybriden Integration der Silizium-Technologie und der flüssigkristallinen Elastomere entstanden sind. FULCE-Materialien mit ihren gummielastischen aktuatorischen Eigenschaften bieten für die Aktuatorik neuartige Möglichkeiten. Die Arbeit nutzt einen Typ des FULCEs mit einer thermo-mechanischen Umsetzung. Die Umsetzung erfolgt mit einer großen spontanen Kontraktion gefolgt von kleiner mechanischer Spannung (mit kleiner Kraft). Die Kapitel stellen Applikationen an den Beispielen eines Greifers vor, eines superelastischen Membrangelenkes auf Silikonbasis und eines Mikroventils.

Der Greifer befasst sich mit solchen Fragen, wie der Aktuator in einer Applikation gesteuert, wie ein Aktuator auf einer Siliziumstruktur befestigt oder wie das Silizium mit einem Laser bearbeitet werden kann, wenn der Aktuator auf der Strukturoberfläche schon fixiert ist.

Das Ziel der superelastischen Membrane ist, solche passiv-aktiven Systeme zu entwickeln, die kein starres Silizium enthalten, und die damit Bewegungen mit mehreren Freiheitsgraden ermöglichen. Das Silizium dient in dieser Applikation als Mikroabformungswerkzeug, um dem Silikon eine Gestalt nach dem Vernetzen zu geben. Das selbe Kapitel beschäftigt sich mit der Verwirklichung der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit von gummielastischen Materialien. Diese kann erreicht werden durch die Anlagerung von Rußpartikeln auf der Materialoberfläche. Die Idee verfolgt das Ziel, dass entweder der Aktuator elektrisch gesteuert werden kann (M. Chambers), oder die Deformation eines passiven elastischen Materials durch die Widerstandsänderung an der Oberfläche gemessen werden kann.

Das Mikroventil kombiniert die Elastizität und die Dichtungseigenschaften des FULCE-Materials derartig, dass damit das Mikroventil die Strömung von Medien in der flüssigen und Gasphase stoppen kann. Die Kapitel stellen die Funktionsprinzipien, die Schritte der zu der Gestaltung notwendigen Technologien und die charakteristischen Eigenschaften der Applikationen vor. Um das Funktionsprinzip der Anwendungen zu verstehen, wird neben der Messtechnik auch die Finite-Elemente-Methode verwendet.

Bei der Gestaltung der Applikationen werden solche klassische Mikrotechnologien angewendet, wie zum Beispiel die Lithographie, das nasschemische und trockenchemische Ätzen oder das Metallaufdampfen. Der Aktuator wird immer hybrid auf die Strukturen aufgebracht. Es werden bei der Entwicklung auch solche nicht herkömmliche Technologieschritte, wie das Black-Silicon-Bonden genutzt und auch neu gedacht. Das Bonden wird bei der Fixierung und elektrischen Kontaktierung des elastischen und elektrischleitfähigen FULCEs oder Silikons verwendet.

Ziel ist es, bei der Anwendung eine möglichst einfache Integrierbarkeit und eine effektive Nutzung der potentiellen Deformierbarkeit des Aktuators zu erreichen. Die Nachgiebigkeit der Strukturen soll in der Richtung der Bewegung minimiert werden, um eine große Kontraktion zu erhalten. Für diesen Zweck wird in einigen Anwendungen auch Silikon verwendet.

In dieser Dissertation wird sich zum ersten Mal mit der Integration von flüssigkristallinen Elastomeren in der Mikrotechnik beschäftigt. Die Anwendungen sind die ersten, die auf diesem neuartigen Gebiet entstanden sind.

Summary

The present work deals with the microtechnical integration of liquid crystalline elastomers. The aim is to find novel applications and mechanisms for the microactuators.

The first part includes a general summary from the peculiarities and the physical characteristics of the liquid crystal state, and below introduces to the field of the liquid crystal elastomers (FULCE). The chapter discusses the important measurement techniques which are necessary to characterise the FULCE materials.

The bigger part of the work presents those applications which are developed from the hybrid combination of the silicon technology and the liquid crystal elastomer. The special rubberelasticity of FULCE offers new alternative for the micro-actuators. The actuator uses the principle of the thermo-mechanical transition by its active elastic contraction. The transition is effected with a big spontaneous contraction followed by a low mechanical stress (with small force). The chapters show a detailed description of the applications on the example of a gripper, on a super-elastic structured membrane based on silicone and on a valve.

The gripper clears up practical questions of the integration like how can the switch process of the actuator be controlled by the application, how can the elastic actuator be fixed on the surface of the structured silicon or how can the silicon be processed by laser, if the actuator is fixed on the near environment?

The aim of the structuring of silicone is to develop an application, which does not include such stiff materials like silicon. Such a formation allows movements with more degrees of freedom.

In this application the structured silicon serves as a molding-tool to form the fluent silicone to the right shape. The same chapter deals with the realisation of the surface conductivity of the rubber materials, which can be reached with the accumulation of the carbon black particles on a surface. This technique allows controlling the temperature in the environment of the actuator in case of active systems (M. Chambers) and measuring the deformation of the structured silicon with changing electric resistor on the surface in case of a passive system.

The micro-valve uses the flexibility and sealing properties of the FULCE in a micro-structure. In this manner the thermo-mechanical valve can stop the streaming of gaseous and liquid mediums.

The single chapters describe the operation principle, the typical characteristics of the given applications and the technological steps which are necessary to its composing.

The measurement technique and the finite element method are called to understand the working principle of the mechanisms.

Classical silicon technologies (like lithography, wet and dry etching and evaporating metals) are used by the forming of silicon structures. The actuators are integrated on a hybrid way into the structures. Other technique/s like black silicon bonding is used by the development. The black silicon bonding is used for the fixation and for the electrical contacting of the electric conductive FULCE and silicone.

The simple integration and the efficient use of the switching potential are the aim of the mechanisms. The compliance of the structures has to minimize into the direction of the movements allowing with this the big deformation. That is the reason why silicone is used in some solutions.

This is the first time when liquid crystal elastomers are in the focus by integrated technical applications. The above mentioned mechanisms are the first ones which results from the combination of the liquid crystal elastomer and microtechnology.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	vi
1. Flüssigkristalle, Grundlagen	1
1.1 Klassifizierung flüssigkristalliner Phasen	1
1.1.1 Thermotrope Flüssigkristalle	2
1.1.2 Lyotrope Flüssigkristalle	5
1.2. Orientierbarkeit von flüssigkristallinen Polymeren/Elastomeren	6
1.3. Erregungsart bei flüssigkristallinen Elastomeren	9
1.4 Charakterisierung von flüssigkristallinen Phasen	10
1.5 Synthese und Charakterisierung der verwendeten flüssigkristallinen Phase	16
1.5.1 Thermo-mechanische Messung des verwendeten flüssigkristallinen Elastomers	18
2. Makrotechnische Applikationen, Greifer/Manipulator Struktur	20
2.1 Verwendete Technologien, Metall Aufdampfen, Trockenchemisches Oxid-Ätzen, Trockenchemisches Si-Ätzen und Laserschneiden von Silizium	21
2.2 Technologie der Greiferstruktur: Aufbau, Technologieablauf	23
2.3 Auswertung der Ergebnisse, charakteristische Greifer-Diagramme	26
3. Mikrotechnische Applikationen, steuerbare Membrane aus PDMS	30
3.1 Mikrotechnische Verarbeitung von elastischen Materialien	30
3.2 Nasschemisches Ätzen von Silizium	31
3.2.1 Technologie der PDMS-Faltenstruktur	32
3.3 Mikroabformung der Ziehharmonikastruktur aus flüssiges Silikon	35
3.4 Möglichkeiten der hybriden Integration von dem strukturierten PDMS und dem FULCE Aktuator	37
3.5 Die Elastizität der Ziehharmonikastruktur: Das Mooney-Rivlin Materialgesetz	39
3.6 Rechnerische Bestimmung der Deformationszustände der Ziehharmonikastruktur	45
3.7 Sensorverhalten mit Anlagen von Rußpartikeln an der Oberfläche der Faltenstruktur	48
3.7.1 Technologie der Rußpartikelanlagerung auf dem mikrostrukturierten Silikon	49
3.7.2 Ergebnisse der Rußpartikelbeschichtung	51
3.8 Mikrotechnische Lösung der elektrischen Kontaktierung elektrisch leitfähige Elastomerfilme	54
3.8.1 Verwendete Technologie	55
3.8.2 Gestaltung der Verbindung zwischen der elektrisch leitenden FULCE und der Si-Struktur	57
4. Ventilstruktur	60
4.1 Mikroventile, Elastische Ventile	60
4.2 Aufbau und Technologie der Ventilstruktur	61
4.2.1 Verwendete Technologien, Nasschemisches Oxid-Ätzen	63
4.2.2 Herstellung der Ventilstruktur, Technologieschritte	63
4.3 Auswertung der Ergebnisse, charakteristische Kennlinie des Mikroventils	67

4.4 Verwendung und Weiterentwicklungsmöglichkeiten.....	75
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	77
Anhang: Symbole und Abkürzungen.....	79
Literaturverzeichnis.....	81
Danksagung.....	86
Erklärung.....	87
Thesen.....	88

Einleitung

Als Flüssigkristalle bezeichnet man Substanzen, die sowohl die Eigenschaften des kristallinen Zustandes als auch die Eigenschaften einer Flüssigkeit in sich tragen. Obwohl es auf den ersten Blick widersprüchlich klingt, können die zwei Zustände nebeneinander gleichzeitig existieren. Der Zustand wird auch Mesophase genannt. Flüssigkristalle stehen seit Jahrzehnten im Visier etlicher Forschungsgruppen. Heutzutage sind ihre physikalischen Eigenschaften gut bekannt und erforscht.

Die flüssigkristalline Eigenschaft wurde in der Natur schon im 19. Jahrhundert entdeckt. Zu den heutzutage am meisten verbreiteten und bekanntesten Flüssigkristallanwendungen gehören Flüssigkristallanzeigen und -Bildschirme (LCD-s). Die bekanntesten Beispiele sind Seifen oder das Kevlar selbst, die für ihre völlig unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bekannt sind, aber zu denselben Materialfamilien gehören. Mit der Änderung physikalischer Parameter (wie z.B. Temperatur oder Druck etc.) in der Umgebung der Flüssigkristalle kann die Änderung dieser physikalischen Größe sichtbar gemacht werden. Flüssigkristalle werden zum Beispiel in der Medizin und in der Halbleitertechnologie in Sensorfolien genutzt, um die Wärmeleitung optisch, durch Farbänderung sichtbar zu machen.

Die Kombination der kristallinen Phase mit amorphen Polymerketten bringt der Forschung in letzter Zeit interessante Anwendungsmöglichkeiten. Durch eine schwache Vernetzung dieser Polymernetzwerke werden neuartige Elastomeraktuatoren geschaffen, die auch „künstlicher Muskel“ genannt werden, die auf ihre Bewegungsart und auf die möglichen Anwendungen hinweisen. Die stabile Herstellung dieser Elastomerfilme öffnet neue Wege und ermöglicht neuartige Kombinationen mit anderen Technologien.

Mit funktionalisierten flüssigkristallinen Elastomeren (Functional Liquid Crystalline Elastomers – kurz FULCE) beschäftigten sich von 2003 bis 2006 sieben europäische Forschergruppen im Research Training Network FULCE, das von der Europäischen Union gefördert wurde. Die Ilmenauer Forschergruppe verfolgte das Ziel, diese neuartigen Elastomere mit aktorischen Eigenschaften effektiv in mikromechanische Systeme zu integrieren. Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Möglichkeiten der monolithischen Integration von flüssigkristallinen Elastomeren.

Am Anfang der Arbeit befindet sich eine Literaturübersicht. Sie fasst die Eigenschaften von flüssigkristallinen Polymeren/Elastomeren allgemein zusammen und gibt einen kurzen Überblick über die Herstellung und Synthese, sowie über die charakteristischen Merkmale der während der Arbeit genutzten flüssigkristallinen Elastomere.

Der wesentliche Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Integration dieses für die Siliziumtechnik neuartigen Materials in der Mikrotechnik. Es wird an den Beispielen einer Greiferstruktur, der Kombination einer superelastischen Silikonmembran und eines Mikroventils nach neuen Technologieschritten für beide Materialien (Silizium und FULCE) gesucht und diese untersucht. Bei der Applikationssuche werden solche Mechanismen, Konstruktionen oder Materialkombinationen getestet, welche die große Aktuatorkontraktion (Einschnürrung, bis $(1/l_x) \approx 140\%$) mit kleinen Rückstellkräften (da aktorische Spannung des Elastomerfilms $\sigma_a \approx 41$ kPa) kombinieren lässt, und die so möglichst effektiv mit dem Elastomeraktuator mitwirken können. Die unterschiedlichen Materialeigenschaften wie die Materialsteifheit, die Festigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Bindungsfähigkeit oder Haftkräfte zwischen Silizium und Elastomeren genauso wie etwa zwischen FULCE oder Silikon erfordern besondere Beachtung in Hinsicht auf die Technologie. Dabei stehen die Nutzung klassischer Mikrostrukturierungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel trockenchemische

Ätzprozesse von Siliziumstrukturen oder als weniger klassisch geltende Mikrotechnologien im Vordergrund, wie nasschemisches Ätzen bei der Gestaltung eines Einpresswerkzeugs für mikrotechnisches Abformen von Silikon, die Nutzung von „Black-Silikon“ in der Mikro-Verbindungstechnik bei strömungstechnischen FULCE-Ventilen, oder etwa die Nutzung des Laserschneidens bei hybrid integrierten mikromechanischen Strukturen, wie bei einem Greifer usw.

Die Arbeit führt daher von einem kurzen Überblick über das große Feld der flüssigkristallinen Familie durch die Eigenschaften und charakteristischen Merkmale von flüssigkristallinen Elastomeren bis hin zu den ersten Applikationen mit flüssigkristallinen Elastomeren. Die Applikationen suchen daher nicht nur die möglichen Anwendungen dieser neuartigen Materialkombinationen, sondern gleichzeitig auch die Integrationsmöglichkeiten durch die hybriden Wege in die Mikrotechnik.

1. Flüssigkristalle, Grundlagen

1.1 Klassifizierung flüssigkristalliner Phasen

Die erste Beschreibung einer flüssigkristallinen Phase geht auf den Botaniker Friedrich Reinitzer zurück. Er hat seine Erkenntnisse in einer Veröffentlichung im Jahr 1888 zusammengefasst. Am Cholesterylbenzoat hat er festgestellt, dass die Probe bei 145,5 °C schmilzt aber gleichzeitig milchig trüb bleibt [1]. Die Probe wurde erst bei einer Temperatur von 178,5 °C klar, und beim Abkühlen wiederholte sich der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge. Die Probe besaß zwischen den beiden Umgangstemperaturen eine viskos-fließende Eigenschaft und eine zusätzliche, für solche Phasen ungewöhnliche optisch-lichtbrechende Eigenschaft, die einer kristallinen Phase entspricht. Das Verhalten wies auf eine gewisse Ordnung der Verbindungen in der flüssigen Phase hin. Da die Probe gleichzeitig die Eigenschaft eines Kristalls und einer Flüssigkeit besaß, bekam sie den Namen „Flüssigkristalline Phase“.

Kuhn hat einen weiteren großen Schritt im Jahr 1950 demonstriert [2], dass nämlich Polymernetzwerke, die durch Lösungsmittel gequollen sind, als künstliche Muskel anwendbar sein könnten. Als Folgerung des Gelkollapses ändert sich die Größe, die eine Ziehkraft (wenn die beiden Enden der Probe in Längsrichtung eingespannt sind) zwischen den beiden Enden der Probe verursacht. Dieser Vorgang wird durch Diffusion von Lösungsmitteln in dem Netzwerk betrieben, dadurch ist die Reaktionszeit durch den Massentransportprozess beschränkt.

Um den Ordnungszustand von Flüssigkristallen zu verstehen, soll zuerst an die wesentlichen Merkmale des gasförmigen, des flüssigen und des festen Aggregatzustandes erinnert werden. In einem Gas bewegen sich alle Moleküle frei und unkorreliert im Raum. In einer Flüssigkeit sind die Moleküle dicht gepackt und liegen stets im Bereich gegenseitiger Anziehung. In einer normalen isotropen Flüssigkeit gibt es keine Vorzugsrichtung, und die physikalischen Eigenschaften sind unabhängig von der Richtung. Das heißt, dass es in einer Flüssigkeit nur eine Nahordnung (nur eine Korrelation der nächsten Nachbarn) gibt. Im Gegensatz dazu ist der kristalline Zustand dadurch charakterisiert, dass zwischen den Molekülen starke und gerichtete Bindungskräfte herrschen. Diese Kräfte führen zur Ausbildung von dreidimensionalen Gitterstrukturen.

Bei den meisten organischen Verbindungen gehen diese Aggregatzustände durch Wärmezufuhr ineinander über [3]: Aus dem Kristall wird beim Aufwärmen eine isotrope Flüssigkeit, bei weiterer Wärmezufuhr letztendlich ein Gas. Bei Flüssigkristallen schiebt sich zwischen den festen und den isotrop-flüssigen Zustand noch ein weiterer Aggregatzustand ein. Obwohl ein Teil der im Kristall vorhandenen Fernordnung, z.B. die Positionsfernordnung, verloren geht, bleibt die Orientierungsfernordnung dennoch erhalten. Diese Abläufe führen zu den für Flüssigkristalle typischen anisotropen physikalischen Eigenschaften. Solche Systeme weisen sowohl die Merkmale des flüssigen als auch des festen Zustandes auf.

Unter gekreuzten Polarisatoren im Mikroskop lässt sich diese Eigenschaft von flüssigkristallinen Phasen gut beobachten. Die Ausrichtung der Moleküle verursachen unterschiedliche Brechungsindices parallel und quer zur Vorzugsrichtung der Moleküle. Dieser Effekt generiert eigenartige Lichtauslöschungsbilder und eigenartige Texturen im Mikroskop, die für die flüssigkristalline Phase (oft auch als Mesophase bezeichnet) charakteristisch sind.

Der flüssigkristalline Zustand kommt nur bei Verbindungen vor, bei denen eine starke Form-Anisotropie vorliegt [3]. Heute sind etwa 50.000 organische Verbindungen bekannt

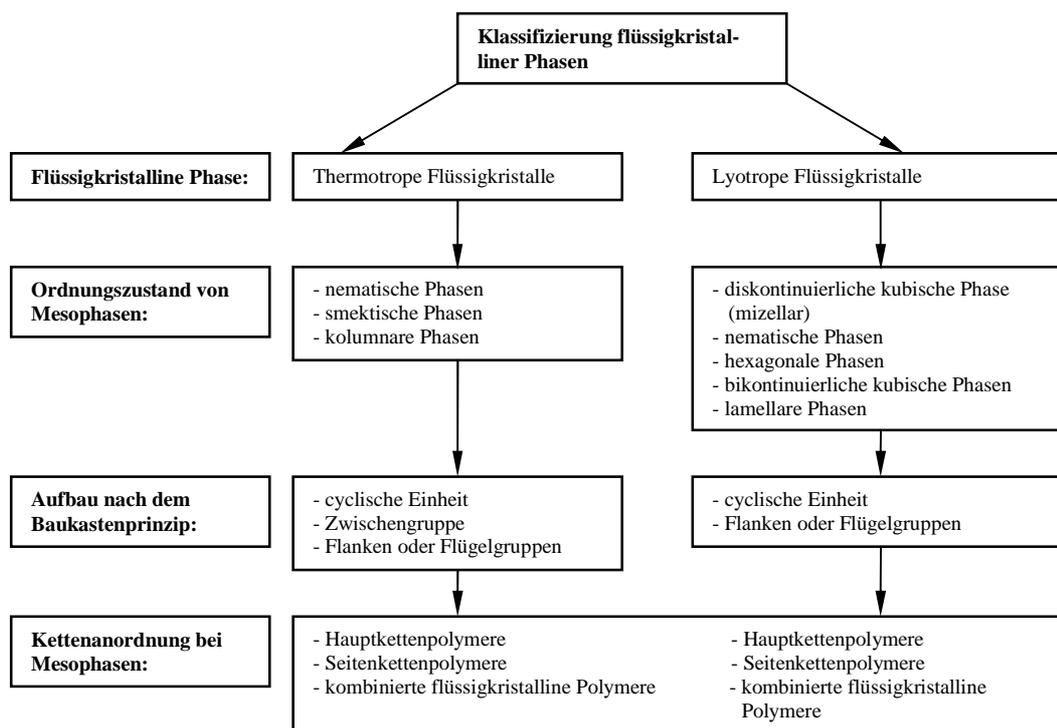


Abbildung 1: Klassifizierung der wichtigsten flüssigkristallinen Phasen.

[4], die flüssigkristalline Phase bilden können. Die Klassifizierung dieser Phasen ist in Abbildung 1 kurz zusammengefasst. Die wichtigsten Flüssigkristalle und deren Mesophasen können grundsätzlich in zwei Hauptklassen eingeteilt werden, in **thermotrope** und **lyotrope** Flüssigkristalle.

1.1.1 Thermotrope Flüssigkristalle

Das Erscheinungsbild kann die Gestalt eines Stäbchens oder eines Scheibchens dank einer starren Molekülstruktur annehmen. Mesophasen, die durch stäbchenförmige Moleküle gebildet werden, bezeichnet man als kalamatisch (nematische Phase, Abb. 1), während flüssigkristalline Phasen aus scheinbchenförmigen Mesogenen als diskotisch (smektische Phase) bezeichnet werden. Stäbchenförmige Moleküle haben eine starke Tendenz sich parallel zu lagern, scheinbchenförmige Partikel dagegen ordnen sich wie Münzen flach übereinander [5].

Flüssigkristalle können zu dieser Molekülordnung aufgrund der Form-Anisotropie nach einer zusätzlichen Korrelation der Schwerpunkte angesehen werden. Bei der flüssigkristallinen Phase kann nach dem Ordnungszustand zwischen nematischen, cholesterischen und smektischen Phasen unterschieden werden [6].

Die Strukturmerkmale sind bei flüssigkristallinen Polymeren dieselben, wie bei niedermolekularen Verbindungen. Der typische Aufbau von thermotropen Mesophasen kann nach dem Baukastenprinzip erfolgen. Im allgemeinen Fall wird eine bestimmte Anzahl von zyklischen Einheiten und Flanken- oder Flügelgruppen mit Zwischengruppen chemisch in eine Molekülkette gebunden. Solche gebundenen Molekülfragmente werden in der folgenden Abbildung 2 an zwei typischen Beispielen gezeigt [4].

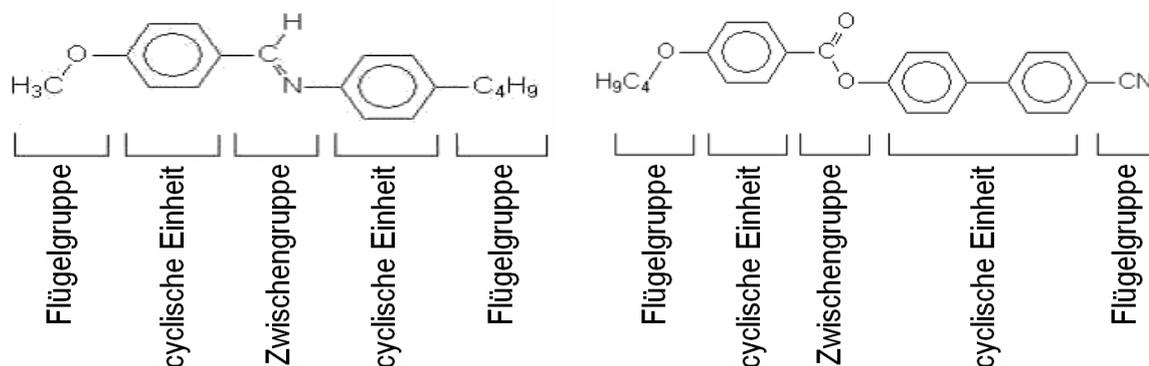


Abbildung 2: Strukturmerkmale von Flüssigkristallen am Beispiel von p-Methoxybenzyliden-p-Butylanilin MBBA (links), p-Butoxybenzoesäure-(4,4'-biphenylnitril)ester (rechts) [4].

Wenn ein Flüssigkristall erwärmt wird, nimmt der Ordnungsgrad in der flüssigkristallinen Phase ab [4]. Der Ordnungsgrad ist ein Maß für die Güte der Parallelorientierung der Moleküle. Erreicht man mit der Temperatur den Klärpunkt, bricht die Ordnung diskontinuierlich zusammen, und der Flüssigkristall geht in eine isotrope Flüssigkeit über. Bei isotropem Zustand existiert keinerlei Ordnung der Mesophasen mehr. Die bei den niedrigeren Temperaturen existierende Positionsfernordnung und/oder Richtungsfernordnung geht verloren. Die im flüssigkristallinen Zustand sich trüb zeigende Flüssigkeit wird klar [5].

Die flüssigkristalline Phase mit einer vorzugsweisen Parallelorientierung der Moleküllängsachse wird als nematische Phase bezeichnet. Höher geordnete Mesophasen sind smektische Phasen, die neben der Parallelorientierung eine zusätzliche Schichtenstruktur der Molekülschwerpunkte aufweisen (Abb. 1). Smektische Phasen haben dadurch eine deutlich höhere Viskosität als die nematische Phase. Die Änderung der Viskosität ist hier etwa so groß wie die Änderung der Viskositäten des Honigs bis zum Wachs [5]. Die folgende Reihenfolge kann in der Regel auf Grund der Erhöhung der Temperatur und der Abnahme des Ordnungszustandes zwischen den Ordnungszuständen der Mesophasen aufgestellt werden [6]:

- kristallin (k),
- smektisch C (S_c),
- smektisch A (S_a),

- nematisch (n),
- isotrop (i).

Bei smektischen Mesophasen gibt es eine Richtungs- und Schwerpunktskorrelation (weitere 12 smektische Phasen sind bekannt), bei der nematischen Mesophase kann man nur über eine Ausrichtung längs der Molekülachse sprechen. In der isotropen Mesophase existiert daher, wie bei einer Flüssigkeit, keinerlei Fernordnung.

Die cholesterische (ch) Phase ist eine Sonderform der nematischen Phase. Diese Phase ist mit einem chiralen Zentrum charakterisierbar, wobei die Richtung der Molekülachse von Schicht zu Schicht um einen gewissen Winkel gedreht ist.

Sowohl lyotrope als auch thermotrope Flüssigkristalline können in **LC-Hauptkettenpolymere** oder **LC-Seitenkettenpolymere** aufgeteilt werden, je nachdem, wo die Mesogruppen in die Molekülkette gebunden sind. Im Folgenden wird die thermotrope Mesophase bei der Klassifizierung ausführlicher behandelt, da der praktische Teil dieser Arbeit sich mit der Anwendung solcher flüssigkristalliner Phasen beschäftigt.

LC-Seitenkettenpolymere können auf zwei Arten synthetisiert werden. Eine Möglichkeit der Synthese ist die Homo- oder Copolymerisation eines Mesogens, wobei an das Mesogen eine polymerisierbare Gruppe angehängt ist [3], [6]. Die flüssigkristallinen Eigenschaften können sich dabei zwischen Monomer und Polymer sehr stark unterscheiden.

Bei der Polymerisation ist darauf zu achten, dass die Mesogene genügend Bewegungsfreiheit besitzen, um eine effektive Ausrichtung im Netzwerk erreichen zu können. Die effektive Ausrichtung kann entweder eine entsprechend lange Flügelgruppe (Spacer) oder eine sehr flexible Polymerkette gewährleisten. Um eine effektive Fernwechselwirkung im System zu erreichen, muss die Konzentration der Mesogene auch hoch genug sein.

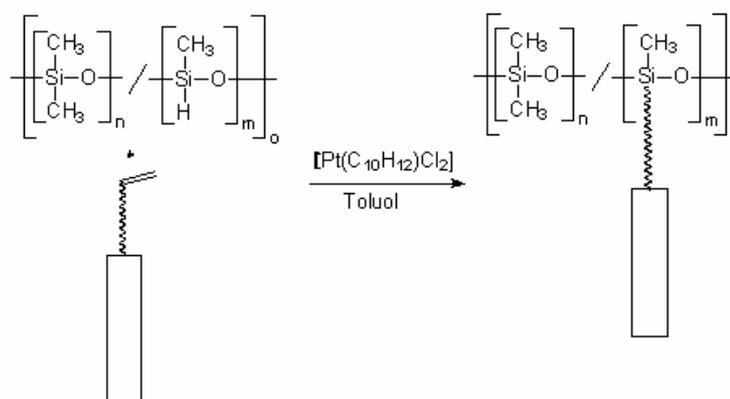


Abbildung 3: Beispiel zur Synthese von flüssigkristallinen Elastomeren unter Verwendung von Polysiloxanen und Platinkatalyse [6].

Die zweite Methode der Synthese ist das Anbinden des Mesogens polymeranalog an ein vorhandenes Polymerrückgrat. Als Polymerrückgrat wird häufig aus den reaktiven polymeren Polysiloxane ausgewählt und verwendet. Die Mesogene werden an diesem „Backbone“ durch Platinkatalyse angehängt.

Kombiniert man vernetztes Siloxan mit einem entsprechenden langen Spacer, entsteht dabei ein gummielastisches Material mit der Eigenschaft einer Mesophase (Abb. 3). Dieser Typ der flüssigkristallinen Phase wird im praktischen Teil dieser Arbeit auch für die Integration in die Mikrotechnik genutzt.

LC-Hauptkettenpolymere können durch Polykondensation oder Polyaddition entstehen. Die Mesogene werden sich also in der Molekülkette befinden, wie in Abb. 4 in einem Beispiel zu sehen ist [6].

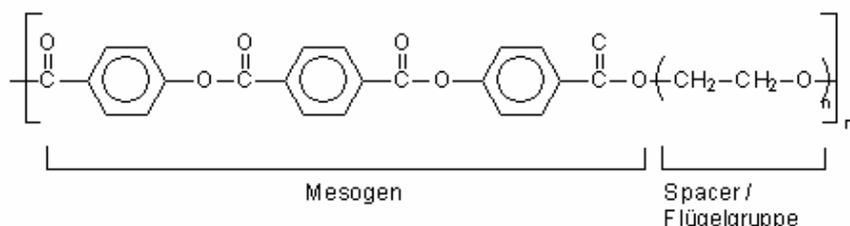


Abbildung 4: Ein Beispiel von Synthese von LC-Hauptkettenpolymeren [6].

Kombinierte LCP-s können flüssigkristalline Moleküle sowohl in der Haupt- als auch in der Seitenkette besitzen.

1.1.2 Lyotrope Flüssigkristalle

Wenn man von der LC-Hauptkettenpolymeren-Analogie ausgeht und die Spacer komplett weglässt, entstehen in der Regel die lyotropen Flüssigkristalle. Dazu muss aber die Hauptkette komplett gestreckt sein, und das Polymer soll so gut in einem Lösungsmittel lösbar sein, dass dadurch die kritische Konzentration zur Bildung von Mesophasen effektiv beitragen kann. Das bekannteste Beispiel eines lyotropen Flüssigkristalls ist Kevlar.

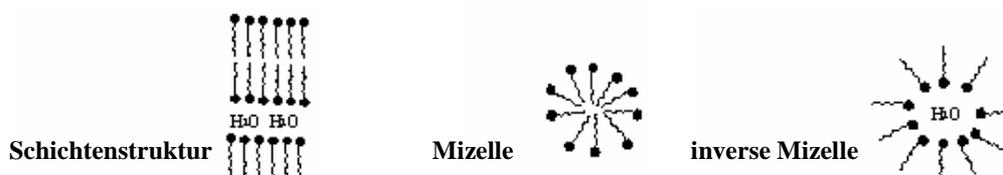


Abbildung 5: Schematische Darstellung von lyotropen Flüssigkristallen: Schichtenstruktur (links), Mizelle (Mitte), inverse Mizelle (rechts) [6].

Mesophasen können sich bei den **lyotropen** Flüssigkristallen nur in Zwei-Komponenten-Mischsystemen ausbilden [4], [6]. Die Mesogene müssen dazu in einem passenden Lösungsmittel, in der Regel in Wasser, gelöst werden. Die andere Komponente ist ein amphiphiles Molekül. Bei näherer Betrachtung seines Aufbaus, besitzt das Molekül eine gut wasserlösliche Kopfgruppe und ein chemisch verknüpftes hydrophobes Molekülteil. Auf Grund dieser Amphiphilie ergeben sich vielfältige besondere Eigenschaften, die seit Langem bekannt sind. Die flüssigkristalline Phase kann man bei diesen mindestens

binären Gemischen in der Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur sinnvoll charakterisieren. Die bekanntesten Beispiele sind Salze und langkettige aliphatische Carbonsäure (Seifen). Die folgenden Beispiele zeigen typische Möglichkeiten dieser Variante der Mesophasen an einer Schichtenstruktur, einer Mizelle oder inversen Mizelle (Abb. 5).

1.2. Orientierbarkeit von flüssigkristallinen Polymeren/Elastomeren

Diese neuartigen bei niedermolekularen Systemen nicht bekannten Systeme haben oberhalb der Übergangstemperatur gummielastische Eigenschaften, wie z. B. Kautschuk. Sie entstehen durch die Vernetzung von linearen Polymeren, bei denen mesogene Gruppen in der Molekülkette gebunden sind. Wenn ein solches Elastomer vor seiner Vernetzung (cross-linking), im Präelastomer-Zustand, durch Anlegen einer mechanischen Zugspannung deformiert wird, so werden die mesogene Gruppen ausgerichtet. Eine Ausrichtung der Mesogene ist mit Hilfe elektrischer und magnetischer Felder auch möglich. Beide äußere Kraftfelder führen durch das

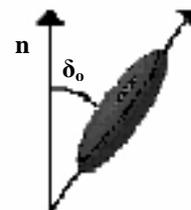


Abbildung 6: Winkel δ_0 zwischen Direktor und Moleküllängsachse [5].

ähnliche Prinzip zu einem orientierten Zustand der flüssigkristallinen Phasen. Obwohl es quantitative Unterschiede zwischen der durch das mechanische Feld erreichbaren und durch die elektrischen oder magnetischen Felder erreichbaren Orientierung gibt, sind die Mesogene durch diesen Erregungstypen aus ihrer ursprünglichen Position drehbar [12]. Das Material mit der geschafften Anisotropie wird danach zu einem gummielastischen Material vernetzt und damit die Orientierung der mesogenen Gruppen eingefroren. Solche Flüssigkristalline bieten die einzigartige Kombination zum Bau von mechanischen Schaltelementen.

Die einheitliche Ausrichtung entlang der optischen Achse der Mesogene ist mit dem Direktor \vec{n} beschrieben (Abb. 6). Je kleiner die durchschnittliche Abweichung des Direktors von der Moleküllängsachse ist, desto größer ist der Ordnungsgrad S im Netzwerk und desto größer sind die anisotropischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase. Die quantitative Beschreibung der Ausrichtung der Mesogene ist mit (1) bestimmbar [6],

$$S = \frac{1}{2} (3 \cdot \cos(\delta_0) - 1)^2, \quad (1)$$

wobei δ_0 der durchschnittliche Winkel zwischen der Moleküllängsachse und dem Direktor ist.

Zunächst werden die für die Mikrotechnik drei wichtigsten Orientierungsmöglichkeiten und deren Ursprung in der flüssigkristallinen Phase zusammengefasst.

Ausrichtung durch elektrische Felder

Einige Flüssigkristalle können fähig sein, auf äußere elektrische Felder dank ihres elektrischen Dipols mit der Verdrehung ihrer Position zu reagieren [13]. E-Feld-sensitive Polymere können mit dem Einbau von Mesogenen hergestellt werden, die eine Anisotropie in der Dielektrizitätskonstanten $\Delta\epsilon_{\text{diel}} \neq 0$ aufweisen. Dadurch orientieren sich die Mesogenlängsachsen bei Anlegen eines elektrischen Feldes entlang des elektrischen Feldes (Abb. 7). Grund dafür ist die geometrische Asymmetrie im Molekül, welche eine Änderung in

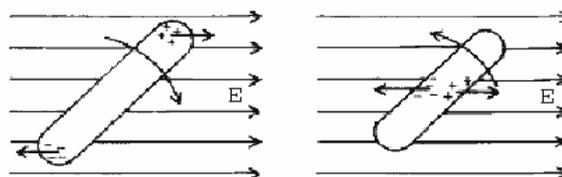


Abbildung 7: Wirkung elektrischer Felder auf Mesogene [6].

der Orientierung der mesogenen Gruppen zur Folge hat. Der Effekt ist bei stabförmigen Mesogenen am größten. Abhängig von der Anordnung der Bindungen in der Mesogene kann die elektrische Polarisierung parallel und senkrecht zur Moleküllängsachse erfolgen. Der Polarisierungseffekt ist in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich stark. Die selbe Eigenschaft wird als elektro-optischer Effekt bei Flüssigkristallanzeigen (LCD-s) ausgenutzt. Die Feldstärken, die zum Schalten nötig sind, liegen im Bereich einiger kV/cm. In uniaxialen Flüssigkristallen, die in nematischen Phasen vorhanden sind, ist die Anisotropie der Dielektrizitätskonstante definiert als (2):

$$\Delta\epsilon_{\text{diel}} = \epsilon_{\text{diel}\parallel} - \epsilon_{\text{diel}\perp}, \quad (2)$$

wobei eine positive Anisotropie ($\Delta\epsilon_{\text{diel}} > 0$) zu einer Ausrichtung des Mesogens parallel zum Feld und eine negative Anisotropie ($\Delta\epsilon_{\text{diel}} < 0$) zu einer Ausrichtung senkrecht dazu führt.

Die anisotropischen Eigenschaften in einer nematischen flüssigkristallinen Phase ist mit der Maier-Meier-Theorie beschreibbar [13]. Die Theorie, nach (3), geht von einer sphärischen Molekülgeometrie und von einer anisotropen Polarisierbarkeit aus.

$$(\epsilon_{\text{diel}\parallel} - \epsilon_{\text{diel}\perp}) \cdot \epsilon_0 = N_M \cdot F_{\text{Feld}} \cdot h_K \cdot S \cdot \left[\Delta\alpha - \frac{F_{\text{Feld}} \cdot \mu_{\text{dip}}^2}{2 \cdot k \cdot T} \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \delta_o) \right] \quad (3)$$

Der Punktdipol (Dipolmoment des Moleküls bei Flüssigkristallen) μ_{dip} in der Mitte des Moleküls schließt einen Winkel δ_o (Abb. 6.) mit der Moleküllängsachse ein. Weitere Parameter in der Gleichung sind: N_M Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen, F_{Feld} Feldfaktor (nach Onsager), h_K die Kavitätsfaktor, α_{pol} die molekulare Polarisierbarkeit, T die Temperatur, k die Boltzmann-Konstante.

Der erste Term in der Gleichung (3) beschreibt die Anisotropie der induzierten Polarisierung. Dieser Effekt tritt aufgrund der Verschiebung der Elektronen im Molekül durch den Einfluss des externen elektrischen Feldes auf.

Der zweite Term beschreibt die Anisotropie der Orientierungspolarisation. Dabei wird die Orientierung der permanenten molekularen Dipole in Richtung des Feldes und die Ordnung der Probe berücksichtigt [13].

In flüssigkristallinen Phasen, wo die Mesogengruppen stäbchenförmig sind, wird die Polarisierbarkeitsanisotropie $\Delta\alpha$ positiv. Somit wird auch der Beitrag der induzierten Polarisation zu $\Delta\epsilon_{\text{diel}}$ auch positiv. Daraus folgt, dass Substanzen, die nichtpolar sind ($\mu=0$), eine positive dielektrische Anisotropie besitzen.

Die Größe der Orientierungspolarisation hängt daher von der Größe des Dipolmoments μ und den Winkel β zwischen μ und der Moleküllängsachse. Bei kleineren Werten von β ist der Beitrag zu $\Delta\epsilon_{\text{diel}} > 0$ bei größeren Winkel ist $\Delta\epsilon_{\text{diel}} < 0$. Bei einem Winkel $\beta = 54,74^\circ$ (magnetische Winkel) trägt das Dipolmoment gleichermaßen zu $\epsilon_{\text{diel}\parallel}$ und $\epsilon_{\text{diel}\perp}$ bei.

Um ungewollte Nebeneffekte wie zum Beispiel Stofftransport in flüssigkristallinen Phasen zu vermeiden, werden die Mesogene oft anstatt in Gleichfeldern in elektrischen Wechselfeldern ausgerichtet [5]. Die Größe und Beweglichkeit der Mesogene ist beschränkt, sie können der Änderung des Feldes nur bis zu einer bestimmten Frequenz f_c folgen. Oberhalb diese Frequenz nimmt einerseits die Dielektrizität des Materials stark ab, andererseits kann es bis zur Beschädigung der Bindungen in den Molekülen kommen.

Das Verhalten der Mesogene in flüssigkristallinen Polymeren folgt gleichen Gesetzmäßigkeiten. Allerdings kann hier die sonst kleinere Beweglichkeit der Mesogene mit der Senkung der Viskosität erhöht werden. Die Verwendung von längeren oder beweglicheren Spacern in Seitenkettenpolymeren (Seitenketten-LCPs) erhöht ebenso die Beweglichkeit im Netzwerk. Die Ausrichtung ist aber in einer Vorpolymer-Lösung schwieriger haltbar. Die Ausrichtung im isotropen Zustand ist nicht möglich, deshalb soll die Einwirkung des elektrischen Feldes beim Phasenübergang erfolgen.

Eine Orientierung der in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkristalle ist im elektrischen Feld nicht möglich.

Ausrichtung durch magnetische Felder

Der Direktor vieler Flüssigkristallmoleküle ist durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes orientierbar. Die Ausrichtung kann entweder parallel oder senkrecht zum Magnetfeld erfolgen. Die magnetischen Eigenschaften der Mesogene beruhen auf der Induktion von Dipolen durch äußere Felder. Diese Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ist mit der Gleichung (4) beschreibbar:

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}, \quad (4)$$

wobei χ_{\parallel} und χ_{\perp} die Suszeptibilitäten parallel bzw. senkrecht zum Direktor sind. Wenn $\Delta\chi > 0$ ist, liegt der Direktor parallel zum äußeren Feld. Bei $\Delta\chi < 0$ ist der Direktor senkrecht zum äußeren Feld. Die Ausrichtung von nematischen Flüssigkristallsystemen durch die Magnetfelder beruht auf einem kooperativen Effekt und nicht nur auf der Beeinflussung der Orientierung einzelner Moleküle [14].

Viele Flüssigkristalle sind Diamagneten [5], paramagnetische Flüssigkristalle kommen selten vor. Ferromagnetismus ist aber ohne ferromagnetische Zusatzstoffe in den Flüssigkristallen bisher nicht möglich.

Wie bei der Orientierung durch elektrische Felder werden bei der Orientierung durch Magnetfelder auch möglichst flexible Spacer in LCP benötigt, und die Ausrichtung muss nahe zum Phasenübergang der flüssigkristallinen Phase erfolgen. Erfolgreiche Ausrichtungen wurden schon bei magnetischen Flussdichten von $B \geq 0,5$ T nachgewiesen. Um ein spontanes und makroskopisch auch messbares Schalten in flüssigkristallinen Systemen zu erreichen, sollen größere Flussdichten für die Orientierung angewendet werden [12]. Eine Feldstärke von $B=1,1$ T ist fähig, eine einheitliche Ausrichtung von $S=0,8$ zu erreichen, für eine Ausrichtung von $S=0,97$ ist aber eine Feldstärke von $B=5,7$ T nötig [5]. Die Ausrichtung der Mesogene-Gruppen ist zeitabhängig. In der Regel kann die Ausrichtung bei der Verwendung eines unterschiedlich starken Magnetfeldes von einem Tag bis zu mehreren Tagen dauern.

Ausrichtung durch mechanische Dehnung

Um eine möglichst einheitliche Ausrichtung in Elastomer-Aktuatoren herzustellen, ist die effektivste Methode die Ausrichtung durch ein mechanisches Feld. Dazu werden die Elastomerproben in einer sogenannten Eintopfreaktion synthetisiert [13]. Ein Prä-Polymer mit dem Mesogen und dem Vernetzer wird in einer polymeranalogen Reaktion parallel zum Netzwerk umgesetzt. Die Probe ist am Anfang des Orientierungsprozesses schon schwach vernetzt. Die mechanische Spannung wird zwischen den beiden Enden der Probe angelegt. Die Krafteinwirkung orientiert die Polydomäne zu einer Monodomäne. Die Orientierung wird nach der vollständigen Vernetzung der Probe und nach dem Weg der äußeren mechanischen Spannung auch erhalten (Liquid Single Crystal Elastomer, LSCE). Die Orientierung ist hier, wie auch bei der Ausrichtung mit einem elektrischen und magnetischen Feld, nicht perfekt. Der Begriff Monodomäne oder LSCE sind daher idealisierte Ausdrücke.

Da der erreichte Ordnungsgrad im Fall eines mechanischen Feldes direkt zur Spannung proportional ist ($S \sim \sigma$), ist der Schalteffekt hier am größten - im Fall eines elektrischen oder magnetischen Feldes ist $S \sim E^2$ bzw. $S \sim B^2$ [5]. Außerdem hat das mechanische Feld eine positive Auswirkung sowohl auf die Orientierung der Mesogene als auch auf die Polymerkette.

Eine andere Methode ist die Anwendung der oben beschriebenen Eintopfreaktion in zwei Schritten. Dazu wird ein Vernetzer gewählt, der durch gezielte Bestrahlung mit UV-Licht aktivierbar ist und dadurch das gummielastische Netzwerk nach der vollständigen Ausrichtung im entsprechenden Feld hergestellt [13].

1.3 Erregungsart bei flüssigkristallinen Elastomeren

Die Haupt- und/oder Seitenketten-Elastomere mit flüssigkristalliner Phase wurden, wie oben beschrieben, durch thermische Phasenübergänge aktiviert. Der thermo-mechanische Effekt ist häufiger bei der Erregung der Mesophasen zu finden. Die Untersuchungsmöglichkeiten sowie die Synthese solcher Mesophasen werden im Kapitel 1.4 und 1.5 ausführlicher behandelt. Der gleiche Erregungstyp der Mesogenegruppen wird hier für die Integration in die Mikrotechnik auch genutzt.

Flüssigkristalline Elastomere können nicht nur thermisch, sondern auch optisch aktivierbar sein [9], [10]. Die schematische Darstellung eines nematisch-isotropen Übergangs einer opto-mechanischen LSCE ist in Abb. 8 dargestellt [10]. Wenn photoisomerisierbare flüssigkristalline Molekülgruppe mit ultravioletter (UV) Strahlung bestrahlt wird, reduzieren sie ihre nematische Ordnung und können durch eine Phasenumwandlung in den isotropen Zustand übergehen. Dieser Effekt verursacht einen Übergang (sog. Cis-Trans-Isomerisation von der Azo-(N=N) Bindung) der stabförmigen Kristallform in die stark geknickte Kristallform bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die stabförmigen kristallinen Moleküle stabilisieren das Netzwerk. Die geknickten kristallinen Moleküle wirken dagegen entgegengesetzt, sie reduzieren die Ordnung im System. Der Effekt lässt sich entweder durch Wärmezufuhr oder durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 465 nm reversibel umkehren.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem thermo-mechanischen und opto-mechanischen Effekt ist, dass die Schaltzeiten vom thermo-mechanischen Effekt im Sekundenbereich und vom opto-mechanischen Effekt im Stundenbereich liegen [5].

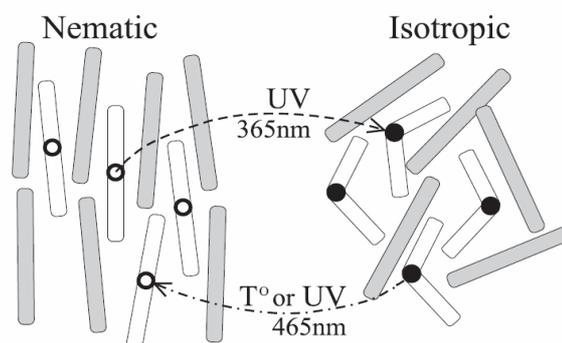


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer nematischen-isotropen Phasenumwandlung mit photoisomerisierbaren Mesogenmolekülen mit Hilfe von UV-Licht [10].

1.4 Charakterisierung von flüssigkristallinen Phasen

Die in diesem Kapitel aufgezählten und näher behandelten Methoden ermöglichen es, die technisch wichtigsten Aussagen über die Orientierung, die Festigkeit und über die Phasenübergänge eines flüssigkristallinen Elastomers zu machen. Im Folgenden wird sich wesentlich auf die Klassifizierung, die Messung der nematischen, thermotropen Seitenketten-Elastomere konzentriert, da diese Klasse der flüssigkristallinen Phase in der Arbeit verwendet wird. Die einheitliche Orientierung der Mesogenegruppen wird nur durch uniaxiale mechanische Dehnung in die Proben eingeprägt.

Das Bauprinzip dieser Verbindungsklasse ist, wie vorher behandelt, einfach. Das Molekül besitzt eine gewisse Formanisotropie (vier- bis sechsmal so lang wie es dick ist) [5]. Die Polymerketten im Netzwerk bestehen aus starren Grundkörpern und aus flexiblen Ketten. Diese flexiblen Polymerketten sind für einen niedrigen Schmelzpunkt des Netzwerks verantwortlich.

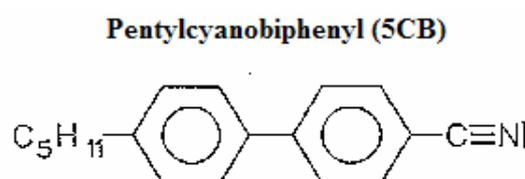


Abbildung 9: Strukturformel eines typischen Flüssigkristalls, Pentylcyano-biphenyl (5CB) [3].

Typische Vertreter der Substanzklasse der Flüssigkristalle sind das Methoxybenzylidenbutylanilin (MBBA, Abb. 2, links, mit einem Schmelzpunkt von 22 °C und einem Klärpunkt von 47 °C) und das Pentylcyanobiphenyl (5CB, Abb. 9, mit einem Schmelzpunkt von 23 °C und mit einem Klärpunkt von 35°C). Beide Verbindungen weisen bei Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase auf.

Quellen von flüssigkristallinen Elastomeren

Elastomere sind für ihr elastisches Verhalten bekannt. Sie gewinnen ihre ursprüngliche Form nach einer mechanischen Beanspruchung reversibel zurück (Entropieelastizität). Wenn ein Elastomer in Lösungsmittel eingetaucht wird, löst es sich nicht völlig auf. Das Material quillt bis zu einer bestimmten Grenze, dem Gleichgewichtsquellungsgrad. Das Quellverhalten eines Elastomers wurde von Finkelmann nach (5) beschrieben. Die Gleichung gibt Information über die Vernetzungsdichte und Quellanisotropie des Netzwerks [7]. Die Änderung ist meistens so groß, dass sie mit einem optischen Mikroskop gemessen werden kann. Die Quellrate Δq ist ein Zusammenhang zwischen den beiden Volumen im gequollenen und im trockenen Zustand:

$$\Delta q = \frac{\alpha_{\perp}}{\alpha_{\parallel}} - 1, \quad (5)$$

wobei α_{\perp} und α_{\parallel} die Dehnungsfaktoren senkrecht und parallel zum Direktor des flüssigkristallinen Elastomers während des Quellvorgangs sind.

Materialien wie z.B. Silikone, die über keinerlei Nah- oder Fernordnung im Netzwerk verfügen, weisen isotropes Quellverhalten auf [7]. Die Werte der Quellrate können bei flüssigkristallinen Elastomeren mit nematischer Mesophase (auch bei Haupt- und Seitenkettenpolymeren) nach H. Finkelmann von $\Delta q=1$ bis $\Delta q=4,5$ variieren. Die Quellrate erhöht sich grundsätzlich dann, wenn der Anteil der in der Hauptkette gebundenen Mesogene bezüglich zu den in der Seitenkette gebundenen Mesogenen im Netzwerk größer ist.

Thermo-mechanische Messungen

Wie bereits erwähnt, ändern nematische seitenkettige flüssigeinkristalline Elastomere (LSCE) ihre Länge spontan und reversibel. Die Länge ändert sich mit der Temperatur bis zu einer Kontraktion von $\epsilon_{\text{rel}}=l/l_x \cdot 100\% \approx 140\%$ (Einschnürung!) [7], wobei l die Aktuatorlänge bei Raumtemperatur und l_x die aktuelle Aktuatorlänge bei der zugehörigen Temperatur T_x ist. Die relative Längenänderung $\lambda_{\text{iso}}=l/l_{\text{iso}}$ des Netzwerks hängt vom nematischen Ordnungsparameter S ab, wobei l die Länge des Netzwerks im nematischen Zustand in der durchschnittlichen Richtung des ausgerichteten Direktors und l_{iso} die Länge im isotropen Zustand bei dem nematisch-isotropen Übergang ist. Dieser lineare Zusammenhang ist durch den Querkopplungskoeffizient U beschrieben, (nach 6):

$$S = -\sigma_i / U + (E / U) \cdot \lambda_{iso}, \quad (6)$$

wobei E der E-modul, σ die innere mechanische Spannung, $\lambda_{iso}=l/l_{iso}$ die relative Längenänderung des LSCE-s, verursacht durch die mechanische Ordnung, ist. Der Querkopplungskoeffizient U spiegelt die Netzwerkfaserngestaltsänderung zwischen dem nematischen und isotropen Zustand wider.

Der Querkopplungskoeffizient wird umso größer, je mehr Mesogene in den Hauptketten gebunden sind und dies bedeutet auch gleichzeitig, dass ebenso die thermo-mechanische Antwort des Systems größer wird. Die Ursachen dafür sind die starren Mesogenesegmente, die direkt den anisotropischen Kettenaufbau verursachen und zur Orientierung der Molekülkette beitragen. Die Mesogenegruppen tragen beim Seitenkettenaufbau nur indirekt zur Orientierung der Polymerkette bei, deshalb sind in diesem Fall sowohl die thermoelastische Antwort des Systems als auch der Querkopplungskoeffizient im Netzwerk grundsätzlich kleiner.

Abbildung 10 zeigt die spontane Kontraktion eines LSCE-s, induziert durch eine Temperaturänderung um die LSCE-Probe [7].

Das Diagramm zeigt das klassische Verhalten von LSCE-Aktuormaterialien an einem Beispiel: l/l_{iso} ist die Aktuatorkontraktion parallel zum Direktor, l_{per}/l_{iso} (l_{per} : aktuelle Länge senkrecht zur makroskopischen Orientierung) ist die Deformation senkrecht zum Direktor. Die dritte Kurve weist auf die Volumenänderung des Netzwerks mit $(1 \cdot l_{per}^2)/l_{iso}$ hin ($\Delta V \approx 0$). $T_{red}=T/T_{NI}$ ist die sogenannte „reduzierte Temperatur“ (T: aktuelle

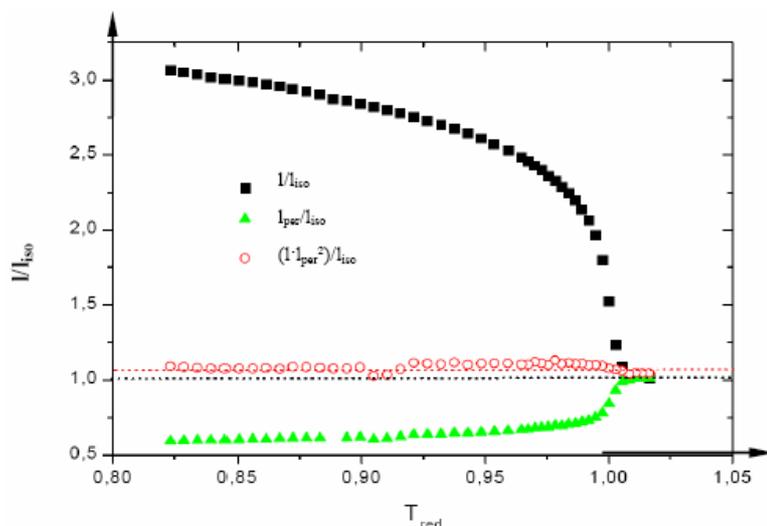


Abbildung 10: Thermo-mechanisches Verhalten eines LSCE-s parallel und senkrecht zum Direktor. Das Elastomer enthält 46mol% Hauptkettenmonomere (als mesogenische Einheit, nematische Polyether auf Basis von 1-(4-hydroxy-4'-biphenyl)-2-[4-(10-undecenyloxy)phenyl]Butane) und 54 mol% Seitenkettenpolymere (4-but-3-Enyloxybenzoic acid 4-Methoxyphenyl-Ester), synthetisiert durch Platinkatalyse mit Verwendung von Poly(methylhydrogensiloxan) [7].

Temperatur und T_{NI} ist die Temperatur bei der nematischen-isotropen Phasenumwandlung). Das in Abbildung 10 gezeigte Material hat eine Glasstemperatur $T_G=13\text{ C}^\circ$ und eine nematisch-isotrope Umwandlungstemperatur $T_{NI}=95\text{ C}^\circ$.

Spannungs-Dehnungs-Untersuchung flüssigkristalliner Elastomere

Die Spannungs-Dehnungs-Kurve ist eine der wichtigsten Kurven zur Beurteilung des passiven Verhaltens eines Materials. Bei flüssigkristallinen Elastomeren beinhalten diese Kurven viele Informationen über deren Molekülkettenstruktur. Die Abbildung 11 zeigt ein typisches Spannungs-Verzerrungs-Diagramm eines flüssigkristallinen Elastomers bei $T_{red}=0,95$ (H. Finkelmann) [7]. Wird eine isotrope Probe mechanisch gedehnt, folgt zuerst ein linearer $\sigma(\lambda)$ Bereich mit der Reorientierung des

Netzwerks bis zum λ_1 . Die Verzerrung endet hier in einem Plateau. Zwischen λ_1 und λ_2 erfolgt die Reorientierung des Direktors (*soft elasticity*). Die weitere Verzerrung der Probe verursacht ausschließlich die Rotation des Direktors der nematischen Domäne in die Richtung des mechanischen Feldes. Wie in Abb. 11 zu sehen ist, erfolgt die Neuausrichtung des Direktors ohne große Änderung der Rückstellkraft. Das Netzwerk zeigt sich bei λ_2 als eine Monodomänestruktur. Das Spannungs-Verzerrungs-Diagramm ergibt das Elastizitätsmodul parallel zum Direktor über λ_2 . Die Breite des Plateaus zwischen λ_1 und λ_2 ist bestimmt durch die Anisotropie der Kettenanordnung des nematischen Ordnungszustandes und wird durch den Kopplungskoeffizient charakterisiert.

Mit Erhöhung der Temperatur wird die Breite des Bereichs der weichen Elastizität zwischen λ_1 und λ_2 immer

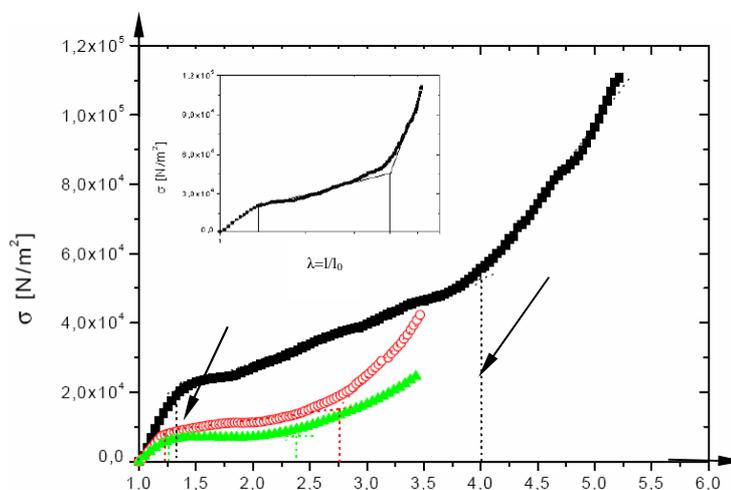


Abbildung 11: Typisches Spannungs-Verzerrungs-Verhalten von flüssigkristallinen Elastomeren im isotropen Zustand (ohne eine makroskopische Orientierungsrichtung) und $q=1$ [7].

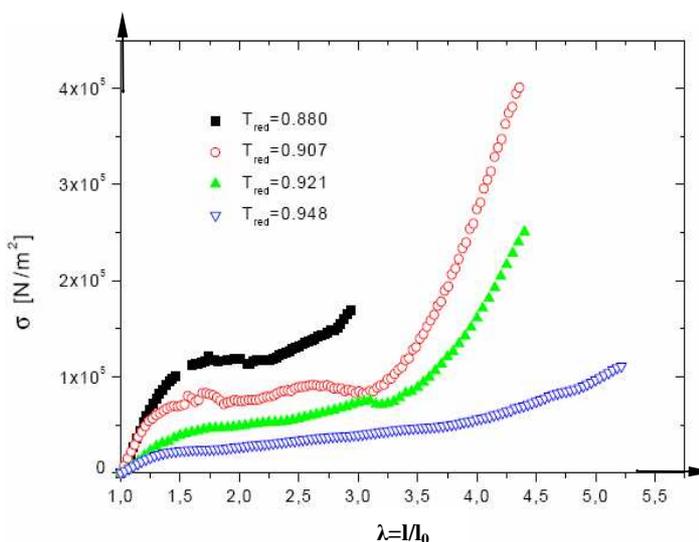


Abbildung 12: Einfluss der Erhöhung der Temperatur auf die Spannungs-Verzerrungs-Diagramme bei demselben LCE [7].

mehr ausgedehnt. λ_1 bleibt nahezu konstant, λ_2 erhöht sich enorm. Ein anderer Effekt ist, dass die Elastizitätsmodulwerte mit Erhöhung der Temperatur kleiner werden, siehe Abb. 12.

Differenzial-Scanning-Kalorimeter-Messung (DSC)

Um thermische Übergänge besser zu verstehen und wichtige Phasenübergänge quantitativ zu bestimmen, werden Differential-Scanning-Kalorimeter-Messungen (DSC) durchgeführt. Ein Standard und eine Probe werden bei der Messung gleichmäßig erhitzt. Die thermisch induzierten Phasenübergänge im Material brauchen mehr Energie als das normale Erhitzen des Materials. Wenn die Energiedifferenz in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen wird, erhält man maximale Werte bei bestimmten Temperaturen. Diese Temperaturen sind die Glasstemperatur T_G und die nematisch-isotrope Phasenübergangstemperatur T_{NI} . Der prinzipielle Messaufbau einer DSC-Messung ist in Abbildung 13 links dargestellt. Ein typisches DSC-Diagramm eines flüssigkristallinen Seitenkettenpolymers ist rechts zu sehen.

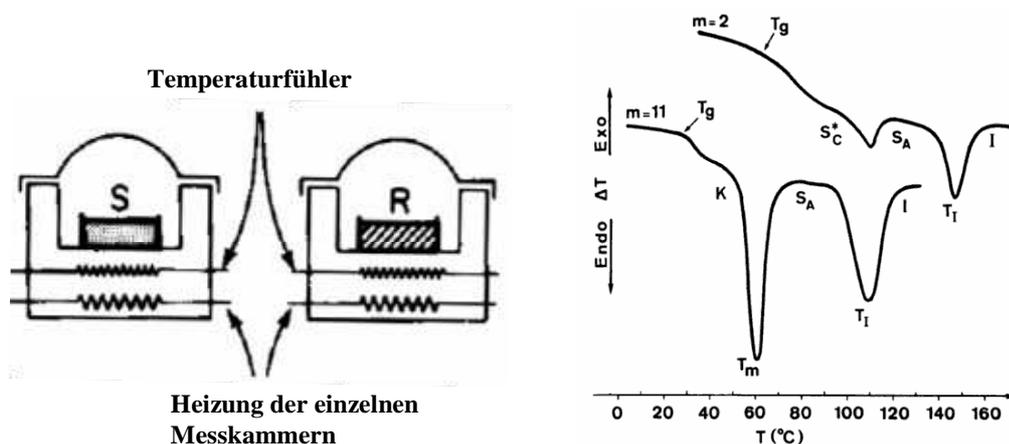


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines DSC-Messaufbaus (links) [15] und die charakteristische DSC-Messkurve eines flüssigkristallinen Seitenkettenelastomers (rechts) [16].

Röntgenanalyse

Flüssigkristalline Phasen zeigen wegen der Anordnung ihres kristallinen Anteils eine gewisse Fernordnung im System, die sich sehr gut mit kurzweiliger Strahlung, wie mit einer Röntgenanalyse beobachten lässt. Wenn dieser kristalline Anteil sich nicht im isotropen Zustand befindet, besteht die Möglichkeit, die Ausrichtung der mesogenen Gruppen wegen der existierenden Fernordnung zu erkennen. Um die Ausrichtung der Strukturen in molekularen Dimensionen zu zeigen, werden verschiedene Streuungsmethoden eingesetzt [8]. Die zu erkennenden Schichtabstände liegen im Wellenlängenbereich und können im Röntgenstreuungsexperiment mit der Bragg'schen Gleichung ermittelt werden (7). Die Bragg'sche Gleichung beschreibt, dass der einfallende Strahl an den Netzebenen des Kristallgitters reflektiert wird und jede Ebene nur einen geringen Teil der Strahlung zurückwirft.

$$n \cdot \phi = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta, \quad (7)$$

wobei ϕ die Wellenlänge des Röntgenstrahls, d_{hkl} der Abstand der Netzebenen, hkl die Millerschen Indizes und n die Ordnung der Reflexe ist. Der Streuwinkel ist Θ und bedeutet einen Winkel, der bei den Gitterpunkten zwischen der Gitterfläche und der reflektierten Strahl (z.B. a und b, Abb. 14) messbar ist. Die Strahlen a und b werden durch Interferenz verstärkt, wenn der Gangunterschied zwischen beiden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ϕ ist. Die Bestimmung der Gitterkonstanten a_{Gitter} ist mit der Indizierung der beobachteten d_{hkl} möglich (8). Die Gleichung (8) ist für solche Strukturen anwendbar, die aus Mesogenen mit eindimensionaler Positionsfernordnung aufgebaut sind (aus lamellaren oder smektischen Phasen, Abbildung 14).

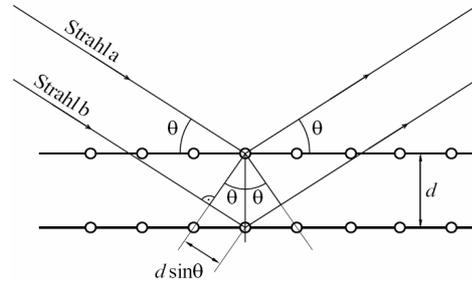


Abbildung 14: Zur Herleitung der Braggschen Gleichung.

$$a_{\text{Gitter}} = d_{001} \cdot 1, \quad (8)$$

wobei a_{Gitter} einen Abstand solcher Flächen bedeutet, die sich im gleichen Abstand befinden.

Eine orientierte Mesophase verursacht einen sogenannten Beugungskegel bei Untersuchung mit monochromatischer Röntgenstrahlung am Detektor. Dies führt zu einer scheinwinkeligen Intensitätsverteilung des Beugungsreflexes, aus deren Form der Ordnungsgrad der Domänen $\langle P_{2n}(\cos \varphi) \rangle$ mit einem geeigneten Modell bestimmbar ist (9):

$$\langle P_{2n}(\cos \varphi) \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(s, \varphi) P_{2n}(\cos \varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(s, \varphi) \sin \varphi d\varphi}, \quad (9)$$

Dabei ist $I(s, \varphi)$ die vom Streuvektor s und dem Scheitwinkel φ abhängige Intensität. Abbildung 15 zeigt eine Aufnahme einer typischen nematischen (links) und einer typischen isotropen Mesogeneanordnung des Netzwerks [9].

Die Röntgenstreuungsanalyse kann sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Aussage über die Ausrichtung einer Mesophase geben. Diese Analyse kann genauso für die Untersuchung der Orientierungsänderung im passiven System oder für die Beurteilung des aktiven Schaltverhaltens einer aktuatorischen Bewegung des flüssigkristallinen Netzwerks nützlich sein.

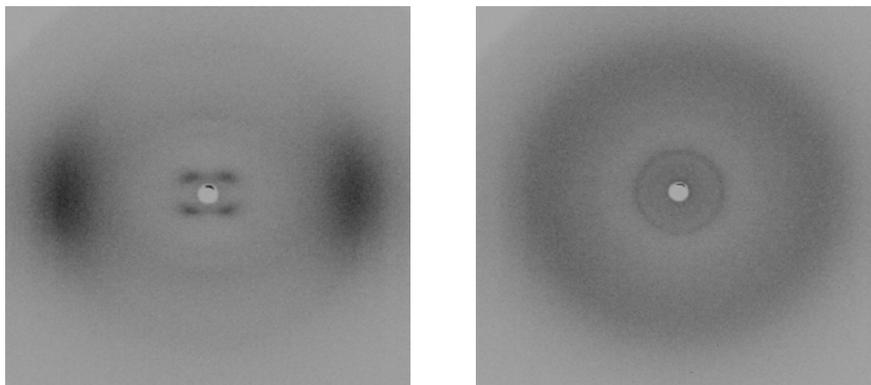


Abbildung 15: Röntgendiffraktionsbild eines LCE-s im nematischen (links) und im isotropen (rechts) Zustand [9].

Beobachten von flüssigkristallinen Elastomeren mit dem Polarisationsmikroskop

Die Ausrichtung einer Mesophase kann nicht nur mit einer Röntgenanalyse sondern schneller und einfacher mit einem Polarisationsmikroskop erkannt werden. Flüssigkristalle sind aufgrund der Anisotropie ihrer optischen Eigenschaften doppelbrechend. Diese spezielle Eigenschaft ermöglicht es, optische Erscheinungsbilder, interessante Texturen bei flüssigkristallinen Dünnschichtpräparaten unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachten. Die Phasenumwandlung zwischen den kristallinen und flüssigen Phasen verursacht oft eine Veränderung des Erscheinungsbildes der Textur. Die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen ist mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie eine der schnellsten Methoden. Der schematische Aufbau eines Versuches mit dem Polarisationsmikroskop ist in der Abbildung 16 zu sehen. Wenn sich Kristalle oder flüssigkristalline Verbindungen auf dem Heiztisch befinden, wird das polarisierte Licht um einen gewissen Grad gedreht. Man erkennt typische Strukturen der Mesophasen. Die Polarisationsmikroskopie ist die schnellste Methode, um die Güte einer Ausrichtung zu erkennen.

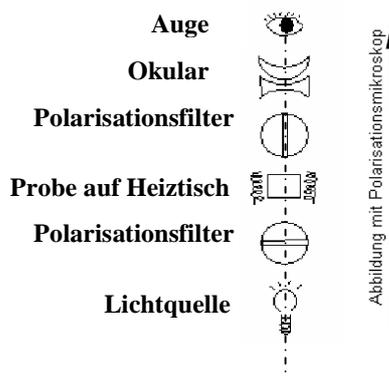


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Polarisationsmikroskopaufbaus für die Untersuchung von LCE-s und deren Übergänge.

1.5 Synthese der verwendeten flüssigkristallinen Phase

Die LCPs/LCEs sind komplexe Systeme. Eine Vielzahl einzigartiger Kombinationen und Verbindungen von kristallinen und flüssigen Phasen ist inzwischen bekannt. Trotz dieser Vielzahl und Komplexität der Mesophasen sind einige Typen einfacher und stabiler herstellbar und in dieser Hinsicht auch besser geeignet für die ersten technischen Anwendungen. Wie schon erwähnt wurde (Kapitel 1.1.1), können die Mesogene grundsätzlich hauptkettenartig oder seitenkettenartig im Netzwerk gebunden sein. Beide Verbindungsarten lassen sich mit dem Baukastenprinzip darstellen. Da bei Seitenkettenpolymeren die Backbone und Mesogene unabhängig voneinander herstellbar sind, ist die Synthese dieser Mesophasen einfacher beherrschbar [5]. Die Polymerisation des Polymerrückgrates kann beliebig vor oder nach der Anbindung der Mesogene erfolgen.

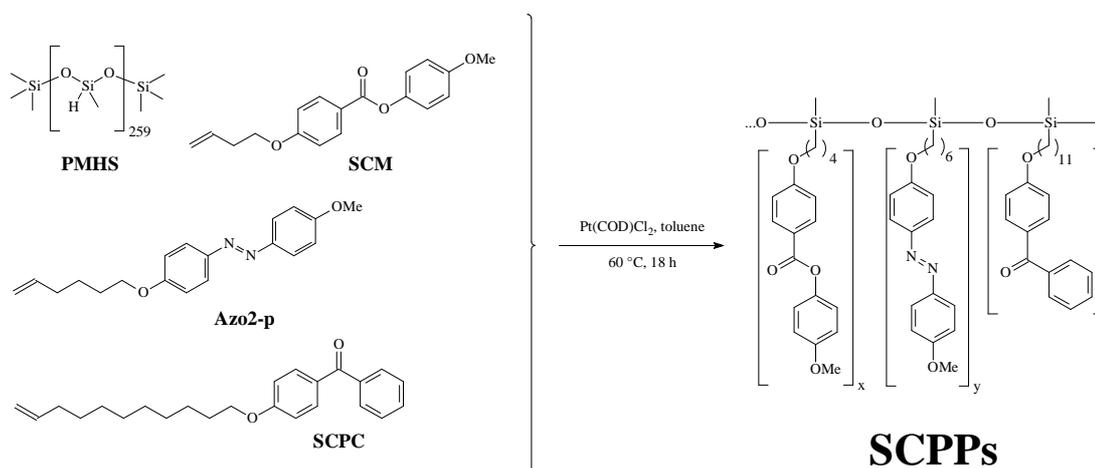


Abbildung 17: Synthese von Seitenketten LCP (nach Antoni Sanchez Ferrer, Universität Freiburg): links: die Ausgangsmaterialien: Polymethylhydrosiloxan (PMHS, DP=259), 4-Methoxyphenyl 4-(but-3-en-1-yloxy)Benzoat (SCM), (*E*)-4-(hex-5-en-1-yloxy)-4'-Bethoxyazobenzen (Azo2-p), 4-(undec-10-en-1-yloxy)Benzophenon (SCPC) rechts: das Produkt des mit Licht vernetzbaren Seitenkettenpolymers (side-chain liquid-crystalline photo-crosslinkable polymers (SCPP)) nach der chemische Reaktion bei 60°C mit der Zugabe von Toluol und Cyclooctadienplatinum-(II)-Chlorid in Dichlormethan (1%) nach 18 Stunden.

Das Synthesekonzept zur Herstellung des verwendeten flüssigkristallinen Seitenkettenelastomers ist in Abbildung 17 angezeigt. Das verwendete LCE ist ein Seitenkettenpolymer auf Polysiloxan-Basis. Die Mesogene werden durch Platinkatalyse an das Polymerrückgrat gebunden. In der Abbildung ist das mit UV-Licht vernetzbare und thermisch aktivierbare Seitenkettenpolymer (SCPPs) dargestellt. Das PMHS-Gerüst (Backbone) wird mit einem bestimmten Polymerisationsgrad (DP=259) verwendet. Der Syntheseprozess wird in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- Mischung der einzelnen Komponenten:
- 4-Methoxyphenyl 4-(but-3-en-1-yloxy)Benzoat (SCM)

- (*E*)-4-(hex-5-en-1-yloxy)-4'-Methoxyazobenzen (Azo2-p)
- im Fall einer Azo-Verbindung -, 4-(undec-10-en-1-yloxy)Benzophenon (SCPC) und Polymethylhydrosiloxan (Tabelle 18)
- zur Mischung wird der Katalysator gegeben: Toluol und Cyclooctadien-platin(II)-Chlorid
- Aufheizen der Mischung (auf 60-70 °C für einige Stunden)
- Überwachung des Fortschritts der Reaktion mit dem Fourier-Transformation-Spektroskop (FTIR) (Abnahme der Si-H-Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von $n=2100\text{ cm}^{-1}$ beobachtet).
- Verdampfen des Lösungsmittels und Auflösen des viskosen Produkts in Tetrahydrofuran (THF).
- Polymer in Methanol absetzen.
- Schleudern der Mischung (bei 6000 1/min) bis zum vollständigen Lösungsmittelverdampfen und Gefriertrocknung des Polymers (bis zu einem Tag).

Die Orientierung des verwendeten Seitenketten-LCEs wurde durch uniaxiale mechanische Dehnung des Materials erzeugt. Die geeignete Wahl der Netzwirkbildner ermöglicht die Vernetzung während der Polymerisation. Die für die Elastomereigenschaften nötige Vernetzung des Materials wird unmittelbar vor der mechanische Dehnung gestartet und „friert“ dadurch die geordnete Molekülanordnung ein. Netzwirkbildner und Mesogene reagieren miteinander unter den gleichen Prozessbedingungen und ermöglichen dadurch einen parallelen Ablauf der Reaktion.

Solche durch mechanische Dehnung orientierten nematischen flüssigkristallinen Elastomere werden für die hybride Integration in der Mikrotechnik genutzt. Aus den rohen Elastomerfilmen ($0,3 \times 5 \times 20\text{ mm}^3$) werden für die Applikation Proben ausgeschnitten. Die verwendeten Seitenkettenelastomere sind nach der schwachen Vernetzung nicht mehr löslich und daher für die hybride Integration sehr gut geeignet.

	SCM			Azo2-p			SCPC			PMHS		m_{SCPP} (mg)	Yield (%)
	m (mg)	n (mmol)	x	m (mg)	n (mmol)	y	m (mg)	n (mmol)	z	m (mg)	n (mmol)		
SCPP-10	537	1.8	0.90	-	-	-	70	0.2	0.10	120	2	683	94
SCPPAzo2-10	507	1.7	0.85	31	0.1	0.05	70	0.2	0.10	120	2	692	95
SCPPazo2-5	537	1.8	0.90	31	0.1	0.05	35	0.1	0.05	120	2	687	95

Tabelle 18: Mengenverhältnisse zur Synthese der verwendeten flüssigkristallinen Seitenkettenpolymere auf PMHS-Basis.

1.5.1 Thermo-mechanische Messung des verwendeten flüssigkristallinen Elastomers

Die aktuatorischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Elastomers werden durch thermo-mechanische Messungen ermittelt. Die Probe wird dazu in einem Ofen horizontal aufgehängt und an einem Ende fixiert. Eine optische Reflexionsfläche wird am anderen Ende befestigt. Wenn die Temperatur in der Umgebung des Elastomerfilms erhöht wird, geht die Ordnung im Elastomerfilm verloren. Der Phasenübergang verursacht eine makroskopische Einschnürung des Elastomerfilms, die optisch mit einem Lasertriangulationsgerät mit Hilfe der Reflexionsfläche ermittelt werden kann (Abbildung 19). Die Reversibilität beruht auf der Elastizität des Netzwerkes, die bei der Rücktransformation den ursprünglichen Ausrichtungszustand wiederherstellt. Der

thermo-mechanische Umwandlungsprozess ist mit einer Hysterese belastet, die dem relativ langsamen Wärmetransportprozess des Systems (Messsystem&Elastomer) und dem langsamen Relaxationsanteil der Kontraktion des Films zu verdanken ist. Die Abbildung zeigt das Kontraktions-Temperatur-Diagramm (Abb. 19 links) und den dazu gehörenden zeitlichen Ablauf der Messung (Abb. 19 rechts) in Form eines Kontraktions-Zeit-Diagramms. Für die Messung wurden Streifen mit definierter Geometrie (310 μm x 4 mm x 20 mm) ausgeschnitten und gemessen. Die relative Dehnung (Kontraktion) des Streifens wird hier mit $\epsilon_{\text{rel}}=l/l_x \cdot 100\%$ definiert.

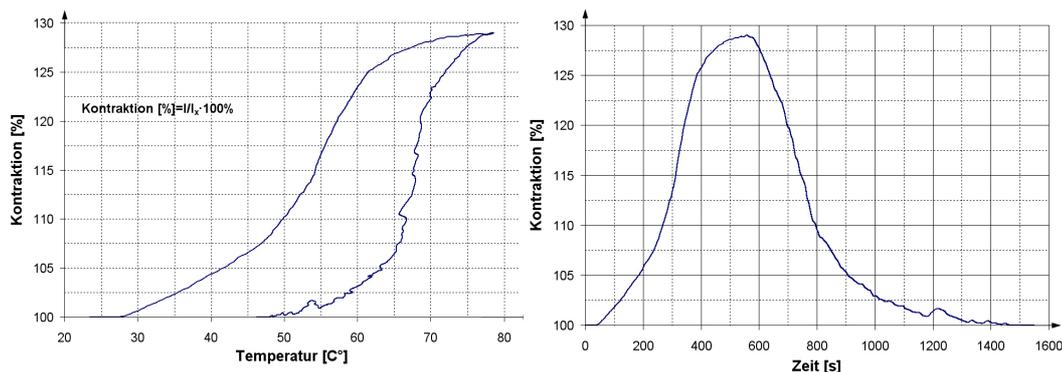


Abbildung 19: Kontraktions-Temperatur-Diagramm (links) und das Kontraktions-Zeitdiagramm (rechts) des verwendeten flüssigkristallinen Elastomers.

Flüssigkristalline Elastomere sind nicht nur Materialien für besondere Belastungen (für große Kontraktion und kleine Rückstellkraft). Diese speziellen funktionalisierten flüssigkristallinen Elastomere (FULCE) erzeugen Bewegungen, die neue technische Aktuatoren nach dem Prinzip des menschlichen Muskels ermöglichen. In den folgenden Kapiteln werden die ersten technischen Anwendungen und ihre technische Verwirklichung und mögliche Applikationen detailliert behandelt. Das Ziel der folgenden Arbeit ist es zu zeigen, dass diese neuartigen aktuatorischen Elastomere in mikromechanische Applikationen integriert werden können. Die Applikationssuche erfolgt auf dem Gebiet der Mikroaktuatorik unter Verwendung der klassischen Siliziumtechnik und beinhaltet die Untersuchung der Steuerungsmöglichkeiten des thermomechanischen Aktuators und des Elastomerverhaltens in mikromechanischen Systemen.

2. Makrotechnische Applikationen, Greifer/Manipulator-Struktur

Viele Mikroaktuatoren werden weltweit für verschiedene Applikationen der Biotechnologie, Biochemie und Mikrosensorik entwickelt. Bei der Montage mikrotechnischer oder mikrooptischer Bauteile oder bei der Manipulation für biologische Verwendung in zellulärer Ebene werden Mikrogreifer entwickelt.

Klassische Mikrogreifer nutzen das piezoelektrische [17], [73], elektrothermische (Wärmeausdehnung) [20] Prinzip oder das Prinzip des Formgedächtnisses [18], [19].

Ein **anderer Effekt** nutzt das elektrostatische Prinzip [23] bei einer Greiferapplikation, welche weiterhin auf die klassische Mikrotechnik zurückgreift. Die Applikationen können danach eingeordnet werden, ob sie ein Übersetzungsmechanismus während der Bewegung benötigen oder nicht. Die Nutzung von Getrieben vergrößert die Bewegung der Applikationen im Raum (Abb. 20).

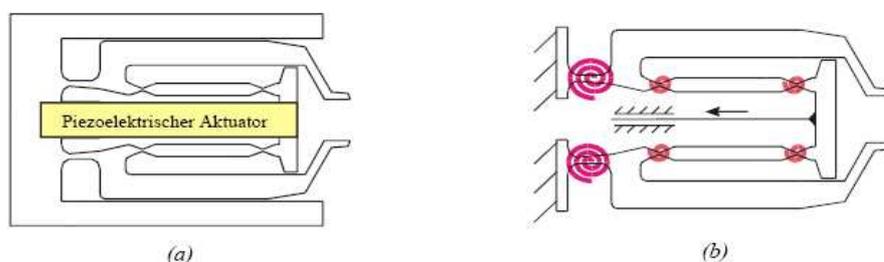


Abbildung 20: Arbeitsprinzip eines piezoelektrisch-angetriebenen Greifers [73]:
links: Entwurf des Mikrogreifers
rechts: Pseudo-Starrkörpermodell-Umwandlung der Greiferstruktur.

Bei **Polymeren** ermöglicht der elektrothermische Effekt den Bau innovativer Applikationen. Sie können auch aufgrund der Wärmeausdehnung von verschiedenen strukturellen Polymermaterialien wie SU-8 [21] oder Parylene C [22] arbeiten, wobei bei Parylene C die biologische Kompatibilität auch ein Argument für seine Verwendung ist. Interessante Verwendung bieten Applikation, die auch unter Wasser funktionieren. Die Bewegungen werden durch ionische Bewegung des Materialinneren hervorgerufen. Im Fall von Polyanilinen (PANI) werden die Bewegungen aufgrund elektrischer Felder oder reversibler elektrochemischer Oxidation und Reduktion erzeugt [25]. Pneumatisch angetriebene Polymere können ihre große Deformationsfähigkeit wegen ihres kleinen E-Moduls vorteilhaft nutzen [24].

Die **FULCE-Aktuatoren** sind fähig, bei kleiner mechanischer Spannung und großer Kontraktion verschiedene mechatronische Aufgaben zu erfüllen. FULCE wird oft als „künstlicher Muskel“ bezeichnet, was bereits auf die physikalischen Eigenschaften und Anwendungspotentiale des Materials hinweist. Experimentell konnten bereits Kontraktionen bis etwa 145% und eine maximale mechanische Aktuatorspannung von $\sigma_a \approx 41$ kPa nachgewiesen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen Strukturen mit mikrotechnischen Komponenten zu entwerfen, die die Bewegungsmöglichkeiten (Kraft und Deformation) des Aktuators maximal ausnutzen.

Im Fall der FULCE-Aktuatoren ist das Funktionsprinzip eines Greifers ein sinnvoller Weg, um die Kombination der FULCE-Aktuatoren und der Siliziumtechnologie zu

zeigen (Abb. 21). Eine Integrationsmöglichkeit und die Kompatibilitätsgrenze der beiden Materialien sollen erst mit dieser Applikation gezeigt werden. Es können sowohl die Fügetechnik als auch die Nachgiebigkeit eines geeigneten Gelenkkonzepts unter der aktuatorischen Bewegung bei einer geeigneten Greiferstruktur untersucht werden. Der Aktuator muss in die vorhandenen mikrotechnischen Prozesse so eingefügt werden, dass der Aktuator und die Mikrostruktur während der Prozesse erhalten bleiben.

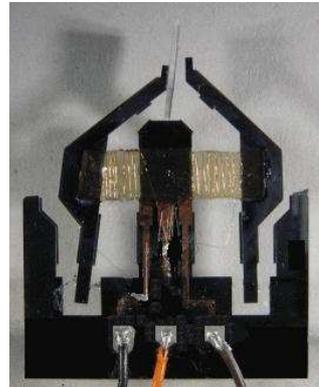


Abbildung 21: FULCE-Greifer, die Kombination aus flüssigkristallinem Elastomer und klassischer Siliziumtechnologie.

Vorversuche haben gezeigt, dass ein einseitig eingespanntes Biegeelement aus Silizium (Festkörper) nur bei relativ großen Geometrien effektiv (mit wenig Verlust gedehnt) mit FULCE-Aktuatoren deformiert

werden könnte. Strukturen aus elastischen Materialien, z. B. Silikonen, sind dagegen auf Grund der um Größenordnungen kleineren Biegefestigkeit gut deformierbar. F. Qiao [27], [28] hat gezeigt, dass ein Greifersystem aus Glasstrukturen mit Piezoantrieb und mit zusätzlichem Umsetzungsmechanismus herstellbar ist. Die klassischen Biegeelemente (einseitig eingespannte Biegeelemente) können durch Silikone ersetzt werden.

Die Steuerung mit FULCE-Aktuatoren hat gegenüber dem Piezoantrieb (Abb. 20) den Vorteil, dass die Bewegung in beliebige Positionen gesteuert werden kann und das Prinzip als Manipulator zu nutzen ist. Es benötigt auch keine komplizierte mechanische Übersetzung, um die Bewegung zu vergrößern. Eine Armstruktur mit geeigneten, an den Aktuator angepassten elastischen Eigenschaften (Abb. 21) erfüllt diese Anforderung.

Der thermomechanische Aktuator soll thermisch angetrieben werden, denn es soll Wärme mit einer geeigneten Methode zum Aktuator zugeführt werden.

2.1 Verwendete Technologien, Metall-Aufdampfen, Trockenchemisches Oxid-Ätzen, Trockenchemisches Si-Ätzen und Laserschneiden von Silizium

Trockenchemisches Si-Ätzen in einer Inductively-Coupled-Plasma-Anlage (ICP)

Zur Erzeugung senkrechter Seitenwände in Silizium wird Silizium trockenchemisch geätzt. Das Ätzen erfolgt in einem Parallelplattenreaktor-System. Die schematische Anordnung ist in der Abb. 22 dargestellt [26]. Der ASE-Prozess (ASETM, Advanced Silicon Etching) ist ein Plasmaätzverfahren, bei dem das Gas seitliche Unterätzungen durch eine geeignete Kombination aus Ätzen und Passivierung ermöglicht. Die beiden Prozesse werden zeitlich nacheinander durchgeführt. Zuerst wird durch Plasmapolymersation eines geeigneten Precursorgases (z.B. C₄F₈) eine Passivierungsschicht nCF₂ erzeugt. Die Struktur wird nach dem Umschalten von Passivierung auf das Ätzen am horizontalen Boden angegriffen. Der Ätzprozess erfolgt

mit einem Gas wie z. B. SF_6 und löst zuerst die Passivierung am Boden und danach das Silizium auf. Es sind verschiedene Einstellungen des Ätzens mit ICP möglich. Diese werden durch die Ätz- und Depositionszeiten, die Gasflüsse, den Prozessgasdruck und die HF-Leistung usw. entsprechend den Anforderungen der Strukturen optimiert. (Die Maskierung kann mit Photoresist oder SiO_2 -Schichten erfolgen.) Das Ätzen des Siliziums ist hier unabhängig von der Kristallorientierung. Eine Maskierung des Siliziums mit SiO_2 ermöglicht das Ätzen tieferer Strukturen durch eine Maskierung mit Photoresist.

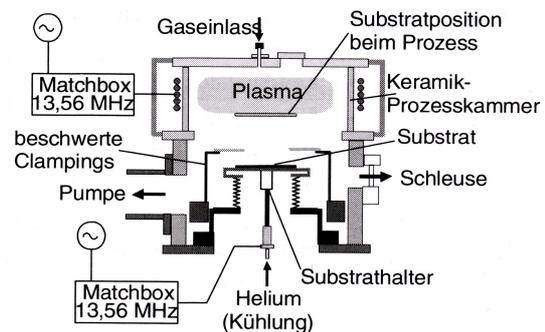


Abbildung 22: Ätzkammeranordnung bei trockenchemischen Si-Ätzprozessen in einer ICP-Anlage [26].

Trockenchemisches SiO_2 -Ätzen

Die Öffnung der Maskierungsschicht (SiO_2) für Tiefätzprozesse kann mit einem geeigneten Prozess in einer RIE-Anlage (Reactive Ion Etching) erfolgen. Der schematische Aufbau einer RIE-Anlage ist in Abb. 23 zu sehen. Die Reaktorwände sind die Anode, die Substrate liegen auf der Kathode. Der wesentliche Unterschied zwischen RIE- und ICP-Anlagen ist, dass bei ICP-Anlagen bei hohen Plasmadichten eine unabhängige Regelung der HF-Leistung und des Biaspotentials möglich ist [26].

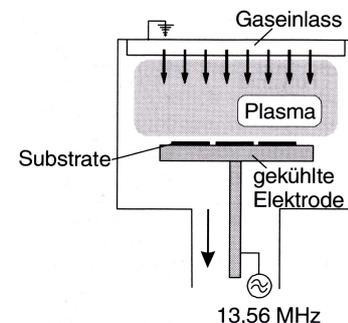


Abbildung 23: Ätzkammeranordnung bei trockenchemischem SiO_2 -Ätzen in einer RIE-Anlage [26].

Das PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition), Metallisierung

Das PVD-Verfahren ermöglicht den Aufbau dünner Schichten aus Atomen, Molekülen oder Clustern auf einer Oberfläche. Das Schichtmaterial wird in der Anlage thermisch verdampft ($500\text{-}3000^\circ\text{C}$) und die dünne Schicht wird durch die Kondensation dieses Dampfes auf der Substratoberfläche erzeugt [26]. Das Aufdampfen mit dem PVD-Verfahren dient im Fall der hier beschriebenen Mikrotechnologie im Zusammenhang mit der hybriden Integration von FULCE-Aktuatoren dazu, Leitfähigkeit auf einer SiO_2 Oberfläche als Heizmäander bzw. um elektrische Kontakte an denselben Oberflächen zu verwirklichen.

Laserschneiden in der Mikrotechnik

Die Laserstrahlung ist in der letzten Zeit ein wichtiges Werkzeug der Mikrostrukturierung und Mikroverbindungstechnik geworden.

Wenn ein Laserstrahl auf die Oberfläche eines Materials gerichtet wird, wird der Strahl auf der Oberfläche absorbiert. Die Art und das Ausmaß der Absorption hängen von der Oberflächenbeschaffenheit und vom Brechzahlssprung im Material ab. Die Strahlung kann in den verschiedensten Materialien unterschiedliche Rotation und Schwingungszustände in der Grenzschicht verursachen. Die umgewandelte Energiemenge kann zum Aufheizen des Elektronengases oder etwa zum Aufbrechen von chemischen Bindungen führen. Die Materialeigenschaften (wie z.B. der Absorptionskoeffizient oder die Wärmeleitfähigkeit), die absorbierte Energiemenge und der Zeitraum der Bestrahlung bestimmen, welche Prozesse im Material ablaufen [26]. Die geeignete Wahl des Laserparameters (z. B. Wahl der Wellenlänge und der Strahl- bzw. Fokusgeometrie, Intensität, Pulsenergie, Pulswiederholungsrate, Geschwindigkeit der Relativbewegung von Werkstück zu Strahl) ermöglicht die Einstellung des Prozesses und führt zum Erhitzen, Schmelzen oder Verdampfen des Materials. Bei der Mikrostrukturierung werden insbesondere Nd: YAG- und Excimer-Laser verwendet [26]. Im Fall der Integration eines FULCE-Aktuators in mikrotechnischen Prozessen wurde Silizium und der FULCE-Aktuator ebenso mit Laser geschnitten. Die dazu verwendeten Parameter werden bei der Beschreibung der einzelnen Fälle näher behandelt.

2.2 Technologie der Greiferstruktur: Aufbau und Technologieablauf

Bei der Herstellung der Greiferstruktur folgen einander zwei Prozessreihen (Abb. 24). Zuerst wird die Si-Grundstruktur durch klassische Si-Mikrostrukturierungsprozesse (die FULCE- und Gelenk-Verankerungsstellen) gestaltet. In der zweiten Prozessreihe werden sowohl die Silikongelenke und der FULCE-Aktuator auf die Verankerungsstellen hybrid aufgebracht als auch die Gold-Heizdrähte auf den Aktuator gewunden.

Bei dieser Konstruktion sind die aktuatorischen Effekte stark genug, um die starren Si-Arme zu bewegen und damit eine auch makroskopisch sichtbare Bewegung zu erzeugen. Die Rückstellkräfte müssen aber so gut wie möglich mit Silikon-Gelenken minimiert

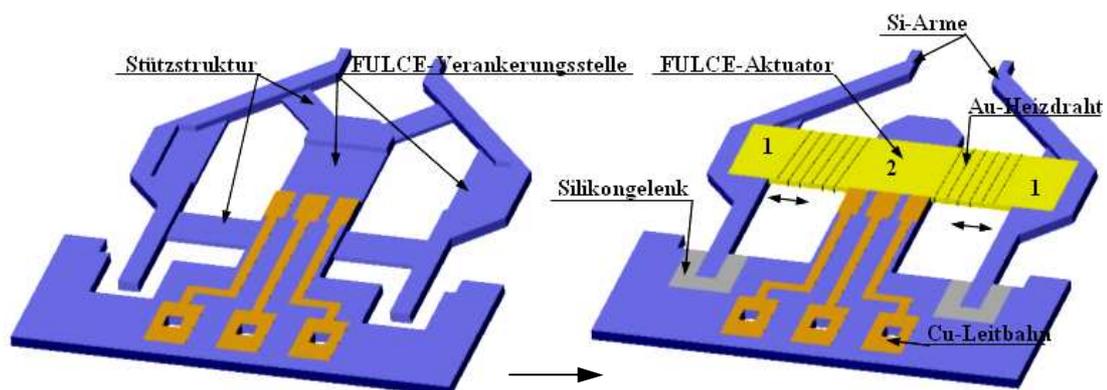


Abbildung 24: Festkörpermodell der Greiferstruktur vor (links) und nach dem Aufbringen des elastischen Aktuators und der Gelenke (rechts):

Die Arme sind mit den FULCE-Aktuatoren und mit den elastischen Silikongelenken an der Si-Grundstruktur befestigt. Die Wärme wird durch Widerstandsheizung zum thermo-mechanischen Aktuator geführt.

werden. Wenn Wärme durch Widerstandsheizung über die gewundenen Au-Heizdrähte zum Aktuator zugeführt wird, verkürzt sich der Aktuator, und der Arm bewegt sich. Die Bewegung der Arme kann auch separat erfolgen, wie in Abb. 21. zu sehen ist.

Die Mikrogreiferstruktur mit einem FULCE-Aktuator kann wegen der einfacheren Gestaltung der Verankerungsstelle durch Ätzen unterschiedlich tiefes Silizium fertigen. Der Prototyp ist mit einer Si-Waferdicke von $d_w=525 \mu\text{m}$ gestartet. Die Technologieschritte der Greiferstruktur werden in Abbildung 25 schematisch dargestellt und im Folgenden beschrieben:

Abb. 25 a:

- Nasschemische Oxidierung des Si-Wafers $d_{\text{Ox}}=1,6 \mu\text{m}$
- Strukturierung des Photolacks auf der Oberfläche (Vorbereiten der Metallisierung auf der Vorderseite).

Abb. 25 b:

- Aufdampfen von Chrom ($d_{\text{Chrom}}=20 \text{ nm}$) und Kupfer ($d_{\text{Kupfer}}=400 \text{ nm}$) für Leitbahnen und Kontaktierungsstellen auf der Vorderseite (PVD-Verfahren).

Abb. 25 c:

- Strippen des Photolacks und Strukturierung mit einer neuen Folienmaske für die Vorbereitung der Strukturierung der Arme, Gelenke und Verankerungsstellen für den Aktuator
- trockenchemische Ätzprozesse (RIE \rightarrow Oxid-Ätzen, ICP \rightarrow Si-Ätzen) auf der Vorderseite \rightarrow Strukturen werden auf der Oberfläche in die Tiefe ($d_{\text{Si}}=300 \mu\text{m}$) geätzt.

Abb. 25 d:

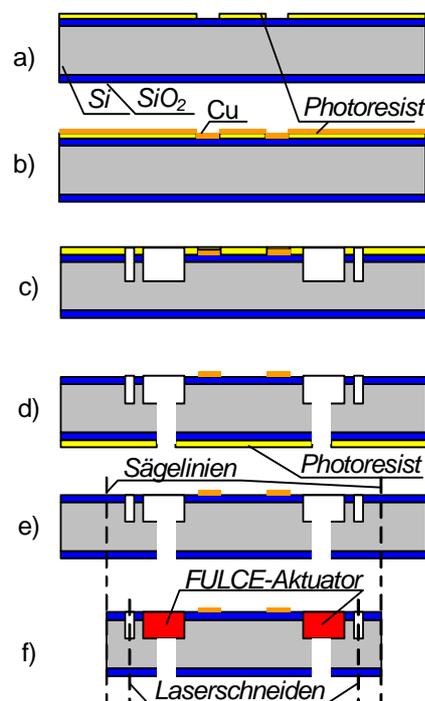
- Resist-Strippen auf der Vorderseite
- Lithographie, RIE \rightarrow Oxid-Ätzen, ICP \rightarrow Si-Ätzen auf der Rückseite \rightarrow teilweise Freiätzen der Strukturen

Abb. 25 e:

- Photolack entfernen
- Aussägen der Strukturen

Abb. 25 f:

- Aufbringen des Aktuatorfilms auf die vorbereitete Verankerungsstelle (hybrid)
- Laserschneiden der Stützstrukturen (Freischneiden der Arme des Greifers)



Die Platzierung des Aktuatorfilms kann auf zwei Arten erfolgen: Zum Einen kann

Abbildung 25: Schematische Darstellung der Technologieschritte der Greiferstruktur.

die Siliziumoberfläche als auch der Aktuatorfilm mit Hilfe von Sauerstoffplasma aktiviert werden, was zu einer besseren Haftung zwischen den beiden Oberflächen führt [5]. Zum Anderen kann der Aktuatorfilm direkt in Silikon eingebettet werden. Frühere Experimente haben bewiesen, dass für eine elektrothermische Erregung des Aktuators die Möglichkeit besteht, eine durch Rußpartikel elektrisch leitfähige FULCE-Vorpolymer-Lösung auf die Oberfläche aufzubringen (50-80µm dick) [35]. Der Greifer in Abb. 26 nutzt eine andere Methode, um die Umgebung des Filmes zu erwärmen: Es werden 8-10 Windungen Golddraht mit einer Dicke von 25µm um den Film gewickelt. Die leitfähige Polymerschicht hat den Nachteil gegenüber dem gewickelten Golddraht, dass sie wegen des direkten Kontaktes mit einer passiven Schicht an der Oberfläche einen 8-10%-igen zusätzlichen Bewegungsverlust verursacht. Sie ist teuer und ermöglicht geometrische Längen bis ~10 mm.

Für die Herstellung der Gelenkarme werden die Gelenke mit Silikon (Sylgard 184) aufgefüllt. Da der FULCE-Aktuator keiner großen Wärmezufuhr in diesem Zustand ausgesetzt werden darf, wird das Silikon bei Raumtemperatur vernetzt (Topfzeit bei Raumtemperatur $t_{\text{Topf}} \approx 3-4$ Tage).

Die Greiferstruktur ist jetzt sowohl mit vernetzten elastischen Elementen als auch mit Siliziumhaltern an die feste Grundstruktur gebunden (Abb. 25 f). Die Armstrukturen werden mit einem Laser freigeschnitten, wodurch auch die bei dem trockenchemischen Ätzprozess bewusst erhaltenen dünnen Stützenstrukturen entfernt werden. Nach dem Ausschneiden sind die Arme ausschließlich mit elastischen Elementen mit der Siliziumgrundstruktur verbunden. Das Ausschneiden mittels Laser hat den Vorteil, dass die elastischen Strukturen keine mechanische Belastung während des Freischneidens erleiden. Der Wärmeeinfluss während des Freischneidens wird durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Siliziums gering gehalten, so dass dadurch die Aktuatorfilme nicht beschädigt werden. Das Laserschneiden erfolgt mit einem YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm. Das Silizium wird schichtweise $d_{\text{Laser}} = 1..50$ µm abgetragen.

Um den Aktuator vor hohen Löttemperaturen (300-400 °C) zu schützen, wird Silberleitkleber (Typ: Electrolube Silver Conductive Paint, Herst: Electrolube Limited) für die Befestigung des Heizdrahtes und die Kontaktierung der äußeren elektrischen Leistung genutzt.

Die in Abb. 26 zu sehende Greiferstruktur verfügt über eine Armlänge von $l_{\text{Arm}} = 20$ mm und ein Rahmenmaß von $A_{\text{Rahmen}} = 22 \times 25$ mm².

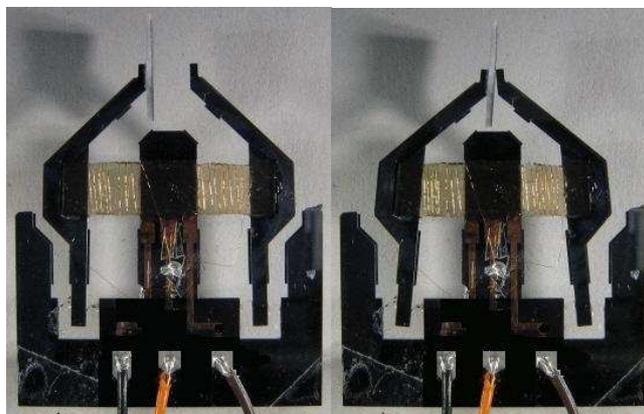


Abbildung 26: Aufnahme der Greiferstruktur während des Schaltvorganges bei Erregung beider Arme:

links: im nicht erregten Zustand

rechts: im erregten Zustand.

2.3 Auswertung der Ergebnisse, charakteristische Greifer-Diagramme

Zur Charakterisierung der Greifer wird das nächste in der Abbildung 27 dargestellte Messprinzip verwendet.

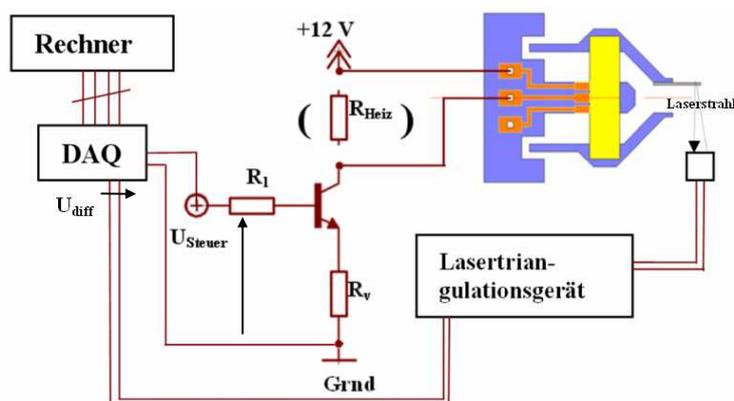


Abbildung 27: Messprinzip zur Charakterisierung der Greiferstruktur.

Die Struktur ist durch eine DAQ-Karte (Data Aquisition Card) (Labjack U 12) und eine Steuerelektronik (NPN-Transistorschaltung) mit der Greiferstruktur und mit dem Rechner verbunden. Die Bewegung der Struktur wird durch ein Lasertriangulationsgerät (Herst.: μ -Epsilon, Typ: optoNCDT 1401-10) gemessen. Dazu ist eine Reflexionsfläche am Ende der Arme befestigt (Abb. 26-27). Mit Änderung der Steuerspannung ändert sich die Temperatur am Widerstand um dementsprechend (10). Dadurch wird eine mechanische Spannung induziert und so letztendlich auch eine Bewegung der Arme verursacht (Abb. 26 links \rightarrow rechts). Die Positionsänderung der Arme wird in Analogspannung umgesetzt, und sie wird mit Hilfe der DAQ-Karte mit dem Rechner bezüglich der Heizleistung erfasst.

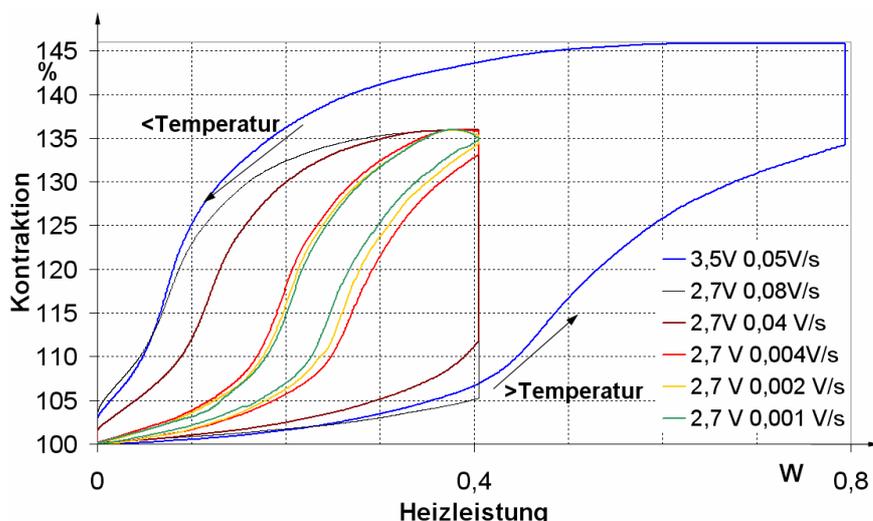


Abbildung 28: Lineare Erregungskurven des Greifers mit unterschiedlichen Erregungsgeschwindigkeiten.

Die so erhaltene charakteristische Kurve der Mikrogreifer ist in Abb. 28 zu sehen. Die Kontraktionen in Abhängigkeit von der angelegten Heizleistung für den Zyklus Anregen, Halten, Entspannen für unterschiedliche lineare Spannungs-Anstiegsgeschwindigkeiten wurden aufgenommen und dargestellt. Die elektrische Leistung P_{Heiz} ist mit Hilfe der Steuerelektronik durch den Widerstand $R_{\text{Heiz}}=5,7 \Omega$ in Wärme umgewandelt:

$$P_{\text{Heiz}} = R_{\text{Heiz}} \cdot I^2 = R_{\text{Heiz}} \cdot \left(\frac{U_{\text{Steuer}} - 0,7V}{R_v} \right)^2, \quad (10)$$

wobei der Strom I durch den Widerstand R_v in der Transistorschaltung fixiert ist. Es ist eine Leistung von $P_{\text{Heiz}}=0,8 \text{ W}$ für die maximale Einschnürung des Aktuators nötig.

Die Untersuchungen zeigen einen linearen Verlauf der Gelenkcharakteristik. Die in der Abbildung 29 zu sehende Kurve wurde ohne den FULCE-Aktuator gemessen. Die Grundstruktur wird mit kleinem Weg in der Einspannung verstellt, inzwischen wird das Ende des Arms an die Spitze eines Kraftsensors gedrückt (Illustration in Abb. 29). Die blaue Punktreihe zeigt die Rückstellkraftcharakteristik, welche am Ende des Armes gemessen wurde. Um die rote Punktreihe zu erhalten, wird die gemessene Kurve an der Wirkungslinie des Aktuators umgerechnet ($M_{\text{Mess}}=M_{\text{Akt}}$: die Drehmomente sind gleich in beiden Punkten).

Die Arme erreichen ihre maximale Auslenkung mit dem FULCE-Aktuator bei der maximalen Aktuatorortemperatur $T_{\text{max}}=80^\circ\text{C}$. Die durch das Gelenk verursachte maximale Rückstellkraft beträgt bei der maximalen Auslenkung ($s=2,25 \text{ mm}$, entspricht einer Kontraktion des Aktuators: $\epsilon_{\text{rel}} \approx 145\%$) nach der Messung am Ende des Armes $F_{\text{Gelenkrückstellkraft_max}} \approx 26 \text{ mN}$.

Die Aktuatorspannung beträgt maximal $\sigma_a \approx 41 \text{ kPa}$ (gemäß Fachliteratur) bei $T_{\text{max}}=80^\circ\text{C}$ und es gehört dazu einen Querschnitt von $A=1,1 \text{ mm}^2$.

Das Verhältnis aus dem Aktuator und aus der Gelenkrückstellkraft sieht daher an der Wirkungslinie des Aktuators

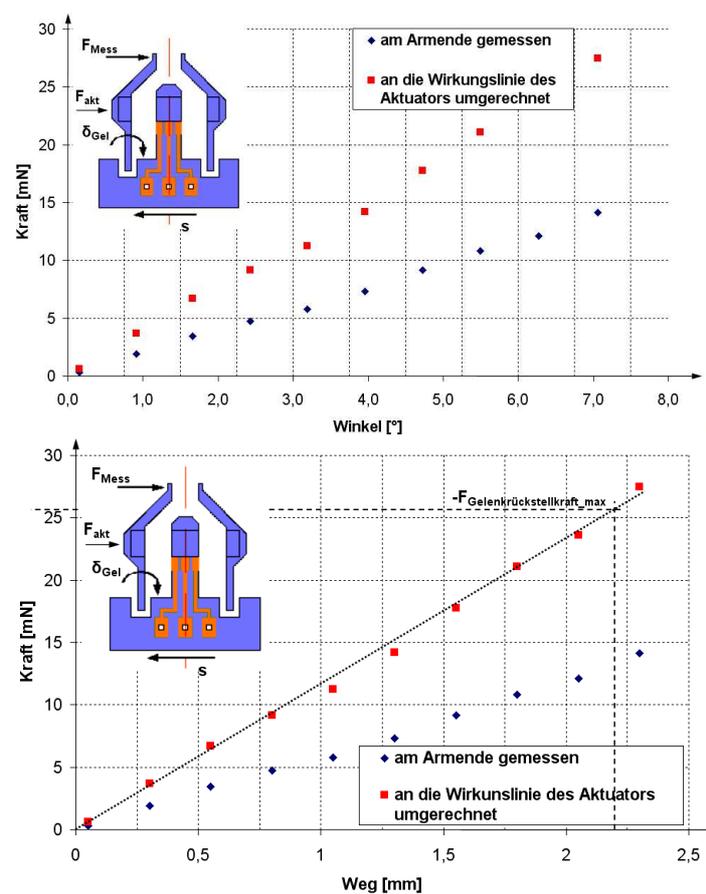


Abbildung 29: Gelenkcharakteristik der Greiferstruktur: Die gemessene Rückstellkraft im Gelenk in Abhängigkeit des Winkels (oben) und in Abhängigkeit der Weg (unten) ausgedrückt.

bei der maximalen Auslenkung des Armes folgendermaßen aus:

$$F_{\text{Aktuator_max}} \approx 45 \text{ mN} > -F_{\text{Gelenkrückstellkraft_max}} \approx 26 \text{ mN},$$

wobei $F_{\text{Aktuator_max}}$ die Kraft ist, welche aus der maximalen Aktuatorspannung und aus dem verwendeten Querschnitt des Aktuators berechnet werden kann ($F_{\text{Aktuator_max}} = \sigma_a \cdot A$). Das oben erwähnte Kraftverhältnis ist für diese Konstruktion spezifisch. Die Änderung der Konstruktion (z. B. durch die Änderung der Silikonmenge im Gelenk, eine andere Gestaltung des Gelenks, längere Arme oder einen anderen Aktuatorquerschnitt usw.) kann den Arbeitspunkt der Greiferstruktur verschieben.

Die Tests haben gezeigt, dass bei der Verwendung von elastischen, passiven Elementen die Möglichkeit besteht, flüssigkristalline Elastomere in mikrotechnischen Komponenten zu benutzen, definierte Positionen anzusteuern und diese längere Zeit zu halten. Die letzte Aussage ermöglicht die Verwendung des Prinzips als Manipulator. Während der Messungen konnten keine Kriecheffekte (Kriecheffekte unter dem Messbereich) in dem Elastomer nachgewiesen werden, die Widerkehrgenauigkeit der Anfangs- und Endposition waren hoch.

Die in Abb. 28 dargestellten Kurven sind mit kontinuierlicher, linearer Spannungserhöhung entstanden (unterschiedliche Erregungsgeschwindigkeit), daher ist die Zeitdauer einzelner Messungen unterschiedlich. Um die Dynamik des Systems und so die Einstellzeiten zu untersuchen, wird vor den Einstellspannungen ein Spannungsimpuls (erhöhte Erregerspannung) geschaltet (Abb. 30). Es konnten Schaltfrequenzen bis $f=0,15 \text{ Hz}$ erreicht werden. Die Einstellzeiten innerhalb der $\pm 5\%$ Grenze der Endposition beträgt $t_{\text{Einstell}} \approx 50 \text{ s}$.

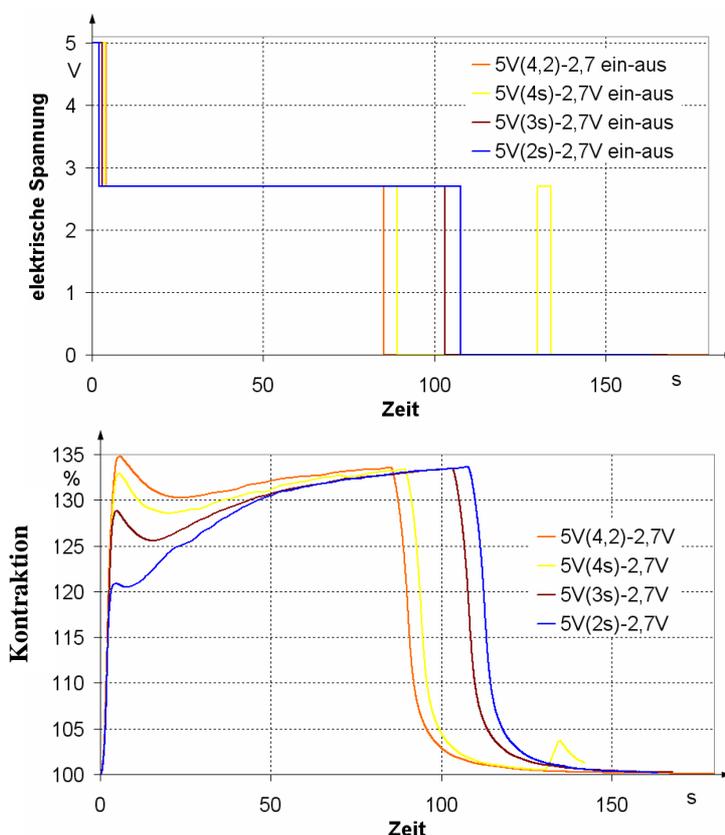


Abbildung 30: Einstelltest der Greiferstruktur in eine bestimmte Position. Zuerst ein Spannungsimpuls, nach gewisser Zeit Rückschalten auf „Einstellspannung“.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass es (mit einem akzeptablen Verlust) möglich ist, die Si-Armstrukturen des Greifers mit Hilfe von FULCE-Aktuatoren zu positionieren und diese Positionen problemlos längere Zeit zu halten. Um den Bewegungsverlust des Systems zu minimieren, wurden elastische Silikongelenke bei diesem Entwurf verwendet.

Derartige Aktuatoren sind prädestiniert für langsame, feinfühligere Stell- und Greifbewegungen. Die oben behandelte Applikation kann z. B. bei der Mikromontage von optischen Bauelementen, SMD-Bauteilen, oder bei der Einstellung solcher Elemente durch Schalten oder Bewegen optischer Fasern in beliebigen Positionen genutzt werden. Die große Kontraktionsfähigkeit von FULCE-Materialien im Vergleich zu den klassisch genutzten piezoelektrischen Materialien stellt einen großen Vorteil von FULCE-Aktuatoren dar. Der Poly(dimethylsiloxan)-ähnliche Molekulaufbau von FULCE-Materialien ermöglicht eine Kombination mit anderen PDMS-Materialien. FULCE ist wie PDMS auch wärmebeständig und gegen die meisten Säuren und Basen widerstandsfähig, so dass auch ein Einsatz unter aggressiven Umgebungsbedingungen möglich ist.

Die oben genannte Struktur ist mit einer Widerstandsheizung erregt. In Kapitel 3.8 sind neue Methoden beschrieben, die sowohl die Befestigung der Elastomeraktuatoren als auch das Erregen des Aktuatorfilmes oder eine präzise Messung der Dehnungen ermöglichen, und so Weiterentwicklungsmöglichkeiten des hier beschriebenen Bewegungsprinzips bieten.

3. Mikrotechnische Applikationen, steuerbare Membrane aus PDMS

3.1 Mikrotechnische Verarbeitungen von elastischen Materialien

An der Greiferstruktur wurde gezeigt, dass FULCE-Elastomere effektiv mit PDMS-Materialien zusammen arbeiten können. Grund dafür ist das in der gleichen Größenordnung liegende Elastizitätsmodul. Im Fall der Greiferstruktur wurde dennoch für effektive Arbeit eine mechanische Armstruktur (mechanische Umsetzung) benötigt, die das Silikongelenk in Drehrichtung durch eine vergrößerte Armlänge belastet.

Bei der Materialbeschreibung (in Kapitel 1.1.1) wurde auf die gemeinsame Herkunft der beiden Materialien FULCE und PDMS hingewiesen. Zunächst wird das Silikon im geeigneten Siliziumwerkzeug mikrotechnisch so abgeformt, dass das Silikon der Kontraktion des Aktuators in der Richtung ihres Direktors ohne die Umsetzung einer Siliziumstruktur folgen kann (Faltenstruktur). In der Literatur findet man grundsätzlich verschiedene Hinweise darüber, wie das Silikon (PDMS) mikrotechnisch abgeformt werden kann.

Die einfachste Nutzung des Silikons in der Mikrotechnik ist die Nutzung als elastische **Membrane**. Dazu wird zuerst das Silikon auf eine rotierende Grundscheibe aufgebracht (spin coat-Methode) [36], [37]. Das Silikon wird nach Vernetzung dann ein- oder beidseitig freigeätzt. Die Dicke kann hauptsächlich mit Änderung der Drehzahl der rotierenden Si-Wafer eingestellt werden.

Eine andere Methode für die Silikonverarbeitung bietet die so genannte **Softlithographie** [38], [39], [40], [53]. Dünne Kanäle können in beliebiger Anordnung mit Hilfe dieser Technik in mehreren Ebenen (Quasi-3D-Strukturen) gestaltet werden. Photolack (Dickresist oder z.B. SU-8) kann auf der mit der „spin coat“-Methode aufgetragenen Silikonschicht strukturieren. Mit erneutem Aufbringen und Vernetzen neuer Silikonschichten werden geschlossene Kanäle im Silikon erzeugt. Der Photolack kann danach mit geeigneten Lösungsmitteln aus den Kanälen entfernt werden.

Die hier verwendete nächstliegende Methode ist die **Abformung mit Abdruck** (replica molding, gehört auch zur Softlithographietechnik) [38], [41]. Eine Negativform der Konstruktion wird z.B. entweder aus Silizium, Glas oder Polymeren (z.B. PFPE) als Werkzeug gebildet. Das Werkzeug wird danach in das flüssige Silikon eingetaucht oder gepresst und das Werkzeug nach der Vernetzung entfernt. Bei dieser Abformung ist die Haftkraft zwischen den beiden beteiligten Materialien (Werkzeug und Silikon) oft zu groß, deshalb wird eine zusätzliche Antihafschicht, die so genannte „self-assembly monolayer“ (SAM), verwendet, die eine chemische Separierung der abgebildeten und abzubildenden Materialien ermöglicht [43].

Das Werkzeug kann bei der Abformung durchaus Silikon sein, das in einem Polymer mit Hilfe von geeigneten Lösungsmitteln abgeformt wird. Die Elastizität ermöglicht auch, dreidimensionale oder rotationssymmetrische Strukturen abzubilden.

Die Kombination von nasschemisch geätzten Siliziumstrukturen und die Verwendung zusätzlicher Techniken erlauben die beidseitige Abformung von Silikon (Abb. 31, links). Mit der Verwendung dieses Werkzeuges wird die in Abbildung 31 rechts zu sehende

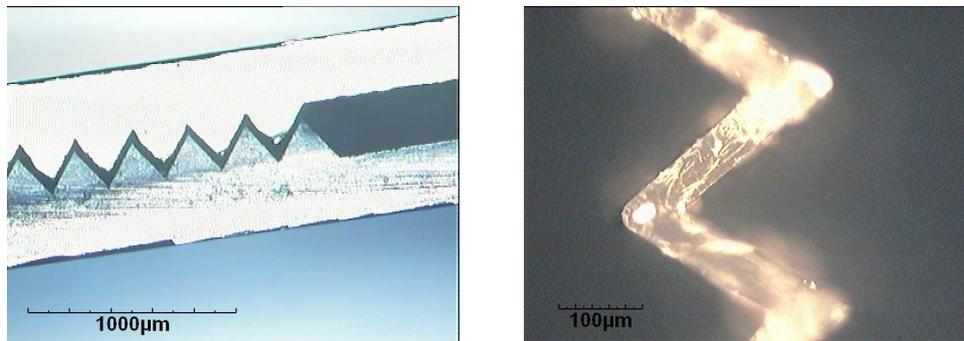


Abbildung 31: Zwei Hälften des nasschemisch geätzten Siliziumwerkzeugs (links) und die Mikroskopaufnahme der Ziehharmonikastruktur in Seitenansicht (rechts).

Faltenstruktur abgeformt. Die Technologieschritte zu dieser Struktur werden in diesem Kapitel ausführlich behandelt.

Das strukturierte PDMS und der FULCE-Aktuator werden miteinander vernetzt, um ein bewegliches Membranesystem zu erhalten. Die Ziehharmonikastruktur ist ein Gelenksystem für den FULCE-Aktuator.

Die Vielseitigkeit von der Kombination von Silikonen und FULCE-Aktuatoren bietet eine weitere Möglichkeit in der Messtechnik, auf welche in diesem Kapitel ebenso eingegangen wird. Da eine metallische Mäanderstruktur einer solch großen Dehnung nicht folgen kann, ist die Messung der Dehnungen im gummielastischen Bereich mit einer neuen Methode möglich. Die flüssigkristallinen Elastomere können durch Rußpartikeladsorption an der Oberfläche elektrisch leitfähig gemacht werden [44]. Der thermo-mechanische Aktuator kann dadurch äußerst schnell durch Widerstandsheizung geschaltet werden. Das selbe Prinzip der Partikeladsorption wird für die Silikone genutzt, um ihre Dehnung messbar zu machen (Kapitel 3.7).

Silikon wurde während dieser Arbeit auch wegen seiner wirtschaftlichen Verwendung oft als Modellmaterial von FULCE genutzt. Die Untersuchung der Kompatibilität von FULCE-Materialien mit der Siliziumtechnik wirft neue Fragen über die Befestigung und die elektrische Steuerung solcher elastischer Aktuatorssystemen auf. Das folgende Kapitel bietet eine attraktive Lösung für die Befestigung solcher Systeme in Siliziumstrukturen mit Verwendung vom Black-Silicon-Bonden.

3.2 Nasschemisches Ätzen von Silizium

Zur Herstellung der Faltenstruktur (in Abb. 31, links) soll zuerst ein Werkzeug hergestellt werden, das als Negativform dieser Faltenstruktur dient. Zur Herstellung dieses Werkzeugs bietet das nasschemische Siliziumätzen mit (100)-Silizium-Kristallorientierung die ideale Lösung.

Es entsteht infolge der Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallebene eine typische geometrische Form für {100}-Silizium (Abb. 32). Die Ätzrate der {111}-Kristallebene im Vergleich zu den anderen Hauptebenen ist um ein bis zwei Größenordnungen

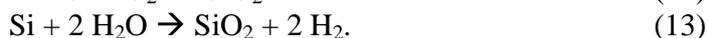
niedriger. Alle seitlichen Strukturwände stehen auf Grund der kristallographischen Struktur in einem Winkel von $54,74^\circ$ zur Substratoberfläche.

Beim Ätzen wird KOH verwendet. Die Ätzrate in KOH ist stark abhängig von der Temperatur und Konzentration der Ätzlösung.

Das Siliziumwerkzeug soll bei der Faltenstruktur durch einseitiges nasschemisches Ätzen gestaltet werden. Der Wafer soll an nicht strukturierten Stellen mit einer ätzresistenden Schicht, z.B. aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid geschützt werden, welche von den Ätzlösungen kaum angegriffen werden. Wegen der hohen Resistenz gegen die KOH-Lösung bei den langen Ätzzeiten (über 2 Stunden) wurde im Fall der Faltenstruktur die Oberfläche mit einer Oxid-Nitrid-Schicht maskiert. Siliziumnitrid-Schichten (Si_3N_4) werden nach dem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) mit den Reaktionsgasen Dichlorsilan (SiH_2Cl_2) und Ammoniak (NH_3) erzeugt:



Es entsteht dabei eine harte und dichte Schicht. Durch die chemische Bindung zum Substrat ist die Haftung sehr hoch. Nitridschichten erzeugen einen hohen mechanischen Stress auf der Waferoberfläche, so dass ihre maximale Dicke auf ca. 200nm begrenzt ist. Sie benötigen eine Oxidschicht als Pufferschicht, die mit dem folgenden Prozess mit trockener Oxidation (12) oder feuchter Oxidation (13) erzeugt werden kann:



3.2.1 Technologie der PDMS-Faltenstruktur

Mit den im Kapitel 3.2 beschriebenen Technologien wird das in der Abbildung 33 dargestellte Werkzeug hergestellt. Auf dem linken Bild ist die Ausgangsgeometrie, auf dem rechten Bild ist die nach dem KOH-Ätzen entstehende Geometrie zu sehen.

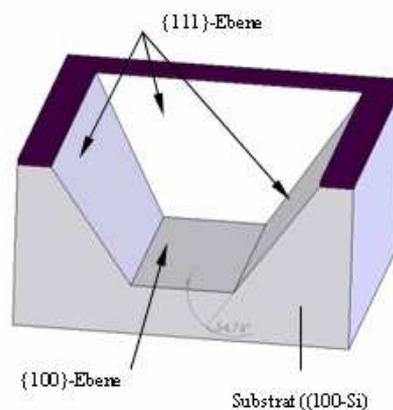


Abbildung 32: Prinzip des nasschemischen Ätzens von(100)-Silizium.

Die Ausgangsgeometrie für die Faltenstruktur sind Linien (Bild 33 links), die mit einer definierten Breite ($B = 30 \mu\text{m}$) zu maskieren sind. Das Werkzeug besteht aus zwei Teilen.

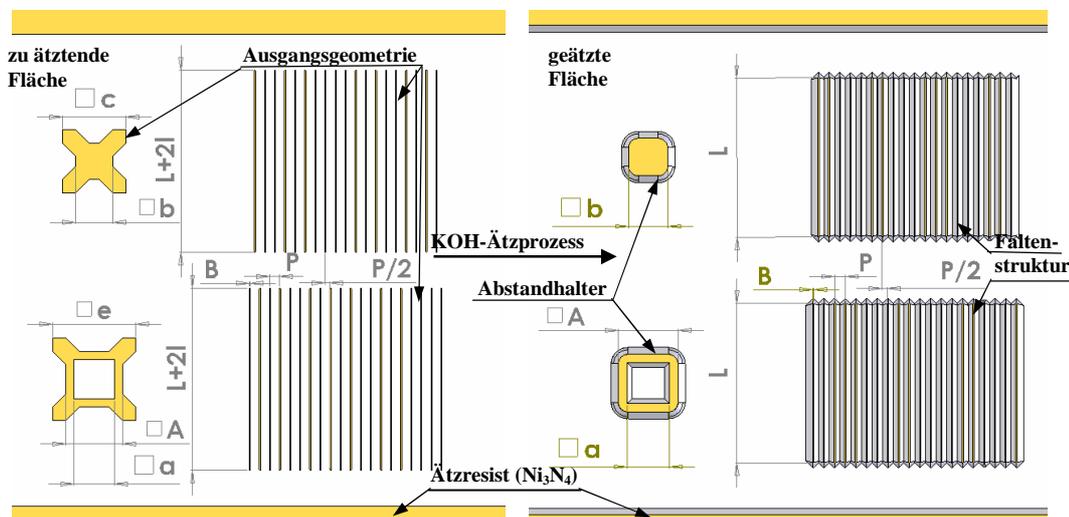


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Werkzeugmodells:
links: nach der Lithographie entstandener Ausgangszustand der einzelnen Strukturtypen auf dem (100)-Silizium-Substrat.
rechts: schematische Darstellung des in KOH geätzten (100)-Substrat.

Um im zusammengefügten Zustand die im Bild 34 zu sehende Form zwischen den Werkzeugen zu erhalten, müssen beide Werkzeugteile um eine halbe Periode ($P/2$) zueinander verschoben werden. Der Parameter der Ausgangslinienbreite B und der nasschemische Ätzwinkel ($\alpha = 54,74^\circ$), sowie die vorgenommene Strukturbreite ($s = 280 \mu\text{m}$) und Strukturdicke ($d = 50 \mu\text{m}$) bestimmen eindeutig die Ausgangsgeometrie auf der (100)-Waferoberfläche. Bei der Ausgangsgeometrie wurde davon ausgegangen, dass den Aktuatorstreifen bei der Hybrid-Integration von FULCE-Aktuatorstreifen eine gegebene maximale Dicke ($f_{\text{max}} = 320 \mu\text{m}$) zur Verfügung steht.

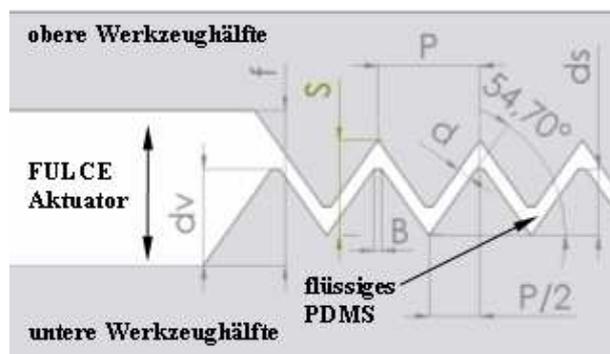


Abbildung 34: Das Modell des Si-Werkzeugs.

Beim Ätzprozess entstehen etliche konkave Ecken, deren Eckenkompensation gelöst werden soll. Aus Platzgründen ist es nicht möglich, bei den Ausgangslinien die klassische Eckenkompensation mit 45° zu nutzen, deshalb werden die Ausgangslinien einfach verlängert, um am Ende die vorgerechnete Strukturlänge zu erhalten (Abb. 33). Der Unterstützungsfaktor ist experimentell bestimmt und mit der unteren Formel zu fassen:

$$L_{\text{ausgang}} = L + 2 \cdot l = L + 2 \cdot f_{Lu} \cdot d_v, \quad (14)$$

wobei L_{ausgang} die Gesamtlänge der Ausgangslinien und l die Länge sind, welche als Eckenkompensation zu den beiden Enden der Linien gegeben werden sollen. f_{Lu} ist der Unterätzungs-faktor bei den Linien, und d_v ist die tatsächliche Ätztiefe des Silizium-wafers.

Obwohl die Geometrie mit der Maskierung eindeutig bestimmt ist, soll mit der zusätzlichen Struktur der gewünschte Abstand zwischen den beiden Hälften gesichert werden. Der Abstand kann mit speziellen, abgeschnittenen Pyramiden mit und ohne Öffnung verwirklicht werden. Es kann also eine Pyramide ohne Öffnung und eine größere Pyramide mit Öffnung auf der Maskierung definiert und nasschemisch mit der Faltenstruktur gleichzeitig prozessiert werden (Abb. 33). Die Pyramiden legen sich an der geätzten $\{111\}$ -Ebene aneinander, so dass damit der gewünschte Abstand der beiden Werkzeughälften gesichert ist. Die äußeren Kanten der Pyramiden-Strukturen sind ebenso konkav, so müssen auch sie geschützt werden, damit die Ecken erhalten bleiben. Dabei kann die nötige Länge mit dem für das nasschemische Ätzen von (100)-Silizium charakteristische Aspektverhältnis $A_{\text{asp}} = \sqrt{2} = 1,414$ bestimmt werden:

Beschreibung	Bezeichnung	Wert
Strukturdicke	d	50 μm
Strukturgröße	s	280 μm
Ätztiefe	d_v	234 μm
Strukturtiefe auf der Werkzeughälfte	d_s	172,3 μm
Abstand der Ausgangslinien	P	274 μm
Abstand der Halbperiode (horizontal)	$\frac{P}{2}$	137 μm
Verlängerungsfaktor der Linien	f_{Lu}	4,058
Äußere Pyramide-Abmessung (klein)	b	1000 μm
innere Abmessung der Pyramide-Öffnung (gross)	a	1092 μm
Äußere Pyramide-Abmessung $A = a + 2 \cdot 220 \mu\text{m}$	b^*	1531 μm
Ätzzeit	t_{dv}	129 min
Ätzrate	v	1,8 $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$
Unterätzungsrate	v_u	5-6 $\frac{\mu\text{m}}{h}$

Tabelle 35: Zusammenfassung der Technologieparameter und wichtiger geometrischer Daten.

$$A_{\text{asp}} = \frac{d_h}{d_v}, \quad (15)$$

$$A_{\text{asp}} \cdot d_v = \frac{c-b}{2} = \frac{e-b^*}{2}, \quad (16)$$

wobei d_h die untergeätzte Länge ist, während die Struktur mit Tiefe d_v Tiefe geätzt wird. Die Struktur enthält zwei Ätzstopps. Die natürliche Ätzbarriere in der $\{111\}$ -Ebene sichert einmal die Gestaltung der negativen Form der Ziehharmonikastruktur, als auch der Seitenwände (aneinander liegende Flächen) der Abstandhalter, solange sich die Oberflächenmaskierung (zweiter künstlicher Ätzstopp) auf der Oberfläche befindet. Der

erste Ätzstopp kommt zur Geltung, wenn die entsprechende Äztiefe (bei der Faltenstruktur!) erreicht wird. Dieser muss solange halten können, bis die für den FULCE-Aktuator nötige Äztiefe d_v auch erreicht wird. Die Breite der Ausgangslinien wird während dieser zweiten Phase weiterhin dünner, die Ausgangslinien werden unterätzt. Die Unterätzungsrate betrug während des Ätzprozesses 5-6 $\mu\text{m}/\text{h}$. In Tabelle 35 werden die wichtigsten Parameter des Si-Werkzeugs und des KOH-Ätzens zusammengefasst. Zum Ätzen der Faltenstruktur wurde 25%-ige KOH-Lösung mit einer Temperatur von 90C° verwendet.

Bei der Herstellung der obigen Mikrostruktur wurden 4-Zoll-Wafer strukturiert und die folgenden Prozessschritte durchgeführt:

- Oxidation des Wafers nach (13) und Bildung einer Nitrid-Schicht auf der Oberfläche nach (11)
- Lithographie: die Negativmaske der Ziehharmonikastruktur mit Photolack auf die Wafer übertragen (durch Chrom beschichtete Quarzglasmaske mit Hartkontakt)
- der Nitrid-Resist (SiN_4) durch RIE (Reactive Ion Etching) strukturieren, und Photoresist Strippen
- KOH-Ätzen des Wafer in die gewünschte Tiefe
- Entfernen des Nitrid-Oxid-Resists mittels trockenchemischem Ätzprozess (RIE)
- Aussägen der Werkzeughälfte

Die aufeinander passenden Werkzeughälften werden nach den Technologieprozessen zusammengefügt. Die Seitenansicht des zusammengefügten Werkzeugs ist in Abbildung 36 zu sehen. Um die richtige und genaue Geometrie zu erhalten, ist es nötig, dass jede zusammengefügte Werkzeughälfte wenigstens 4-4 entsprechende Halbpyramidenstrukturen enthält (Abb. 36).

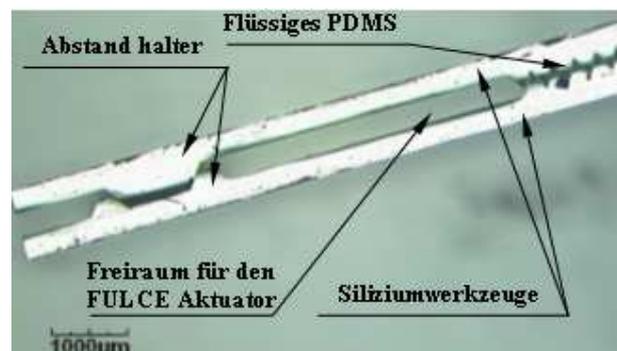


Abbildung 36: Zusammengefügtes Si-Werkzeug nach den mikrotechnischen Prozessen.

3.3 Mikroabformung der Ziehharmonikastruktur aus flüssigem Silikon

Der in der Abbildung 36 zu sehende Hohlraum zwischen den beiden Werkzeuteilen kann mit Silikon aufgefüllt werden. Das Silikon muss zuerst vor der Abformung der Harmonikastruktur vorbereitet werden. Es wird zweikomponentiges Silikon (Sylgard 184, Hersteller: Dow Corning) verwendet. Bei der Vermischung der beiden Komponenten werden unvermeidlich Luftblasen gelöst. Da die Luftblasen von wenigen Mikrometern bis zu $100\ \mu\text{m}$ groß sein können, müssen sie entfernt werden, um eine fehlerfreie Mikrostruktur zu erhalten. Die Entgasung erfolgt unter Vakuum (Hausvakuum $p_{\text{Haus}} = 0,7..0,8\ \text{bar}$). Der Ausgasungsprozess kann beschleunigt werden, indem der Druck

in kurzen Zeitabständen (z.B. 5 min) mit dem Normaldruck ausgeglichen und danach erneut gesenkt wird.

Silikon haftet sehr gut an Siliziumoberflächen. Das zerstörungsfreie Abziehen von der Oberfläche ist deshalb im Fall einer extrem dünnen Membran wie der Harmonikastruktur unmöglich. Um die Haftung zwischen Silikon und Silizium zu verringern, kann eine Antihafschicht (Trichloro(perfluorooctyl)silane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) von Sigma Aldrich) verwendet werden. In der Literatur sind etliche Berichte zu finden, die Trichlorsilan als Haftvermittler einsetzen [42], [41].

Trichlorsilan wird mit Hexan (C_6H_{14}) (1 Tropfen Trichlorosilan in 20 ml Hexan) gelöst. Die Siliziumstrukturen werden in die Mischung getaucht. Während des Eintauchens (20 s) wird eine Schicht (Monolayer) an der Oberfläche gebildet. Um überflüssige Anlagerungen auf diesem Monolayer zu vermeiden, werden die Werkzeuge in Isopropanol mit Ultraschall-Unterschätzung (≈ 5 min) gereinigt.

Die Mikrostrukturen bilden kleine Kapillare, weshalb eine direkte Befüllung der Strukturen mit nicht vernetztem flüssigem Silikon nicht möglich ist. Beim Füllen mit flüssigem PDMS können sich leicht Luftblaseneinschlüsse an der Oberfläche bilden, daher werden die vorher behandelten Silikonwerkzeuge in das vorbereitete Silikon eingetaucht und im Silikon zusammengezogen und angepasst. Mit einem systematischen Anpassen der Werkzeugteile können die bei dem Eintauchen gebildeten Luftblasen mit Hilfe der durch das Ziehen erzeugten Scherkräfte von der Oberfläche gedrängt werden.

Die zusammengefügte Werkzeuge werden aus dem Silikonbehälter entnommen und werden im Ofen ausgeheizt.

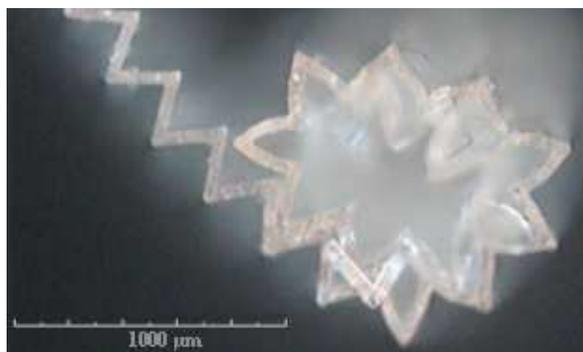


Abbildung 37: Lichtmikroskopaufnahme der Mikro-Ziehharmonikastruktur nach der Abformung in strukturiertem Si-Werkzeug.

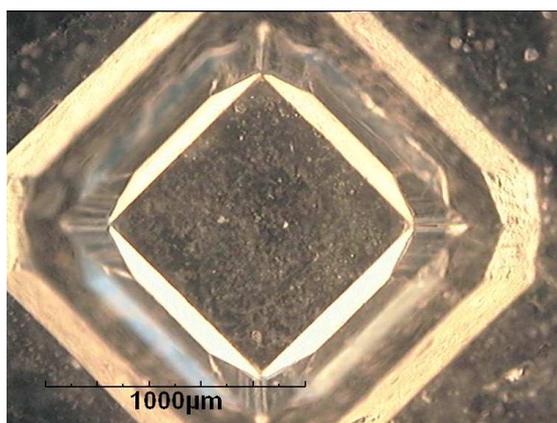
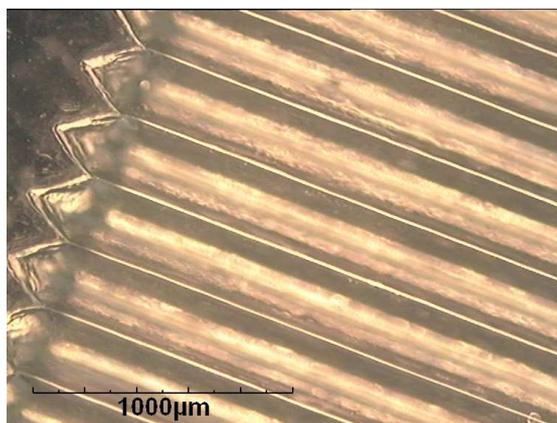


Abbildung 38: Lichtmikroskopbild von der Harmonikastruktur, oben: obere Ansicht der Harmonikastruktur, unten: die Abformung der Abstandhalter in PDMS.

In Abbildung 37 findet sich eine Lichtmikroskopaufnahme der vernetzten Ziehharmonikastruktur in Seitenansicht. Die Aufnahmen zeigen, dass mit dieser Technik eine blasenfreie Abformung möglich ist.

Da die Abstandhalter sich an zwei Enden der Werkzeugteile befinden, muss vor der Vernetzung darauf geachtet werden, dass die Siliziumwerkzeugteile in der Mitte leicht durchbiegen können und sich dadurch die Silikonstruktur ungenau abformen lässt. Auf Abbildung 38 sind die Lichtmikroskopaufnahme der Harmonikastruktur (oben) und die beidseitige Abformung der Abstandhalterpyramide (unten) von oben zu sehen. Im Folgenden wird die Abformtechnik mit der hybriden Integration des Aktuators erweitert, damit ein aktives System entsteht.

3.4 Möglichkeiten der hybriden Integration des strukturierten PDMS und des FULCE-Aktuators

Das in den Abbildungen 33, 34 und 36 zu sehende Werkzeug ist so gestaltet, dass in seinem Hohlraum während der Silikonabformung auch ein FULCE-Aktuator platziert werden kann. Die orientierten, vernetzten und auf Maß geschnittenen Aktuatorfilme können in verschiedener Anordnung in das Werkzeug platziert werden. In der Abbildung 39 kann man die zwei möglichen Anordnungen des FULCE und des strukturierten PDMS sehen.

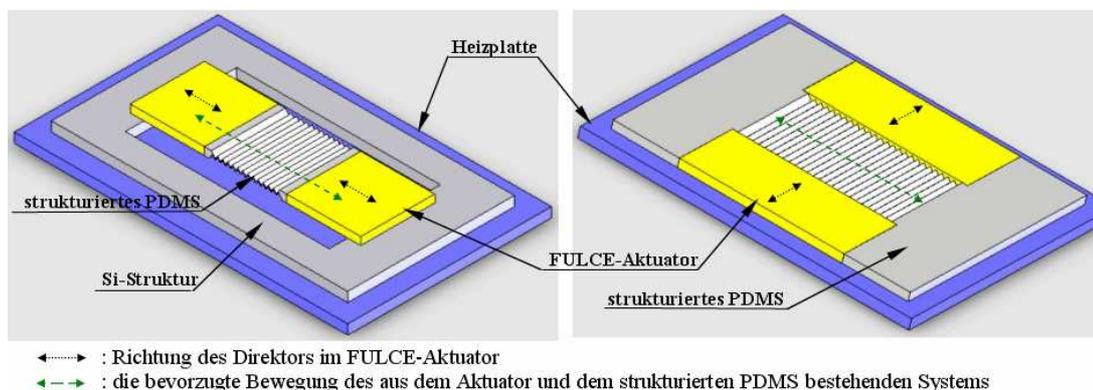


Abbildung 39: mögliche Anordnungen des FULCE-Aktuator und des strukturierten PDMS:

links: Reihenschaltung von den FULCE und der PDMS-Stuktur. Das elastische System ist auf einer Si-Rahmenstruktur befestigt und die Struktur auf einer Heizplatte aufgelegt.

rechts: Parallelschaltung der FULCE und der PDMS-Struktur. Das elastische System ist direkt ohne Befestigung auf die Heizplatte gelegt.

Der Aktuator kann mit dem strukturierten PDMS in Reihe geschaltet werden (Abb. 39, links). Die beste Anordnung der beiden Komponenten ergibt sich, wenn der Direktor des Aktuators und die bevorzugte Deformationsrichtung der Ziehharmonikastruktur parallel zueinander liegen. In diesem Fall ist die Faltenstruktur während des Schaltens mit einem Zug beansprucht. Das System wird nach der Entnahme aus dem Werkzeug auf einer Siliziumstruktur mit Silikon befestigt, um ihre Bewegung zu testen.

Eine andere Möglichkeit der Integration ist, wenn der Aktuator der Ziehharmonikastruktur während des Schaltens an die Seite gedrückt wird (Abb. 39, rechts). Dazu sind der Direktor des Aktuators und die bevorzugte Deformationsrichtung

der Faltenstruktur senkrecht zueinander angeordnet. Hier wird die Nebenbewegung des Aktuators genutzt, um die Faltenstruktur auszudehnen.

Reihenschaltung des elastischen Systems

Wenn die Filme nach Abb. 39 links in Reihe geschaltet sind, entsteht die folgende Variation des elastischen Aktuator systems (Abb. 40). Um das reihengeschaltete System zu testen, wird die auf dem Siliziumrahmen befestigte Probe auf eine steuerbare Heizplatte gelegt und während des Schaltens beobachtet (Abb. 40, links → rechts). Beim Aufheizen der elastischen Strukturen wird der FULCE-Aktuator eingeschnürt, dadurch wird entsprechend die PDMS-Struktur deformiert ($l+\Delta l$).

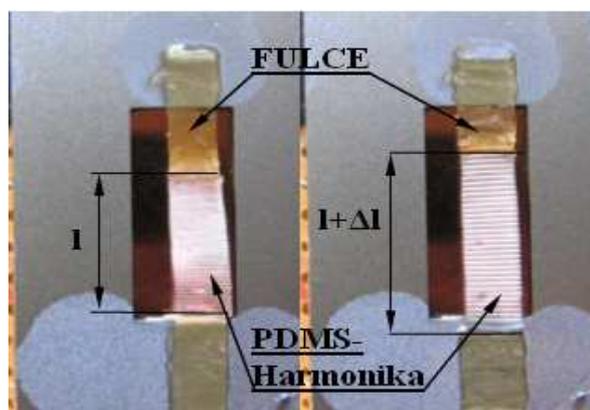


Abbildung 40: Reihenschaltung von FULCE-Aktuator mit strukturiertem PDMS, links: im Anfangszustand bei Raumtemperatur, rechts: in erregtem Zustand bei 80°C.

Die Aktuatorstreifen müssen in das Werkzeug so platziert werden, dass ein gewisser Abstand des Aktuators von

der Faltenstruktur entsteht. Ein Abstand ($\approx 500\mu\text{m}$) ermöglicht, dass gleich dickes Silikon und FULCE-Aktuator aneinander vernetzt werden können (Abb. 39, links). Strukturiertes Silikon und FULCE-Aktuator haben nicht genügend Haftkraft an der Materialgrenze der beiden Elastomere bei einer Zugbeanspruchung, so können sich die passiven und aktiven Elastomere voneinander lösen.

Parallelschaltung des elastischen Systems

Experimentell wurde bewiesen, dass bei paralleler Anordnung, wenn die Richtung des Direktors parallel zur Bewegungsrichtung der Ziehharmonika ist, keine effektive Deformation in der Harmonikastruktur erzeugt werden kann. Effektiv steuerbare Membranen sind dennoch auch im Fall einer parallelen Anordnung möglich (Abb. 39, rechts). Das elastische System wird nach der Entnahme aus dem Werkzeug auch auf die Heizplatte gelegt, um die Bewegung zu beobachten (Abb. 41).

Die mit der Nebenbewegung erreichbare Verzerrung kann aus der Volumenkonstanz des Aktuators ($\Delta V \approx 0$) während des Schaltens bestimmt werden. Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen den Verzerrungen in der Haupttrichtung (17, parallel zum Direktor) und in der Nebenrichtung (18, senkrecht zum Direktor):

$$\lambda = \frac{l + \Delta l}{l} \approx \frac{1}{1,45}, \quad (17)$$

$$\lambda_n = \frac{l_n + \Delta l_n}{l_n}, \quad (18)$$

$$1 \approx \frac{V + \Delta V}{V} = \frac{l + \Delta l}{l} \cdot \frac{l_{n1} + \Delta l_{n1}}{l_{n1}} \cdot \frac{l_{n2} + \Delta l_{n2}}{l_{n2}} = \lambda \cdot \lambda_{n1} \cdot \lambda_{n2}. \quad (19)$$

Die Verzerrung in die beiden Nebenrichtungen ist $\lambda_{n1} = \lambda_{n2}$, Daraus resultiert eine erreichbare Verzerrung von $\lambda_n \approx 120,4\%$ in dieser Richtung.

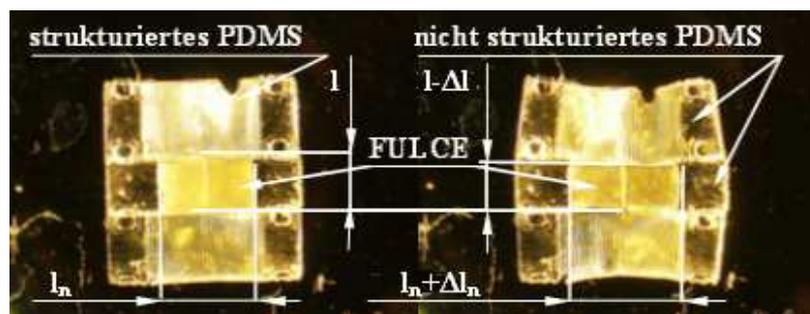


Abbildung 41: Parallelschaltung von FULCE-Aktuator und strukturierter PDMS-Struktur:
links: Anfangszustand bei Raumtemperatur
rechts: in erregtem Zustand bei 80°C^o (auf eine Heizplatte gelegt).

Die beschriebenen Beispiele können für elastische Membran-Systeme, wie z.B. Pumpen oder Schalter, geeignet sein. Die Vernetzfähigkeit der beiden Materialien aneinander ermöglicht z.B. die Positionierung von PDMS-Fasern in optischen Applikationen als Lichtwellenleiter. Die Effektivität der Bewegung der FULCE-PDMS-Harmonikastruktur wird im folgenden Kapitel behandelt.

3.5 Die Elastizität der Ziehharmonikastruktur: das Mooney-Rivlin Materialgesetz

Zunächst wird die Elastizität des mikrotechnisch-abgeformten PDMS-s untersucht. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Harmonikastruktur mit einer Messung zu ermitteln ist schwierig, da die Rückstellkraft des Systems im mN-Bereich liegt. Die Bestimmung dieses Diagramms ist im Fall der Silikon-Ziehharmonikastruktur dennoch mit einer Simulation der Bewegung möglich. Die Simulation hilft, die Charakteristik der Bewegung des FULCE-PDMS Systems besser zu verstehen. Die Rückstellkraft des passiven elastischen Systems wird in diesem Kapitel durch eine Finite-Element-Methode-Simulation des amorphen Silikons bestimmt.

Gummielastische Materialien mit amorphen Phasen wie Silikone weisen nichtlineare Spannungs-Dehnungs-Kurven auf. Das Materialverhalten kann bis zu einer Dehnung von 10-15 % mit dem Hookschen Gesetz (20) beschrieben werden:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (20)$$

wobei σ die Zugspannung, ε die Dehnung und E das Elastizitätsmodul des Materials sind. Größere Dehnungen können mit unterbehandelten Potentialen und daraus resultierenden entsprechend genauen Materialgesetzen beschrieben werden.

Das gesetzmäßige Verhalten der gummielastischen Eigenschaften wird mit Formänderungspotentialen beschrieben. Unter Formänderungspotential wird die für eine gegebene Deformation nötige Formänderungsarbeit für ein einheitliches Volumen von elastischem Material verstanden. Das Formänderungspotential ist für homogen isotrope Systeme oder heterogene Systeme mit isotropen Komponenten gültig. Es ist eine Zustandsfunktion und daher unabhängig von dem gewählten Koordinatensystem. Daher ist es sinnvoll, das Formänderungspotential als Funktion solcher Deformationsquantitäten auszudrücken, die ebenso unabhängig von dem gewählten Koordinatensystem sind. Solche sind die Hauptdeformationen oder Skalarinvarianten, welche in Ansys auch genutzt werden. Die spezifische potentielle Formänderungsenergie ist abhängig von den drei Hauptrichtungen der Deformation, also von den drei Hauptinvarianten des Deformationstensors:

$$W = W(I_1, I_2, I_3). \quad (21)$$

Die Hauptrichtungen sind mit Hilfe des Deformationsfeldes (u_i) und der Anfangsgeometrie l_i bestimmbar:

$$\lambda_{ei} = \varepsilon_i + 1 = \frac{u_i}{l_i} + \frac{l_i}{l_i} = \frac{l_i + u_i}{l_i}, (i=1 \text{ steht für Richtung des Ziehens}). \quad (22)$$

Die Formänderungsinvarianten können als Funktion der Verzerrungen in den Hauptrichtungen aufgeschrieben werden:

$$I_1 = C_{ii} \Rightarrow I_1 = \lambda_{e1}^2 + \lambda_{e2}^2 + \lambda_{e3}^2, \quad (23)$$

$$I_2 = \frac{1}{2}(I_1^2 - C_{ij}C_{ij}) \Rightarrow I_2 = \lambda_{e1}^2 \cdot \lambda_{e2}^2 + \lambda_{e1}^2 \cdot \lambda_{e3}^2 + \lambda_{e2}^2 \cdot \lambda_{e3}^2, \quad (24)$$

$$I_3 = \det C_{ij} \Rightarrow I_3 = \lambda_{e1}^2 \cdot \lambda_{e2}^2 \cdot \lambda_{e3}^2. \quad (25)$$

Die bei Finite-Elemente-Software auffindbare allgemeine Form der Formänderungspotentiale der gummielastischen Materialien zerfällt in deviatorische (auch als isochore Komponenten der Formänderungspotentiale bezeichnet) und in Volumenänderungskomponente (26).

$$W = W_{\text{dev}} + W_{\text{vol}}. \quad (26)$$

Die allgemein gültige und anerkannte Eigenschaft der gummielastischen Materialien ist, dass ihr Volumen während der Deformation konstant bleibt, daher wird bei den

Berechnungen nur der deviatorische Teil des Zusammenhangs (26) genutzt. Das selbe Prinzip nutzt auch das Mooney-Rivlinsche Gesetz, das hier behandelt wird, und dessen allgemeine Form in (27) beschrieben ist. Der Deformationszustand der Ziehharmonikastruktur wird mit diesem Zusammenhang ermittelt:

$$W_{MR} = \sum_{i+j=1}^n c_{ij} \cdot (\bar{I}_1 - 3)^i \cdot (\bar{I}_2 - 3)^j + \frac{1}{2} \kappa (\bar{I}_3 - 1)^2. \quad (27)$$

Die Komponenten des elastischen Potentials sind:

$$\bar{I}_1 = I_1 I_2^{-1/3}, \quad (28)$$

$$\bar{I}_2 = I_2 I_3^{-2/3}, \quad (29)$$

$$\bar{I}_3 = I_3^{1/2}. \quad (30)$$

Die Anzahl der unabhängigen Variablen in (21) wird nach (28, 29, 30) vermindert, da sich das Volumen bei realisierbaren Spannungszuständen praktisch nicht ändert. Bei der Deformation von gummielastischen Materialien kann eine Volumenkonstanz mit guter Annäherung akzeptiert werden [46]. Bei größeren Verzerrungen (über 400%) wird das Volumen kleiner. Es wird bei der 8-fachen Dehnung um etwa 1,6% kleiner. (Die kleine Veränderung des Volumens bei größeren Dehnungen von Gummi auf Kautschukbasis ist mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften des gummielastischen Materials zu erklären. Das Gummi beginnt sich zu kristallisieren, die faserförmige Molekülkette richtet sich auf und ordnet sich nebeneinander an. Gummis ohne Kautschukbasis ändern ihr Volumen nicht.)

$$1 = \lambda_{e1}^2 \lambda_{e2}^2 \lambda_{e3}^2 = I_3 \Rightarrow \frac{1}{2} \kappa (\bar{I}_3 - 1)^2 = 0 \quad (31)$$

Da die Verzerrungen in den Querrichtungen einer uniaxial-ausgedehnten isotropen Probe $\lambda_{e2} = \lambda_{e3}$ sind, kann die Verzerrung der Probe in Längsrichtung λ_{e1} folgendermaßen (31) ausgedrückt werden:

$$\lambda_{e2} = \lambda_{e3} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{e1}}}, \quad (32)$$

wobei λ_{e1} und λ_{e2} die Verzerrungen in Querrichtung sind ($V = \text{konst.}$). Die Formänderungsinvarianten können daher beschrieben werden als:

$$I_1 = \lambda_{e1}^2 + \lambda_{e2}^2 + \lambda_{e3}^2 = \lambda_{e1}^2 + \lambda_{e1}^{-1} + \lambda_{e1}^{-1} = \lambda_{e1}^2 + 2\lambda_{e1}^{-1}, \quad (33)$$

$$I_2 = \lambda_{e1}^2 \lambda_{e2}^2 + \lambda_{e1}^2 \lambda_{e3}^2 + \lambda_{e2}^2 \lambda_{e3}^2 = \lambda_{e1}^2 \lambda_{e1}^{-1} + \lambda_{e1}^2 \lambda_{e1}^{-1} + \lambda_{e1}^{-2} = 2\lambda_{e1} + \lambda_{e1}^{-2}. \quad (34)$$

Die Spannungskomponenten nach Cauchy:

$$\sigma_{ij} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} C_{ij} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} C_{ij}^{-1} \quad (35)$$

Nach (35) kann der folgende Zusammenhang aufgeschrieben werden:

$$\sigma_{11} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} C_{11} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} C_{11}^{-1} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e1} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1}^{-1} \quad (36)$$

und,

$$\sigma_{22} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} C_{22} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} C_{22}^{-1} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e2}^2 - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e2}^{-2}. \quad (37)$$

Es ist nach (32) bekannt, dass $\lambda_{e2} = \lambda_{e1}^{-1/2}$ und $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$ im Fall eines uniaxialen Ziehens gelten. Es kann daher aufgeschrieben werden:

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = -p + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e1}^{-1} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1} = 0, \quad (38)$$

$$p = 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e1}^{-1} - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1}. \quad (39)$$

Es folgt aus (36) und (39):

$$\sigma_{11} = -2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e1}^{-1} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1} + 2 \frac{\partial W}{\partial I_1} \lambda_{e1}^2 - 2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1}^{-2}, \quad (40)$$

$$\sigma_{11} = 2(\lambda_{e1}^2 - \lambda_{e1}^{-1}) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \lambda_{e1}^{-1} \right), \quad (41)$$

wobei W in der folgenden Form aufgeschrieben werden kann:

$$W = c_{10}(I_1 - 3) + c_{01}(I_2 - 3) + c_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + c_{20}(I_1 - 3)^2 + c_{02}(I_2 - 3)^2 + c_{21}(I_1 - 3)^2(I_2 - 3) + c_{12}(I_1 - 3)(I_2 - 3)^2 + c_{03}(I_2 - 3)^3 + c_{30}(I_1 - 3)^3, \quad (42)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = c_{10} + c_{11}(I_2 - 3) + 2c_{20}(I_1 - 3) + 2c_{21}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + c_{12}(I_2 - 3)^2 + 3c_{30}(I_1 - 3)^2, \quad (43)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = c_{01} + c_{11}(I_1 - 3) + 2c_{02}(I_2 - 3) + c_{21}(I_1 - 3)^2 + 2c_{12}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + 3c_{03}(I_2 - 3)^2. \quad (44)$$

Werden (43) und (44) in (41) eingesetzt, führt dies zu:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} = & 2(\lambda_{e1}^2 - \lambda_{e1}^{-1}) \left(c_{10} + \frac{c_{01}}{\lambda_{e1}} + \left(\frac{2c_{02}}{\lambda_{e1}} + c_{11} \right) (I_2 - 3) + \left(\frac{c_{11}}{\lambda_{e1}} + 2c_{20} \right) (I_1 - 3) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{c_{21}}{\lambda_{e1}} + 3c_{30} \right) (I_1 - 3)^2 + \left(\frac{3c_{03}}{\lambda_{e1}} + c_{12} \right) (I_2 - 3)^2 + 2 \left(c_{21} + \frac{c_{12}}{\lambda_{e1}} \right) (I_1 - 3)(I_2 - 3) \right). \end{aligned} \quad (45)$$

Einsetzen von (33) und (34) in (45) führt zu:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} = & 2(\lambda_{e1}^2 - \lambda_{e1}^{-1}) \left(c_{10} + \frac{c_{01}}{\lambda_{e1}} + \left(\frac{2c_{02}}{\lambda_{e1}} + c_{11} \right) (2\lambda_{e1} + \lambda_{e1}^{-2} - 3) + \left(\frac{c_{11}}{\lambda_{e1}} + 2c_{20} \right) (\lambda_{e1}^2 + 2\lambda_{e1}^{-1} - 3) + \right. \\ & + \left(\frac{c_{21}}{\lambda_{e1}} + 3c_{30} \right) (\lambda_{e1}^2 + 2\lambda_{e1}^{-1} - 3)^2 + \left(\frac{3c_{03}}{\lambda_{e1}} + c_{12} \right) (2\lambda_{e1} + \lambda_{e1}^{-2} - 3)^2 + \\ & \left. + 2 \left(c_{21} + \frac{c_{12}}{\lambda_{e1}} \right) (\lambda_{e1}^2 + 2\lambda_{e1}^{-1} - 3)(2\lambda_{e1} + \lambda_{e1}^{-2} - 3) \right). \end{aligned} \quad (46)$$

Bei der Auswahl des Parameters $n=1$ aus (27) wird das Mooney–Rivlinsche Formänderungspotential für zwei Parameter c_{10} und c_{01} bestimmt:

$$W_{MR(2)} = c_{10} \cdot (I_1 - 3) + c_{01} \cdot (I_2 - 3). \quad (47)$$

Bei der Auswahl $n = 2$ entsteht das Mooney-Rivlinsche Formänderungspotential für 5 Parameter:

$$W_{MR(5)} = c_{10} \cdot (I_1 - 3) + c_{01} \cdot (I_2 - 3) + c_{11} \cdot (I_1 - 3) \cdot (I_2 - 3) + c_{20} \cdot (I_1 - 3)^2 + c_{02} \cdot (I_2 - 3)^2. \quad (48)$$

Bei der Auswahl $n = 3$ entsteht das Mooney-Rivlinsche Formänderungspotential für 9 Parameter:

$$W_{MR(9)} = c_{10} (I_1 - 3) + c_{01} (I_2 - 3) + c_{11} (I_1 - 3)(I_2 - 3) + c_{20} (I_1 - 3)^2 + c_{02} (I_2 - 3)^2 + c_{21} (I_1 - 3)^2 (I_2 - 3) + c_{12} (I_1 - 3)(I_2 - 3)^2 + c_{03} (I_2 - 3)^3 + c_{30} (I_1 - 3)^3. \quad (49)$$

Die Modelle (47), (48), (49) unterscheiden sich in der Fähigkeit, wie genau sie eine uniaxiale Zugspannungs-Dehnungskurve abbilden können. Eine Ansys-Empfehlung beschreibt, welches von den beiden Modellen am besten für die Beschreibung der gegebenen Kurve geeignet ist. Es soll allgemein das Modell mit zwei Parametern ($n=1$) angewendet werden, wenn die Kurve keinen Wendepunkt hat. Die Formel (48) kann bereits bei einem Wendepunkt ($n=2$) genaue Werte liefern, bei zwei Wendepunkten ist die Formel (49) ($n=3$) am besten geeignet (Abb. 42).

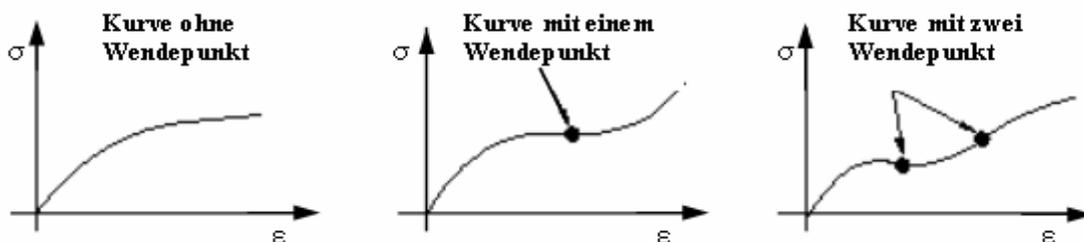


Abbildung 42: Typische Spannungs-Dehnungs Diagramme von hyperelastischen Materialien in Ansys.

Es gibt viele gute Lösungen beim Bestimmen einer Kurve (natürlich existiert immer eine beste Lösung), und je größer die Parameterzahl ($n=1, 2, 3$) in einem Modell ist, desto besser ist in der Regel die Möglichkeit, dass das Modell an die experimentell bestimmte Kurve genauer angepasst werden kann.

Zunächst wird eine bestmögliche Kurve aus einem uniaxialen Zugversuch mit Nutzen des obigen Gesetzes bestimmt, um damit das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Ziehharmonika zu errechnen (Kapitel 3.6).

3.6 Rechnerische Bestimmung der Dehnungszustände der Ziehharmonikastruktur

Um die Dehnungszustände und Energieverluste (Effektivität, „Wirkungsgrad“ des FULCE-PDMS-Systems) während der Deformation zu bestimmen, müssen zuerst Modellparameter berechnet werden, die ausreichend genau sind, um die Dehnung der Silikonstruktur zu beschreiben.

Zuerst werden Zugversuche mit dem verwendeten Silikon (Sylgard 184) durchgeführt. Proben werden mit einem Querschnitt von $0,22 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ($A = 4,04 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$) und mit einer Anfangslänge von 72 mm gezogen. Die gemessene Spannungs-Verzerrungs-

Kurve soll von der ingenieuren auf die reale Kurve für Ansys umgerechnet werden. Die Ergebnisse der Messung sind in der Abb. 43 zusammengefasst. Das Modell mit drei Parametern (c_{10} , c_{01} , c_{11}) liefert eine gute Annäherung zur Kurve (Abb. 43, oben). Das Modell mit fünf Parametern verfeinert die Ergebnisse nochmals (c_{10} , c_{01} , c_{11} , c_{02} , c_{20}) (Abb. 43, unten). Die Parameter (c_{ij}) werden mit der Software „Mathema-

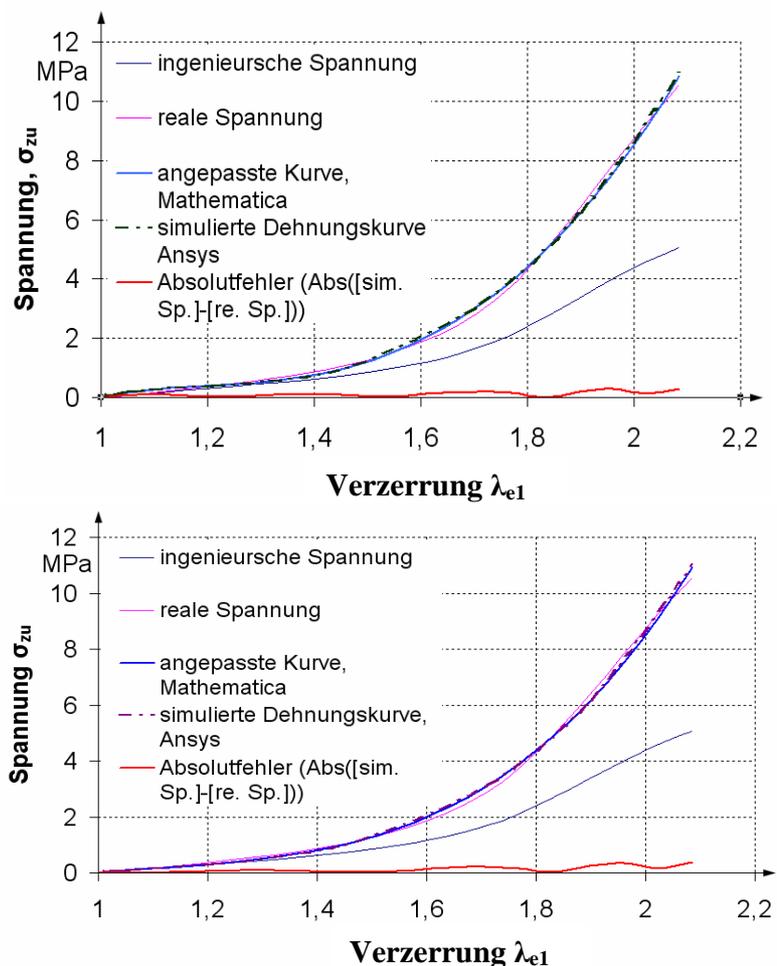


Abbildung 43: Spannungs-Verzerrungs-Diagramm von Sylgard 184 Silikon Material, oben: Materialmodell mit drei Parametern, unten: Modell mit fünf Parametern.

tica" bestimmt. Es wird eine Kurve bei der Parameteranpassung gesucht, welche im unteren Spannungsbereich sehr genaue Werte liefert. Laut Erkenntnissen aus Experimenten des Harmonikstruktur-FULCE-Systems (Bild 40) und aus der Charakterisierung des FULCE-Aktuators sollen die Zugspannungen der Harmonikastruktur die Aktuatorspannung ($\sigma_a \approx 41$ kPa) nicht überschreiten.

Um die beste Kurve zu finden, werden einige Parameter (c_{ij}) bei der Lösungssuche fixiert und andere Parameter werden so geändert, dass letztendlich ein genaues Modell dabei entsteht.

Die realen Spannung-Verzerrungs-Kurven in der Abbildung 43 können mit Hilfe der in der Tabelle 44 angegebenen Werte erstellt werden. Bei der Analyse des strukturierten PDMS wird das Modell mit 5 Parametern verwendet.

Bei der FEM-Simulation wird zuerst in Ansys das Festkörpermodell der Ziehharmonikastruktur mit 16 Perioden aufgebaut und vernetzt (Abb. 45). Das Modell soll an den zwei Enden unstrukturierte PDMS-Strukturen enthalten. Die unstrukturierten Teile werden an die Aktuatorfilme so angepasst, dass sie an den Materialgrenzen miteinander vernetzt sind. Das eine Ende der Struktur wird vollflächig eingespannt, damit werden der eingespannten Fläche alle Freiheitsgrade genommen. An dem anderen Ende wird dagegen in Deformationsrichtung u_x eine vollflächige Bewegung $u_x=3$ mm ($\lambda_{e1} \approx 1,62$) („Wegerregung des FULCE-Aktuators“) vorgeschrieben. Bei der Simulation werden nachher die nichtlinearen statischen Lösungen der Struktur gesucht. Wichtig sind daher die Reaktionskräfte an dem eingespannten Ende der Struktur.

Die Erregung u_x wird während der Simulation in 34 Schritten (in 3 s) linear aufgetragen. Die Reaktionskräfte in x-Richtung werden bei allen Schritten abgelesen und Zugspannungs- bzw. so genannte effektive Aktuatorspannungswerte auf den Aktuatorquerschnitt A am nahezu undeformierten Bereich ermittelt. Es wird dadurch die charakteristische Kurve der Harmonikastruktur mit 16 Perioden P ermittelt. Die Ergebnisse der Simulationen werden in einem Diagramm zusammengefasst (Abb. 46).

Die Charakteristik der Harmonikastruktur weist, wie erwartet, nichtlineares progressives Verhalten auf. Je mehr die Struktur gedehnt ist, desto größer wird die Gegenkraft sein. Das progressive Verhalten der Ziehharmonikastruktur ist mit der Gestaltung der Struktur erklärbar. Am Anfang wird die Struktur (in strukturiertem Bereich) hauptsächlich durch Dehnung beansprucht, durch eine weitere Belastung der Struktur erhöht sich bei der

	Model mit 3 Parameter	Model mit 5 Parameter
c_{10}	-2,835	-0,385
c_{01}	3,565	0,7
c_{21}	0	0
c_{12}	0	0
c_{20}	0	0,466
c_{02}	0	0,046
c_{30}	0	0
c_{03}	0	0
c_{11}	1,01	-0,3

Tabelle 44: Mooney-Rivlin Konstanten für das Silikonmodell (Sylgard 184), Lösungen für 3- und 5-parametriges Modell.

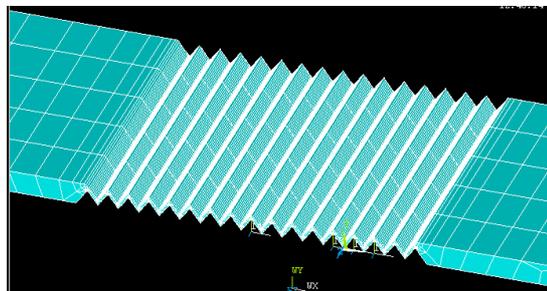


Abbildung 45: Festkörpermodell der PDMS-Ziehharmonikastruktur in Ansys (P=16).

Gegenspannung immer mehr der Zugspannungsanteil, wobei die Ziehharmonika nahezu eine flache Form annimmt.

Das Schalten des Aktuators erlaubt eine Verzerrung von $\approx 145\%$ im strukturierten PDMS, welche bei experimentellen Versuchen mit den in Reihe geschalteten Komponenten (Abb. 40) auch zurückgewonnen werden konnte. Es soll daher die Gegenspannung σ_z unter der Aktuatorspannung $\sigma_a \approx 41$ kPa liegen. Die in Abb. 45 dargestellte Ziehharmonika mit Perioden $P=16$ kann mit einem FULCE-Aktuator mit der selben Aktivlänge ($l_{\text{FULCE}}=l_{\text{PDMS}}=4,8$ mm) des strukturierten PDMS-s auf $\lambda_{e1}=145\%$ gedehnt werden. Die Reaktionskräfte zeigen eine Gegenspannung von $\sigma_z \approx 15$ kPa ($F_z \approx 20$ mN, bei einem Querschnitt von $A_{\text{FULCE}}=1,28$ mm²).

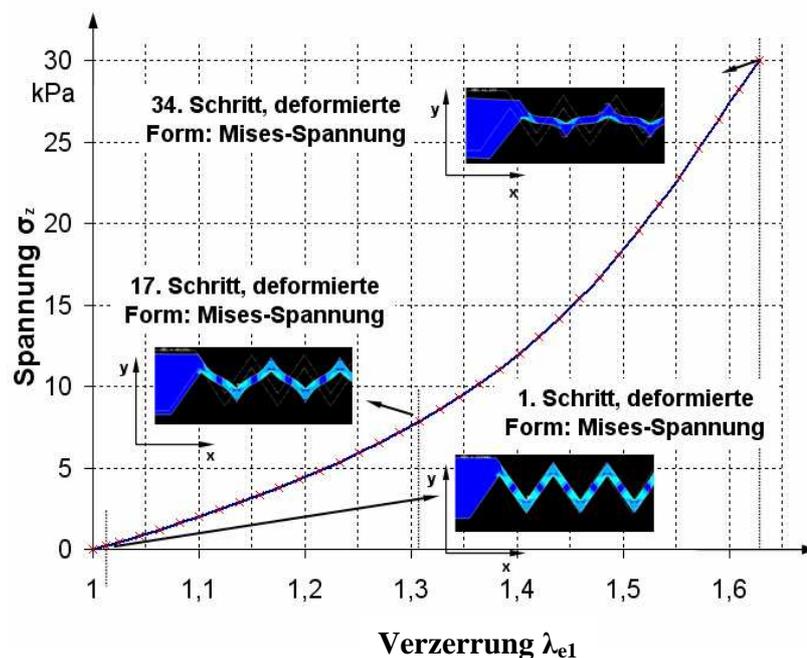


Abbildung 46: Simuliertes Spannungs-Verzerrungs-Diagramm der Mikro-Ziehharmonikastruktur in 34 Schritten, lineare Wegerregung und nichtlineare statische Lösung.

Bei obigem Beispiel kann der Wirkungsgrad der Dehnung η_{Dehnung}^* aus dem Verhältnis der zur Verfügung stehenden Arbeit W_a und der nötigen Arbeit W_z der gleichlangen Aktuatorstreifen des strukturierten PDMS bei dem größten Einschnüren des Aktuators bestimmt werden:

$$\eta_{\text{Dehnung}}^* = \frac{W_z}{W_a} = \frac{\frac{\sigma_z}{A_z} \cdot u_z}{\frac{\sigma_a}{A_a} \cdot u_a} \quad (50)$$

Bei diesem Fall sind die beiden Flächen A_a , A_z und die beiden Dehnungslängen u_a , u_z gleich, daher vereinfacht sich auch der Zusammenhang wie folgt:

$$\eta_{Dehnung}^* = \frac{W_z}{W_a} = \frac{\sigma_z}{\sigma_a} \approx 49\% . \quad (51)$$

Das angegebene Verhältnis (51) ist nur auf die mechanische Arbeit zwischen FULCE-Aktuator und strukturiertem Siloxane bezogen, es beinhaltet den thermischen Wirkungsgrad der Bewegung nicht. Der Wirkungsgrad ist in einem Punkt angegeben und ändert sich mit dem Arbeitspunkt (Temperatur) des Systems, sowie mit der verwendeten Periodenzahl (P, bzw. deformierbare Länge $l_{PDMS}=n \cdot P$) und der zur Verfügung stehenden Aktuatorlänge (l_{FULCE}).

Ein Vergleich zwischen der nachgiebigen Struktur und des unstrukturierten PDMS zeigt den Unterschied zwischen den Elastizitäten beider Strukturen. Um unstrukturiertes Silikon auf eine Verzerrung von $\lambda_{e1}=1,62$ zu bringen, soll die Spannung $\sigma_{zu}=1,28$ MPa (Abb. 39) angebracht werden. Es genügt zur selben Verzerrung bei nachgiebigem PDMS nur $\sigma_{zs}=30,1$ kPa (!) (Abb. 46).

3.7 Sensorverhalten mit Anlagern von Rußpartikeln an der Oberfläche der Faltenstruktur

Die Kontraktion des Aktuators wurde bei der Greifer-Struktur mit Hilfe eines äußeren Messgeräts (z.B. mit einem Laser-Triangulationsmessgerät) gemessen [Kapitel 2.3], (Abb. 26). Die Methode ist zwar genau, aber aufwändig, da zur Messung eine Reflexionsfläche am beweglichen Teil der Mikrostruktur befestigt werden muss. Eine weitere Miniaturisierung der Struktur würde die Messung dieser Wege verhindern, da die Sicherung der Reflexionsfläche durch den Laserspot-Durchmesser ($d_{Laser} \approx 0,8$ mm) immer größere Schwierigkeiten bereiten würde.

Bei der Ziehharmonikastruktur wurde bisher die Nachgiebigkeit der Struktur genutzt. Es war wichtig, dass sie der Kontraktion des Aktuators folgen kann (Abb. 40). Da die Verzerrung der Faltenstruktur direkt die Kontraktion des Aktuators widerspiegelt, ist die Verwendung der Ziehharmonikastruktur als Sensorelement sinnvoll. Zuerst soll dazu ein sich mit der Dehnung proportional änderndes messbares elektrisches Signal erzeugt werden.

Martin Chambers (FULCE-Team, in Slowenien) hat gezeigt [44], dass FULCE-Materialien mit Adsorption von Kohlen-Nanopartikeln (Leitruß) auf der Oberfläche elektrisch leitfähig gemacht werden können. Wärme kann direkt um den Aktuatorfilm mit einer Widerstandsheizung erzeugt werden. Mit Hilfe dieser Technik lässt sich eine effektive Bewegung mit den bisher höchsten Schaltfrequenzen erzeugen. Der elektrische Widerstand wird an der Oberfläche durch Partikelleitfähigkeit gebildet. Die zu erwärmende Masse ist niedrig gehalten, denn die Wärme wird direkt durch die berührende Oberfläche in das Material geleitet.

Der direkte Kontakt der leitenden Partikeln mit der Aktuatorfläche verhindert die Längenänderung des Aktuators nicht wie bei früheren Experimenten, wo die leitenden Partikeln mit Polymer vermischt auf der Oberfläche aufgebracht (aufgesprüht) worden

waren [35] (eine passiv elektrisch leitende Polymerschicht verhindert die Kontraktion des Aktuators jedoch).

Die Partikeln sind bei Adsorption in der Oberfläche (nahe der Oberfläche) angelagert und teilweise in das Material (zwischen die Molekülketten) eingedrungen. Sie können sich während des Schaltens frei bewegen, so dass die elektrische Leitfähigkeit gleichzeitig erhalten bleibt.

Die selbe Technik wird genutzt, um strukturiertes PDMS elektrisch leitfähig zu machen. Die Dehnung der Ziehharmonikastruktur verursacht eine messbare elektrische Spannung aufgrund der Widerstandsänderung der leitenden Schicht.

3.7.1 Technologie der Rußpartikelanlagerung auf dem mikrostrukturierten Silikon

Für die Experimente werden eine Ziehharmonikastruktur mit $0,28 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ und PDMS-Streifen mit $0,25 \times 4 \times 80 \text{ mm}^3$ ausgewählt. Es werden Rußpartikel von Degussa AG (Typ: PRINTEX XE2) für die Experimente verwendet.

Um die Rußpartikel in hoher Konzentration auf der Oberfläche anzulagern, werden die folgenden Prozessschritte nacheinander durchgeführt:

- Vorbereitung der Teststrukturen in Cyclohexan (C_6H_{12}) für 24 Stunden, Quellen der Strukturen: isotrope Längenänderung von $\varepsilon \approx 30\%$ ($(\Delta V + V)/V \approx 220\%$).
- Dispergieren von Rußpartikeln in Toluol (andere, Methylbenzol, C_7H_8) mit Magnetrührer mit einer Massenkonzentration von $\rho^* = 7,5 \text{ g/l}$.
- Die gequollenen Proben werden in die Ruß-Toluol-Mischung getan und die Mischung wird mit Ultraschall behandelt (für ≈ 8 Stunden, $f = 30\text{-}40 \text{ kHz}$).

Die Proben werden nach dem Ende des Experiments aus der Mischung genommen. Wenn sich das Lösungsmittel von den Proben entfernt hat (einen Tag später), wird die ursprüngliche Geometrie der Probe zurückgewonnen.

Die Tests zeigen, dass ein großer Anteil der Partikeln an der Oberfläche angelagert wird. Bei strukturierten Proben ist die Partikelleitfähigkeit höher, was an der Erscheinung ihrer Farbe auch zu erkennen ist.

Bei strukturierten Silikonproben (Ziehharmonika) konnten alle Proben gleichmäßig beschichtet werden (bei der Leitfähigkeit sind keine eindeutigen Unterschiede zu erkennen, bei nicht strukturierten Proben dagegen war die Schichtkonzentration sehr schlecht ($\approx 40\text{-}50\%$ der Flächen waren auch messbar

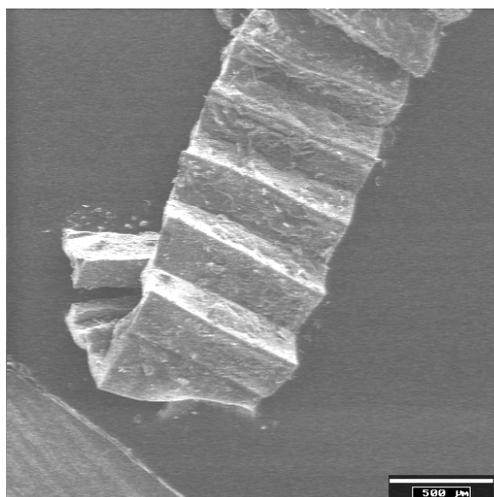


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) der beschichteten, mikrostrukturierten Silikonziehharmonika.

leitfähig).

Silikone sind gute Isolatoren vor dem „Doping“. Nach der Rußpartikelbehandlung werden die angelagerten Partikel an der Oberfläche eine leitfähige Schicht bilden, welche während der Deformation erhalten bleibt. Die Dehnung der passiv-elastischen Silikonmembran verursacht die Verlängerung der leitenden Länge und so eine Veränderung des elektrischen Widerstandes. Die Aufnahme der leitfähigen Ziehharmonika mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) ist in Abb. 47 zu sehen. (Das Silikon, sonst mit Isolatoreigenschaften, muss vor der REM-Untersuchung nicht besputtert werden.) Ein weiterer Vorteil der Technologie ist, dass der Oberflächenwiderstand nach dem Doping gering ist, da sich die leitende Schicht direkt auf der Oberfläche befindet. Eine einfache Kontaktierung einer leitenden Elektrode (z.B. metallisch aus Kupfer oder Aluminium) kann eine stabile Leitfähigkeit des elastischen Systems ermöglichen.

Es wurden Experimente mit Kombinationen von aneinander vernetzten Silikon- und FULCE-Strukturen (wie in Kapitel 3.4 gezeigt wurde) durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass wegen des unterschiedlich starken Quellvorgangs von FULCE und Silikon die Beschichtung nach dem Vernetzen der beiden Materialien nicht möglich ist (Silikon hat isotropes, FULCE hat anisotropes Quellverhalten). Die beiden Materialien trennen sich voneinander an der Materialgrenze. Eine mögliche Reihenfolge zur Herstellung eines solchen hybrid-leitfähigen Systems wäre, wenn die Beschichtung vor der Vernetzung der beiden Materialien erfolgen würde. In diese Richtung wurden aber keine weiteren Versuche durchgeführt.

Ein Modellversuch wurde dennoch gestartet, um die Strukturierbarkeit dieser Karbonschicht zu untersuchen. Es wird bei dem Experiment davon ausgegangen, dass eine geeignete Maskierung das Anlagern von Rußpartikeln an definierten Stellen verhindern kann. Das positive Ergebnis des Tests erlaubt es, elektrische Leitbahnen auf den Elastomeroberflächen zu gestalten und dadurch auch ortsabhängige Erwärmungen und/oder gleichzeitig die Signalerfassung für Deformationsuntersuchungen nebeneinander zu bilden.

Ein Zwischenschritt wird bei der Strukturierung der Leitbahn auf der Elastomeroberfläche eingefügt. Die Tests werden mit unstrukturiertem Silikon ausprobiert. Die Strukturen werden nach dem Quellen im Lösungsmittel zwischen durchstrukturierten Siliziumplatten gelegt und leicht zusammengedrückt befestigt (Abb. 48). Die Sandwichstruktur wird daher zur Beschichtung in die Ruß-Toluol-Mischung gegeben und die oben beschriebenen Prozesse erneut durchgeführt. Nach Ende der Beschichtungszeit werden die Maskierungsplättchen entfernt und abgewartet, bis sich die Lösungsmittelreste von der Oberfläche entfernt haben. Das Ergebnis ist in Abb. 49 zu sehen. Die Beschichtung ist nicht fehlerfrei, da sich Rußpartikel zwischen der Silizium-

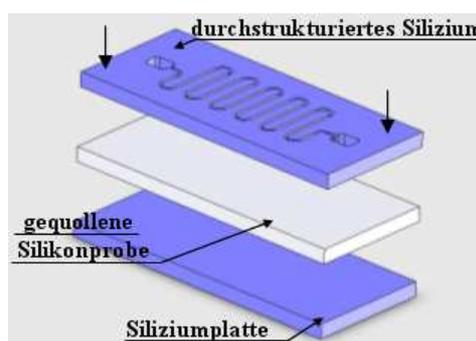


Abbildung 48: Schematische Darstellung zur Anordnung des Strukturierungstests. Die gequollene Silikonprobe wird zwischen zwei Silikonplatten befestigt. Der Versuch wird im geschlossenen Zustand durchgeführt.

platte und der Probe anlagern (diffundieren) können. Die Konzentration der Rußpartikel erlaubt aber keine kontinuierliche Leitbahn auf diesem Gebiet. Die Maskierung ermöglicht daher eine eindeutige Leitbahnbestimmung an der Oberfläche des Elastomers.



Abbildung 49: Strukturierte leitfähige Russpartikelleitbahn auf einer PDMS-Oberfläche.

Die Leitbahnbreite betrug in der Maske $d_{\text{Maske}}=400 \mu\text{m}$. Diese Geometrie wurde auf das gequollene Silikon übertragen. Nach dem Schrumpfen war die Geometrie der übertragenen Leitbahn auf der Silikonoberfläche $d_{\text{Leitbahn}} \approx 307\text{-}311 \mu\text{m}$ ($\approx 1/1,3$ [*100%]).

3.7.2 Ergebnisse der Rußpartikelbeschichtung

Die beschichtete Ziehharmonikastruktur wird zwischen zwei linearen Tischen mit einer Mikrometerschraube (Hers: OWIS) aufgeklebt, und beide Enden werden mit einem Kupferdraht mit einem Durchmesser $d_{\text{Draht}}=0,2 \text{ mm}$ kontaktiert (Abb. 50). Die zwei Elektroden und der elastische Widerstand werden als ein Widerstand einer vollen Wheatstoneschen Brücke geschaltet. Die Messbrücke wird mit $U=5\text{V}$ -Speisespannung betrieben, die Messwerte werden mit einer Datenerfassungskarte (DAQ, Typ: Labjack U12) aufgenommen. Mit der Verstellung der einen Messschraube wird die Ziehharmonikastruktur ausgedehnt. Die DAQ-Karte nimmt die zeitliche Spannungsänderung am elastischen Widerstand auf. Das Experiment hat gezeigt, dass diese Art von Partikelleitfähigkeit nicht nur von der Position, sondern auch von der Zeit abhängt. Die

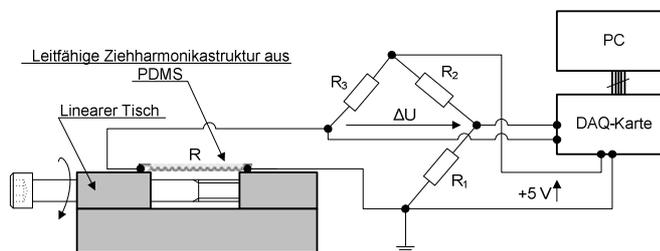


Abbildung 50: Messprinzip zur Charakterisierung des Sensorverhaltens der elektrisch-leitfähigen Ziehharmonikastruktur.

eingestellten Positionen haben durchschnittlich eine Einstellzeit von ≈ 70 s. Abb.

51 zeigt Einstellzeiten des Widerstandes der Ziehharmonika für drei verschiedene Positionen (λ_{e1}).

Im zweiten Experiment wird die Widerstandsänderung mit der Verstellung des Weges ermittelt. Die Positionen zeigen eine 1,76-fache Änderung des Widerstandes während der Verzerrung von $\lambda_{e1} = 100\%$ bis zu der maximalen Verzerrung der Ziehharmonika $\lambda_{e1max} = 130\%$ (Abb. 52, links). Die bei 100% liegende Verzerrung bedeutet den undeformierten Zustand der Struktur. Die gemessenen Wider-

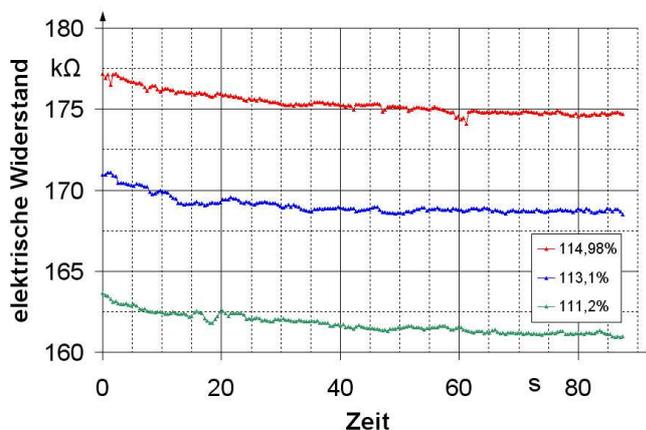


Abbildung 51: Zeitliche Abhängigkeiten der zu der Verzerrung gehörenden Widerstände bei der leitfähigen Mikro-Ziehharmonikastruktur.

standswerte bilden die Verzerrung der Struktur durch das Biegen der leitenden Ziehharmonikastruktur ab. Der spezifische Widerstand kann mit Formel (52) aus Querschnitt und Länge der stromdurchflossenen elastischen Strukturen berechnet werden:

$$R = o_{\text{harmonika}} \cdot \frac{n \cdot P}{2 \cdot A_{Lq} \cdot \cos \alpha} = o_{\text{harmonika}} \cdot \frac{n \cdot P}{2 \cdot d \cdot l_{\text{breite}} \cdot \cos \alpha} \quad (52)$$

Die gemessene Länge der Struktur ist $l = 10 \cdot P \approx 2,67$ mm mit einer Breite $l_{\text{breite}} = 1,4$ mm und Dicke $d = 0,05$ mm.

Bei der Berechnung wird angenommen, dass die Dicke der sich auf allen Seiten befindlichen Leitbahnen gleich der Strukturdicke d ist. Der spezifische Widerstand der Struktur (bei $\lambda_{e1} = 100\%$) ist daher $o_{\text{harmonika}} = 211,5 \Omega\text{cm}$ (n : Anzahl der in der Messung

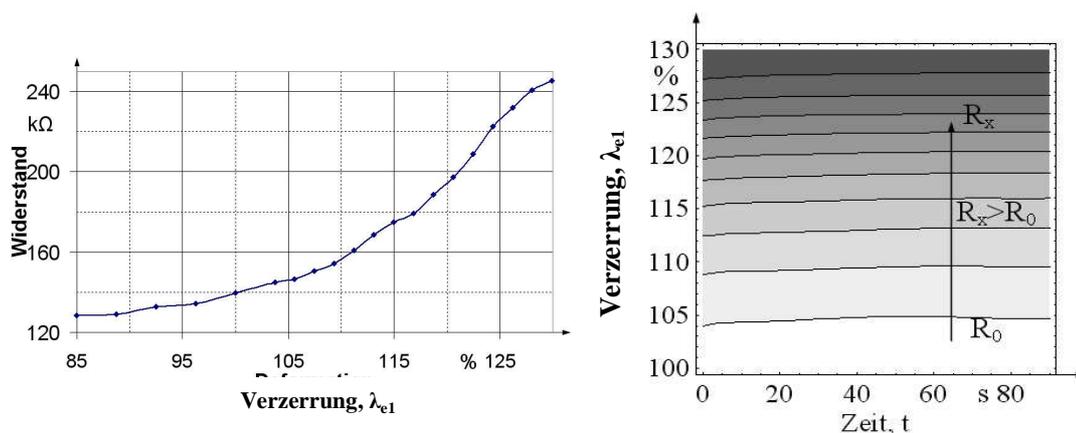


Abbildung 52: Widerstands-Verzerrungs-Diagramm der elektrisch leitfähigen Ziehharmonikastruktur aus Silikon (links) und charakteristische Kennlinien der strukturierten und mit Rußpartikel angelagerten PDMS-Faltenstruktur, $f_R = f(t, \lambda_{e1})$.

teilgenommenen Perioden). Das Diagramm (Abb. 52, links) zeigt die statischen Zustände der eingestellten Verzerrungen ($t > 70$ s). Die Messpunkte bilden daher eine Fläche. Eine spezielle 2-D-Darstellung der Widerstände mit Niveaulinien ($\lambda_{e1} = 100..130(\%)$, $t = 0..90$ (s)) zeigt Abb. 52 rechts (bei $R_0(t=90s, \lambda_{e1}=100\%) = 140$ k Ω ; $R_x(t=90, \lambda_{e1}=130\%) = 245,8$ k Ω).

Der Widerstand fällt bei der Einstellung einer bestimmten Position um maximal $\sim 1,2\%$ ($1 - \Delta R/R$) bis zum Erreichen des konstanten Widerstandes (umgerechnet auf Verzerrungsansicht $1,2\% \sim 32$ μm).

Die maximale Standardabweichung der Messung beträgt nach (53) $\delta_{x_{\text{max}}} = \pm 325 \Omega$, wobei die δ_x -Werte aus $N=500$ Werten ermittelt werden:

$$\delta_x = \sqrt{\frac{N \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N \cdot (N-1)}} \quad (53)$$

Der maximale relative Fehler der Messwertbestimmung beträgt nach $\Delta F_{\delta x} = \delta_{x_{\text{max}}} / R_{x_{\text{max}}} \rightarrow \pm 0,25\%$. Der maximale Fehler der zu messenden Verzerrung kann aus $\Delta F_{\delta x}$ bestimmt werden $\rightarrow \Delta \lambda_{e1\delta x} = 1_{100} \cdot \Delta F_{\delta x} = \pm 6,7$ μm ($l = 2,67$ mm).

Der Wert $\Delta \lambda_{e1\delta x}$ kann mit einer besseren Kontaktierung oder mit einem schnelleren Scannen der Datenerfassungskarte minimiert werden. Die Standardabweichung ist höher nahe der Position $\lambda_{e1} = 100\%$, bei höheren Verzerrungen ($\lambda_{e1} \approx 130\%$) verkleinert sich auch der maximale relative Fehler auf $\Delta F_{\delta x} = \pm 0,12\% \rightarrow \Delta \lambda_{e1\delta x} = 1_{130} \cdot \Delta F_{\delta x} = \pm 4,2$ μm ($l = 3,47$ mm). Die Standardabweichung verkleinert sich während der Messung wegen der Selbsteinspannung der Kontaktflächen zwischen den Messelektroden.

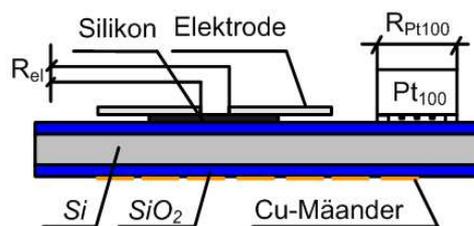


Abbildung 53: Messprinzip bei Charakterisierung des mit Rußpartikeln beschichteten Silikons.

Eine bessere Möglichkeit für das Einspannen der elastischen Struktur zwischen leitenden Flächen wird in Kapitel 3.8 gezeigt.

Eine elegante Lösung mit Hilfe des Black-Silicon-Bondens wird bei nicht strukturierten, aber elektrisch leitenden Elastomeren vorgestellt, wobei die Messabweichungen der Kontaktwiderstände auch minimiert werden können.

Die Temperaturabhängigkeit des mit Rußpartikeln beschichteten Elastomers wurde untersucht um festzustellen, ob bei den Strukturen entweder Wärmeausdehnung oder andere temperaturabhängige Effekte die Dehnungsmessung beeinflussen können. Zur Messung wurde nicht

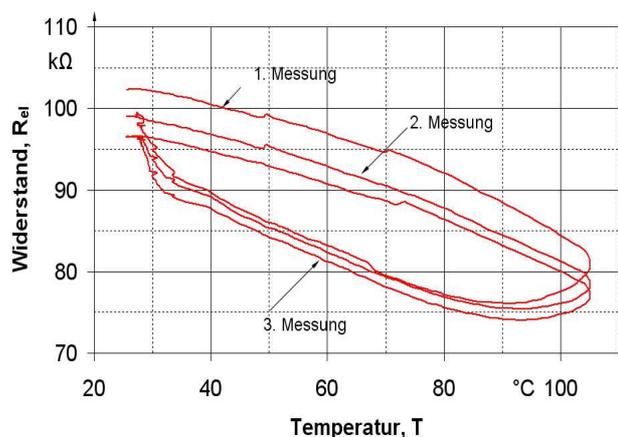


Abbildung 54: Thermischer Einfluss auf die Rußpartikel-Leitfähigkeit der Silikonoberfläche.

strukturiertes Silikon verwendet. Den Messaufbau zeigt Abb. 53. Das beschichtete Silikon $V=0,25 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ wurde auf eine beheizbare Platte gelegt, und zwei Stahlfolienkontakte mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ wurden in einem Abstand von $2,8 \text{ mm}$ auf den Silikonfilm gelegt und mit einer Klemme befestigt. Die Siliziumplatte enthält auf der Rückseite einen Kupfermäander und eine SiO_2 -Schicht auf beiden Seiten, die die leitenden Flächen von einander abisoliert.

Wärme wird mit Hilfe der Kupferschicht in das System geleitet. Die Temperatur wird an der Oberfläche mit einem Platinenwiderstand (R_{Pt100}) gemessen. Die Widerstandsänderung (ΔR_{el}) des Silikonfilms wird während eines Vorgang (Aufheizen bis $T=100^\circ\text{C}$ und Abkühlen bis T_{Raum}) ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen (Abb. 54), dass der Volumenausdehnungskoeffizient des Silikons ($\gamma_{\text{Silikon}}=9,6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$) großen Einfluss auf die Messung mit elastischem Material hat, siehe Formel (54). Der Widerstand fällt bei der Erhöhung der Temperatur, da sich das Elastomer während der Erhöhung der Temperatur verlängert und sich dadurch „knickt“ und gleichzeitig deformiert.

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (54)$$

Die Messung zeigt gleichfalls einen anderen Effekt. Das Elastomer deformiert sich zwischen den beiden Einspannungen. Der Spannungsausgleich ist teilweise reversibel, teilweise aber auch irreversibel während der Abkühlung. Der irreversible Teil verkleinert den gemessenen Widerstand (wird mit jedem Zyklus kleiner) und verursacht, dass der originale Widerstand nach dem ersten Zyklus nie wieder erreicht wird. Der Anfangswiderstand wird nach vier bis fünf Zyklen immer gleich groß sein. Die reversible Widerstandsänderung stammt von der Wärmeausdehnung des Systems und von der Oberflächenreibung zwischen Silizium und Silikon. Die Temperaturänderung wurde möglichst langsam ($\approx 2\text{-}3 \text{ }^\circ\text{C/s}$) vorangetrieben, damit die Messung nahezu statisch betrachtet werden kann.

3.8 Mikrotechnische Lösung der elektrischen Kontaktierung elektrisch leitfähiger Elastomerfilme

Die Schwierigkeit der mikrotechnischen Integration elastischer Materialien besteht darin, dass die meisten in der Mikrotechnik verwendeten Fügeverfahren an feste Materialien mit hohen Elastizitätsmodulen angepasst sind (Silizium-Silizium oder Glass-Silizium Bonden usw). Systeme, die entweder aus elastischen Materialien bestehen oder diese Materialien enthalten, können aber nur bei niedrigen Temperaturen meist ohne große zusätzliche Kräfte gefügt werden.

In diesem Kapitel wird die Kombination zweier völlig neuer Techniken vorgestellt. Die eine ist das sogenannte Black-Silicon-Bonden, die das Bonden bei Raumtemperatur ermöglicht. Die andere ist die Rußpartikel-Beschichtung von FULCE-Aktuatoren, wodurch der Elastomer-Aktuator elektrisch kontrollierbar ist. Das Ziel der Kombination beider Techniken ist, dass das elektro-thermomechanische elastische System dadurch in

einem klassischen mikrostrukturierten Si-System durch Black-Silicon-Bonden integrierbar sein wird. Der erste Schritt der Kombination der beiden Techniken ist die Gestaltung der elektrischen Kontaktierung des elastischen Systems in Siliziumstrukturen.

Zum Test werden Aktuatoren verwendet, die mit der im Kapitel 3.7.1 beschriebenen Technik mit Rußpartikeln beschichtet sind. Mit einer geeigneten Siliziumstruktur wird die in der Abbildung 55 dargestellte Verbindung zwischen der Struktur und dem elektrisch leitenden Aktuator gestaltet. Die Verbindung wird zwischen den beiden Siliziumstrukturen mit dem Black-Silicon-Bonden gesichert. Die elektrische Kontaktierung zwischen der leitenden Schicht des Aktuators wird mit einer Kupfer-Bahn auf der Oberfläche der Struktur gelöst.

Im Folgenden werden die zu dieser Technik verwendeten Technologieschritte beschrieben.

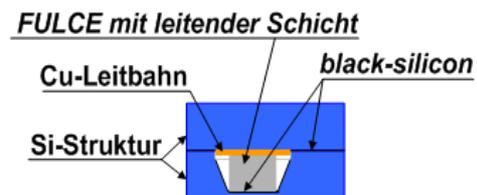


Abbildung 55: Schematische Darstellung der elektrischen Kontaktverbindung zwischen der Siliziumstruktur und dem elektrisch leitenden Aktuator.

3.8.1 Verwendete Technologie

Das Black-Silicon-Bonden

In der Mikrotechnik existieren etliche Bondtechniken zum Fügen struktureller Bauteile, wie anodisches Bonden (zwischen Si-Glas) oder Silizium-Direkt-Bonden (SDB, auch zwischen Si-Si). Um bei Raumtemperatur ausreichend starke Bondkraft zwischen Silizium-Silizium zu sichern, kann Silizium-Direkt-Bonden verwendet werden. Das Zusammenfügen von zwei polierten glatten Oberflächen (pre-bonding) und das Anwenden von zusätzlichem Druck wären geeignet zum Zusammenfügen der Siliziumstrukturen mit elastischen Materialien dazwischen.

Größere qualitative Sicherheit und einfacheres Einordnen innerhalb der Technologieschritte bietet aber eine neue Entwicklung von M. Stubenrauch an der TU Ilmenau. Die Nutzung von Black-Silicon (Schwarzes Silizium) bietet für das Bonden zweier Siliziumstrukturen [48] neue Möglichkeiten in der Verbindungstechnik. Schwarzes Silizium ist ein Nebeneffekt mehrerer RIE (Reactive Ion Etching)-Prozesse. Der Prozess ist ein äußerst sensibles Gleichgewicht zwischen Ätzen und Passivieren. Der normale Ätzprozess wird daher so verändert, dass die Passivierung dominant wird und durch Selbstmaskierung der zu ätzenden Siliziumoberfläche „grasartige“ Nadeln in die Tiefe geätzt werden.

Das hier behandelte und für das Bonden genutzte schwarze Silizium wurde im modifizierten ASE[®] (Advanced Silicon Etching)-Verfahren im ICP-System (Inductively Coupled Plasma) erzeugt. Der Prozess dauert etwa 20-30 min, wobei 20-30 µm von der gesamten Waferdicke einseitig geätzt wird (Nadeln sind dabei etwa ≈20-25 µm lang).

Dieser Prozess stellt meistens einen der letzten Technologieschritte unter den Mikrostrukturierungsprozessen dar, denn Black-Silicon-Bonden ist empfindlich, weitere

Strukturierung oder Maskierung ist bis heute eher problematisch. Das Aussägen der einzelnen Chips und das Fügen folgen auf den Prozess nach der Gestaltung der Mikro-Nadeln. Einfaches Fügen der Siliziumoberflächen führt zu einer „prebonding“-ähnlichen Verbindung, die aber nachher die Strukturen noch zerstörungsfrei lösen lässt. Erst mit zusätzlichem Druck von $p \approx 50 \text{ MPa}$ wird die Verbindung nur mit Zerstörung der Struktur trennbar und bis zur maximalen Belastung haltbar. Die zusammengefügt Siliziumnadeln auf der entgegengesetzten Fläche bilden eine durch Kraft unterstützte formschlüssige Verbindung.

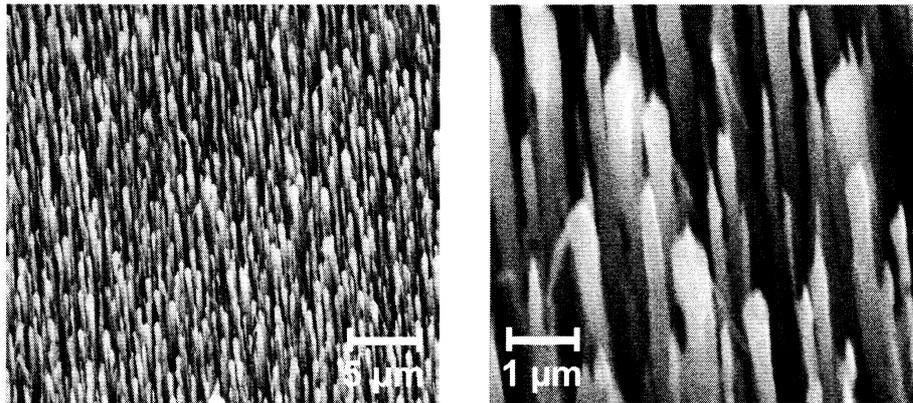


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) der Black-Silicon-Struktur [72].

Black-Silicon-Bonden wird später für das Zusammenfügen von den in Kapitel 4 beschriebenen FULCE-Mikroventil-Chipteilen genutzt. Der selbe Prozess wird hier für die Befestigung und Kontaktierung von elektrisch leitfähigen FULCE-Aktuatoren genutzt.

Nasschemisches SiO_2 -Ätzen

Neben dem schon behandelten trockenchemischen SiO_2 -Ätzen (RIE) können diese Maskierungsschichten mit nasschemischem SiO_2 -Ätzen in HF (Flusssäure) auch vordefiniert geöffnet werden.

Es kann mit zwei Maskierungsschichten (Photolack, SiO_2 -Schicht) in klassischen Verfahren (einseitig und durchgeätzte Maskierungsschicht) zwei verschiedene Ebenen in die Tiefe (Silizium) geätzt werden. Um mehrere verschiedene Ebenen mit unterschiedlichen Tiefen in Silizium zu gestalten, werden unterschiedlich tiefe Maskierungsschichten in die SiO_2 -Schicht geätzt. Die SiO_2 -Schicht wird dabei selbst auch strukturiert. Es ist daher nötig, die Ätzzeiten und Ätzrate von SiO_2 (v_{SiO_2}) in Flusssäure gut zu kennen und sicher handhaben zu können. Bei Erreichen der nötigen Tiefe in Silizium wird die dünnste Stufe der Maskierung durchgeätzt und die nächste Ätzstufe in Silizium weitergeätzt.

Flusssäure greift die Siliziumoberfläche sehr gering an, der Ätzprozess für SiO_2 geschieht im Flusssäurebad wie folgt:



Ätzen von Si- und SiO_2 verbraucht über die Reaktion $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ F^- -Ionen. Mit Ammoniumfluorid gepuffertes HF ($\text{BHF} = \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) bewirkt die Aufrechterhaltung der Konzentration freier F^- -Ionen über $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{HF} + \text{NH}_3$ für eine konstante und kontrollierbare Ätzrate sowie homogenes Ätzen, eine Erhöhung der Ätzrate über hochreaktive HF_2^- -Ionen, eine höhere Stabilität der Lackätzmaske und einen Anstieg im pH-Wert (\rightarrow verringerte Neigung zu Unterätzen und Lackablösung).

3.8.2 Gestaltung der Verbindung zwischen der elektrisch leitenden FULCE- und der Si-Struktur

Vorherige Tests (Messung von leitfähigem Silikonteil) haben gezeigt, dass eine metallische Kontaktierung an der elastischen Oberfläche genügt, um elektrische Signale für sensorische Zwecke oder höhere elektrische Leistungen für aktuatorische Zwecke auszuleiten. Für die Tests des mikrotechnischen Aufbaus wurden FULCE-Aktuatoren verwendet, die in Slowenien von Martin Chambers (FULCE-Team Slowenien) mit Rußpartikeln angelagert worden sind. Zunächst wird die Technologie erläutert, die zur Gestaltung einer geeigneten Einspannung und elektrischen Kontaktierung zwischen den Siliziumstrukturen und dem leitenden elastischen Aktuator nötig ist.

Zum Aufbau werden zwei Wafer mit einer Dicke von $d_w=525 \mu\text{m}$ ausgewählt. Der eine Wafer hat keine gezielte Oxidschicht auf den Oberflächen (Abb. 57 a), der andere verfügt über eine feucht erzeugte Oxidschicht (Abb. 57 f). Bei der Gestaltung der Kontakte werden die folgenden Technologieschritte an den zwei Wafern durchgeführt (Abb. 57 links/rechts von oben nach unten):

- Aufdampfen von Kupfer ($d_{\text{Chrom}}=20 \text{ nm}$ Chrome und $d_{\text{Kupfer}}=400 \text{ nm}$ Kupfer) mit Lift-off-Technologie (Abb. 57 a).
- Gestaltung der Sägelinien (da sie nach dem Black-Silicon-Prozess schwer zu erkennen sind): Lithographie und trockenchemischer Ätzprozess im ICP ($d_{\text{Si1}} \approx 50 \mu\text{m}$, Abb. 57 b).
- Ablösen des Photolacks und erneute Lithographie (Schützen der Kupfer-Schicht vor den Prozessgasen im ICP, Abb. 57 c).
- Ätzen der Oberfläche im ICP, Erzeugung von „Black-Silicon“-Nadeln ($t \approx 30 \text{ min}$, Ätzrate: $v_{\text{BSi}} \approx 1 \mu\text{m/min}$, Abb. 57 d).
- Entfernen des Photolacks im Azeton und Aussägen der Strukturen (Abb. 57 e).

Prozessierung der zweiten Siliziumscheibe:

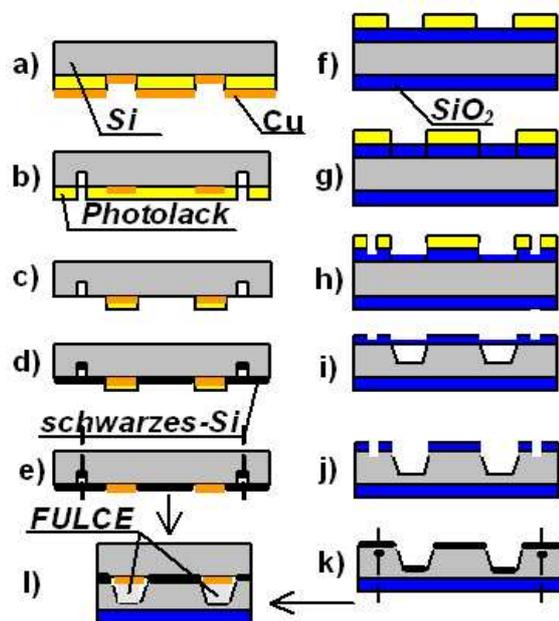


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Technologieschritte für die hybride Befestigung leitfähiger Elastomere in mikrostrukturiertem Silizium.

- Maskierung der Oxidschicht (mit einer Dicke von $d_{Ox} \approx 2,1 \mu\text{m}$) mit zwei verschiedenen Lithographieprozessen auf die Oberfläche. Durchätzen der Oxidschicht mit einem RIE-Prozess (Abb. 57 f-g)
- Oxidätzen im HF-Bad für definierte Oxidtiefe ($d_{Ox1}=0,8 \mu\text{m}$, Abb. 57 h).
- Siliziumätzen im KOH-Bad, $d_{Si1}=295 \mu\text{m}$ tief (Abb. 57 i). → Gestaltung eines Deformationsraums durch schräge Seitenwände für das Elastomer.
- Entfernen des strukturierten Restoxids in der HF und Fortsetzung des Siliziumätzens im ICP (Abb. 57 j) → Die geätzte Tiefe von $d_{Si2}=20 \mu\text{m}$ bietet Platz beim Bonden für die Kupferbahn des Silizium-Gegenstückes.
- Ätzprozess für die Erzeugung von „black-silicon“ auf der Oberfläche im ICP, Abb. 57 k, (auch e). → Beide Wafer werden beim Black-Silicon-Ätzen um etwa $d_{BSi}=20\dots30 \mu\text{m}$ dünner.

Es gilt allgemein, dass die Summe aller Ätztiefen kleiner sein soll als die Dicke des FULCE-Elastomers ($d_{FULCE} > d_{Si1} + d_{Si2} + 2 \cdot d_{BSi}$).

Das Ätzen der Black-Silicon-Schicht verursacht, dass der Aktuator in der Mikrostruktur eingespannt werden kann. Wenn die Kontraktionsrichtung des Aktuators (λ) ausgenutzt wird, spannt sich der Aktuator selbst zwischen den beiden Einspannungen durch die Vergrößerung der senkrechten Richtung der Kontraktionsrichtung (λ_{n1}) ein. Der FULCE-Aktuator wird auf die vorgesehene Verankerungsstelle platziert, und die oberen und unteren Teile des strukturierten Siliziums werden zusammengesetzt („Vorbonden“) und mit zusätzlichem Druck (Kraft von $F=5 \text{ kN}$) in einer hydraulischen Presse nochmals gepresst.

Nach dem elektrischen Kontaktieren der Teststruktur und mit Anschließen an ein Netzteil (DC 30V) kann die Güte der Verbindung während des Schaltvorganges getestet werden. Das Ergebnis dieses Tests ist in Abb. 58 zu sehen. Die deformierbare Länge des Aktuators beträgt 8 mm, für das Querschnittsmaß des Aktuators ($\approx 0,33 \times 1,5 \text{ mm}^2$) soll in der Siliziumstruktur mit dieser Technologie eine bewegungslose Einspannung gesichert sein. Eine elektrische Leistung von $P_{Heiz}=118 \text{ mW}$ ($U=22 \text{ V}$) ist nötig, um die elastische Aktuatormasse auf $T_{max}=85 \text{ °C}$ (T_{max} : maximale Schalttemperatur, bei der der FULCE-Aktuator noch Kontraktion zeigt) aufzuheizen. Der Widerstand des mit Rußpartikeln adsorbiertem FULCE-Aktuators ist $R_{FULCE}=4,1 \text{ k}\Omega$.

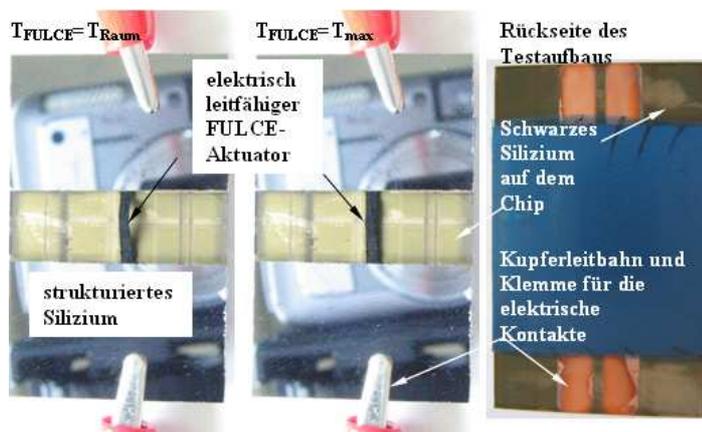


Abbildung 58: Gestaltung elektrischer Kontakte für elektrisch leitfähige Elastomere, mikrotechnische Lösung mit „black-silicon-Bonden“.

Eine elektrische Leistung von $P_{Heiz}=118 \text{ mW}$ ($U=22 \text{ V}$) ist nötig, um die elastische Aktuatormasse auf $T_{max}=85 \text{ °C}$ (T_{max} : maximale Schalttemperatur, bei der der FULCE-Aktuator noch Kontraktion zeigt) aufzuheizen. Der Widerstand des mit Rußpartikeln adsorbiertem FULCE-Aktuators ist $R_{FULCE}=4,1 \text{ k}\Omega$.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Testkonstruktion ermöglicht, Schaltzeiten von $f \geq 1$ Hz zu erzielen. Dies ist die bisher schnellste Schaltzeit, die mit thermomechanischen Aktuatoren in einem Testaufbau erreicht worden ist.

Zusammenfassung

Mit den in diesem Kapitel beschriebenen Technologien wurde gezeigt, dass sich modifiziertes Silikon durch mikrotechnische Strukturierung effektiv mit FULCE-Aktuatoren hybrid integrieren lässt, dass das Mitwirken beider Materialien für effektive Bewegungen geeignet ist. Die hybride Integration strukturierter Silikonmaterialien mit FULCE-Aktuatoren ist somit für die Erzeugung effektiver Bewegungen geeignet. Der Elastomeraktuator kann die strukturierte Ziehharmonikastruktur nur dann deformieren, wenn die Struktur auf Ziehbelastungen angelegt ist. Mit Hilfe der Rußpartikelbeschichtung kann sinnvolle Modifikationen bei Silikonstrukturen als Sensorelement erreicht werden. Die mikrotechnische Strukturierung der Rußpartikelanlagerung auf strukturierten Silikonoberflächen ist möglich. Die elektrische Kontaktierung der elastischen Materialien lässt sich mikrotechnisch auch mit Hilfe der Black-Silicon-Technik lösen. Das Black-Silicon-Bonden hat sich als effektive Methode für die Befestigung elastischer Materialien erwiesen.

Durch die gezielte Strukturierung der Rußpartikelbeschichtung können komplizierte lokale Anregungen von FULCE-Aktuatoren oder eine Signalerfassung während der Deformation in passiv elastischen Materialien erreicht werden.

4. Ventilstruktur

4.1 Mikroventile, elastische Ventile

Um den Durchfluss in flüssigkeits- oder gasgefüllten Systemen mit einem bestimmten Volumenstrom zu drosseln oder zu regulieren, werden Ventile verwendet.

Konventionelle Mikroventile nutzen zum Beispiel das elektromagnetische [49], [50], [51], das elektrostatische [52], das pneumatische [53], [54], das thermopneumatische [55], das piezoelektrische [56], [57] Prinzip oder das Prinzip des Formgedächtnisses [58], [59].

Andere Effekte, wie zum Beispiel die plötzliche Änderung einer Kapillargeometrie, können ebenfalls zum Stoppen des Volumenstroms in einem Mikrokanal führen [63], [64], [65].

Weijia Wen [66] berichtet über die Nutzung des elektro-rheologischen Prinzips für Mikroventile. Bei dieser Möglichkeit wird durch die Erhöhung des elektrischen Feldes eine Viskositätsänderung verursacht und so der Flüssigkeitsstrom in den Mikrokanälen zum Stillstand gebracht.

Haim Baum [68] hat gezeigt, dass es möglich ist, mit rein thermischen Phasenumwandlungsprozessen Flüssigkeitsströmung in Mikroventilen zu beeinflussen [67]. Elektrothermische Effekte auf Grund des Peltier-Antriebs sind ebenso bei Mikroventilanwendungen möglich.

H. Suzuki nutzt einen elektro-chemischen Effekt, um den Flüssigkeitsstrom zu kontrollieren. Eine Wasserstoffblase wird durch Änderung des Elektrodenpotentials zwischen den Elektroden kontrolliert erzeugt und geschrumpft [70].

Flüssigkeiten mit ferro-magnetischen Eigenschaften (ferro-magnetische Partikel in Nano-Größe) werden immer besser untersucht. Der magnetische Antrieb solcher Flüssigkeiten ist daher gut geeignet in Ventil- und Pumpensystemen [71].

Polymere stehen auch in der Mikrotechnik mehr und mehr im Vordergrund der Entwicklung als Aktuatoren. Auf Reizmittel reagierende Hydrogele besitzen gegenüber konventionellen mikro-fluidischen Aktuatortypen [60] den signifikanten Unterschied, dass sie abrupte Volumenunterschiede während des Schaltens ertragen und die Volumenflussreduktion ohne äußere Energiequelle durchführen. Optisch erregbare Hydrogele arbeiten dagegen mit verschiedenen Lichtwellenlängen in mikro-fluidischen Systemen [61]. „Lab-On-A-Chip“-Applikationen (Herst.: GESIM) nutzen bereits thermomechanische Hydrogel-Ventilsysteme für wässrige Medien [62]

Yevgeny Berdichevsky [69] berichtet über ein in Funktion und Materialeigenschaften (anisotrope Volumenänderung) ähnliches Prinzip, wie in diesem Kapitel beschrieben wird. In Polypyrrole kann mit Hilfe eines elektrischen Feldes eine anisotrope Volumenänderung erzeugt werden. Dadurch kann das fließende Medium im PDMS-Mikrokanal-System kontrolliert werden.

Die meisten oben genannten Prinzipien können in Pumpensystemen ihre Verwendung finden, wenn zum Beispiel das Prinzip mit Reihenschaltung oder Parallelisierung in eine fortlaufende Bewegung des fließenden oder strömenden Mediums ermöglicht wird.

Charakteristische Merkmale der unterschiedlichen Methoden sind: mit welcher Zeitkonstante sie arbeiten können, wie groß das Totvolumen des Ventils ist, welche Druckverhältnisse und Volumenströme die Systeme ermöglichen. Neben diesen zwei klassischen technologischen Aufbaumethoden können monolithische oder hybride Systeme unterschiedlich gruppiert werden, je nachdem, ob sie Flüssigkeiten oder Medien aus Gasphasen oder beides drosseln können. Die klassischen Methoden sind von außen kontrollierbar, aber dabei handelt es sich um solche, die auf die Umgebung (z.B. auf den pH-Wert) reagieren können und so keine äußere Energiequelle benötigen.

Bei der Entwicklung eines neuen Ventilstrukturprinzips wurde davon ausgegangen, dass die gummielastischen Eigenschaften des Aktuators (vor allem die Dichtungseigenschaften des Aktuators) und die anisotrope Längenänderung des Aktuators während der Bewegung einen effektiven Schließvorgang in einer geschlossenen Struktur ermöglichen können. Die Siliziumstruktur selbst und der Aktuator würden in diesem Fall eine Einheit bilden können, obwohl in dem hybriden Aufbau keinerlei feste Kontakte bestehen und benötigt werden. Ein Eckpunkt der Verwirklichung ist die Frage, wie die Elastomerfilme in die geschlossene vorgefertigte Siliziumstruktur eingeschlossen werden können. Wie in Kapitel 3.8 gezeigt wurde, ist es möglich, die Elastomermaterialien bei niedriger Temperatur (möglichst nahe der Raumtemperatur) in einer Siliziumstruktur zu befestigen (Black-Silicon-Bonden), und so elektrische Kontakte zwischen zwei Punkten des Elastomers zu gewährleisten. Die Ziele sind der hybride Aufbau eines FULCE-Mikroventils, die effektive Bewegung des Aktuators und so ein Nachweis eines Schließvorgangs für verschiedene Medien (z.B. Luft und Wasser). In diesem Kapitel werden der technologische Hintergrund des FULCE-Mikroventils mit elastischem Aktuator, sowie das Funktionsprinzip, Aufbau und Charakterisierung ausführlich erläutert.

4.2 Aufbauprinzip und Technologie der Ventilstruktur

Bei dem Aufbau eines möglichen Mikroventils mit FULCE-Aktuator soll in Betracht gezogen werden, dass vor und nach der Wärmezufuhr, ein geöffneter oder geschlossener Zustand des Ventils entstehen soll. Da bei der Montage der hybriden Struktur bei nicht belastetem Zustand des zusammengebauten Ventils die gleichen Verhältnisse (entsprechende Öffnungen bzw. Lücken zwischen Mikrokanalwand und Aktuator) und Anforderungen (nur beim Schalten wird das Dichtungsverhalten über T_{NI} genutzt) nötig sind, ist es sinnvoll, eine Konstruktion zu wählen, in der der Aktuator den Volumenstrom bei Raumtemperatur zulässt und über T_{NI} den Volumenstrom blockiert. Anders formuliert ist der undeformierte Zustand für die Montage besser geeignet.

Die in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Bewegungen nutzen die Hauptbewegung des Aktuators aus. Die zu deformierenden Teile (Silikonarme und Silikonmembrane) wurden so angeordnet, dass sie durch den Elastomeraktuator gezogen werden. Diese Methode würde nicht nur zu einem komplizierten Aufbau, sondern auch zu geringer Stabilität in der Flüssigkeitsströmung oder Gasströmung und dadurch zu geringerer effektiver Ausnutzung der Aktuarmöglichkeiten führen. Obwohl in der Hauptrichtung ein maximales $\varepsilon_{rel}=1/\lambda=145\%$ -ige Kontraktion möglich ist, bietet die Nebenbewegung ($\lambda_{n1}=\lambda_{n2}=120\%$, kalkuliert auf $\Delta V \approx 0$ nach (17-19)) dennoch in diesem Fall eine

effektivere Nutzung und einen einfacheren Aufbau einer Ventilstruktur (Abb. 59). Der Aktuator kann in der gestalteten Mikrostruktur platziert werden. Die vorgesehene Verankerungsstelle ($l_{v1} \times l_{v2}$) ist länger und breiter (Abb. 59) als die Aktuatorgeometrie

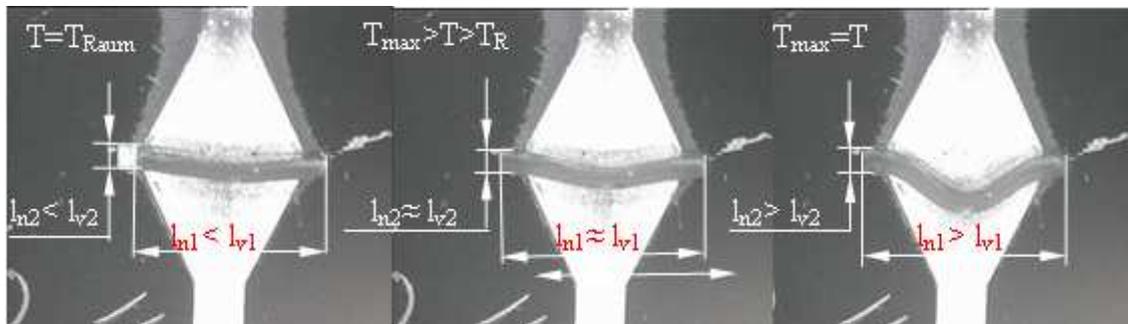


Abbildung 59: Theoretisches Bewegungssprinzip der Ventilstruktur: Die im Bild dargestellten Strukturen wurden auf eine beheizbare Platte gelegt und aufgeheizt, dabei wurde die Bewegung untersucht und aufgenommen:

links: bei Raumtemperatur,

in der Mitte: Übergang ($T_{\text{Raum}} < T < T_{\text{max}}$),

rechts: bei $T_{\text{max}} > 85 \text{ } ^\circ\text{C}$.

($l_{n1} \times l_{n2}$). Die Lücke zwischen dem Aktuator und der Wand der Teststruktur ermöglicht die einfache Montage des Elastomers.

Eine Erhöhung der Temperatur in der Teststruktur verursacht eine definierte und proportionale Formänderung des Elastomers. Es können über das Schaltprinzip die folgenden wichtigen Aussagen getroffen werden:

- Vergrößerung der Längen in der Querrichtungen (Abb. 59: senkrecht zur Orientierung der Mesogene $\rightarrow l_{n1}, l_{n2}$) \leftrightarrow gleichzeitige Schrumpfung des Elastomerfilms (da $\Delta V \approx 0$) in der Haupttrichtung ($l_1, \lambda < 100\%$)

- Selbsteinspannung des Aktuators zwischen verschiedenen Seitenwänden der Struktur während der Bewegung \rightarrow am Anfang: wegen der Montage zwischen den beiden Chiphälften, bis zum Ende der Bewegung (bis zur T_{max}): Einspannung durch Verlängerung in Querrichtungen (dementsprechende Lockerung der Einspannung zwischen den beiden Chips).

- $l_{n1} = l_{v1}$ (Abb. 59, in der Mitte) \rightarrow Ausknicken des Aktuators in der Mitte mit weiterer Temperaturerhöhung.

Der in Abbildung 59 dargestellte Effekt ist nutzbar, wenn die gewölbte Aktuatorfläche auf einem Mikrokanal trifft und das Elastomer diesen Mikrokanal dicht verschließen kann.

Um die in Abb. 59 dargestellte

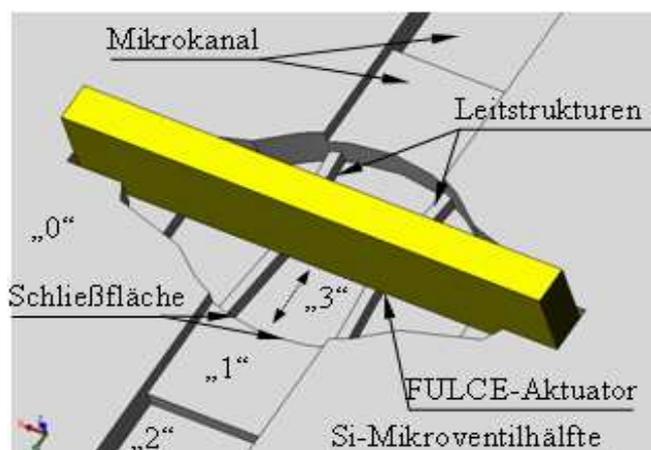


Abbildung 60: Festkörpermodell der einen Hälfte der Ventilstruktur mit FULCE-Aktuator.

Teststruktur in eine funktionsfähige und technologisch herstellbare Ventilstruktur umzusetzen, soll die in Abb. 60 zu sehende Mikrostruktur hergestellt werden. Der Durchfluss von Flüssigkeiten oder die Strömung von Gasen soll gesichert sein, dazu ist eine tiefe Kammer (Ebene „3“) vorgesehen. Um unnötige Knickvorgänge in die Tiefe wegen der geometrischen Aspektverhältnisse des Aktuators (relativ langer Elastomerfilm im Verhältnis zur Breite des Elastomers) zu vermeiden, werden zwischen den beiden Aufhängungen (Ebene „2“) des Aktuators Leitstrukturen gestaltet. Die Leitstrukturen (Ebene „2“) leiten den Elastomerfilm während des Schaltvorganges bis zur Schließfläche zur inneren Kanalöffnung des Ventils. Da der Aktuator während des Schaltens in der Haupttrichtung, wie oben behandelt, schrumpft, soll diese Bewegung mit einer zusätzlichen Ebene (Ebene „1“) im Mikrokanal kompensiert werden. Es werden zwei identische Chiphälften montiert, so dass die beiden Hälften den Aktuator möglichst symmetrisch umschließen.

4.2.1 Verwendete Technologien

Auf die hier verwendeten Technologien, wie trockenchemisches Si-Ätzen (ICP) und trockenchemisches Oxid-Ätzen (RIE), sowie Metall-Aufdampfen und Laserschneiden in der Mikrotechnik, wurde bereits in Kapitel 2 und 3 hingewiesen. Das Zusammenfügen der beiden Chiphälften wird mit Black-Silicon-Bonden bei Raumtemperatur erfolgen. Diese Technologie wurde in Kapitel 3 bei der Beschreibung der Leitfähigkeitsversuche von elektrisch leitfähigen Elastomerfilmen näher dargestellt. Die Maskierung mit mehreren Schichten, d.h. die definierte Strukturierung der SiO₂-Schicht in Flusssäure, ist in Kapitel 3.8 behandelt worden.

4.2.2 Herstellung der Ventilstruktur, Technologiestritte

Die Ventilstruktur besteht im Inneren aus zwei identischen Teilen, die den hybrid-integrierten Aktuator vollständig umschließen. Eine Hälfte des zusammengestellten Chips enthält einen Heizmäander mit elektrischen Kontaktierungsmöglichkeiten aus Kupfer. Der andere Teil beinhaltet Kontakte für die Temperaturmessung. Auf diesem Teil wird später ein Platinenwiderstand Pt100 für die Temperaturmessung mit Silberleitkleber befestigt.

Zur Technologie wird dickes Si-Wafer ($d_w=525 \mu\text{m}$) genommen, um möglichst gute Aspektverhältnisse zur

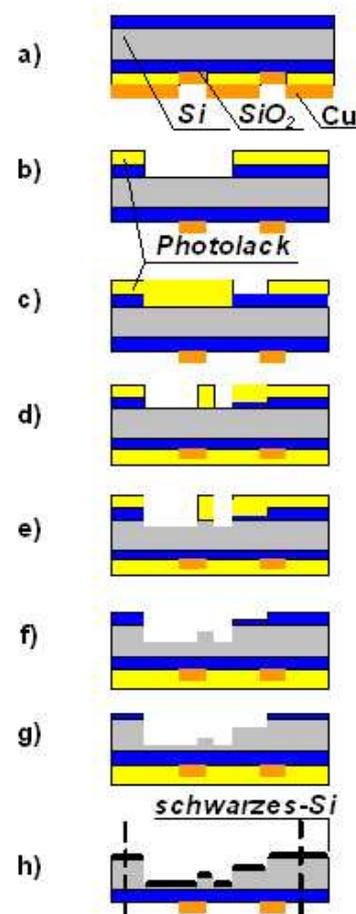


Abbildung 61: Schematische Darstellungen der Technologiestritte der Ventilstruktur.

Kontraktion des Aktuators in der Ventilkammer zu schaffen. Bei der Herstellung der Ventilstruktur werden die folgenden mikrotechnischen Prozesse am Si-Wafer durchgeführt (Abb. 61):

- Erzeugung einer Oxidschicht auf dem Si-Wafer (feucht), $d_{\text{Ox}}=2,1 \mu\text{m}$. (Diese Oxiddicke ist nötig, damit genug Raum für die Maskierung des Tiefätzens bleibt.)
- Maskierung mit Lift-Off-Lack (Photolack) und Aufdampfen einer Chrom-Schicht ($d_{\text{Chrom}}=20 \text{ nm}$) und einer Kupfer-Schicht ($d_{\text{Kupfer}}=400 \text{ nm}$) auf der Rückseite des Wafers. (Die Rückseite des Wafers ist nicht poliert, um bessere Haftung zwischen der Chrom-Schicht und SiO_2 zu erreichen, Abb. 61 a.)
- Auflösen des Photolacks in Azeton (damit verbunden das Ablösen der überflüssigen Metallschicht von der Rückseite)
- Bearbeitung der Oxidsicht auf der Vorderseite mit den folgenden Vorgängen zweimal nacheinander wiederholt, Strukturierung in verschiedenen Tiefen der Oxidschicht: Photolack-Aufbringen, Lithographie (Photolack strukturieren, Photolack entwickeln), trockenchemisches Oxidätzen (Oxid beim ersten Durchlauf durchgeätzt, Fläche A_2 , nach Abb. 62) oder nasschemisches Oxid-Ätzen (Oxid beim zweiten Durchlauf bis zur Tiefe $d_{\text{Ox1}}=1,2 \mu\text{m}$, Fläche A_1 nach Abb. 62) und Resist-Strippen (Abb. 61 b-c).
Bemerkung: Im HF-Bad soll die schon strukturierte Rückseite (aufgedampfte Kupferschicht) mit einer zusätzlichen Photolackschicht geschützt werden.

- Maskierung erneut mit Dicklack (Abb. 61 d). Dies dient direkt als eine Maskierung für die Tiefätzstruktur (Fläche A_3 nach Abb. 62).

- Trockenchemischer Ätzprozess im ICP bis zu einer Tiefe $d_{\text{Si1}}=120 \mu\text{m}$ nach Abb. 61 e (Fläche A_3 wird zuerst in das Silizium geätzt, nach Abb. 62).

- Resist-Strippen von der Vorderseite und trockenchemischer Ätzprozess im ICP: die zweite Ätzstufe (A_2 nach Abb. 62) mit einer Ätztiefe von $d_{\text{Si2}}=170 \mu\text{m}$ (Abb. 61 f).

- die Maskierung (SiO_2 -Schicht) der zweiten Ätzstufe im HF-Bad entfernen ($d_{\text{Ox2}}\approx 760 \text{ nm}$) und erneut trockenchemischer Ätzprozess im ICP für die dritte Ätzstufe (A_1 und A_1' , $d_{\text{Si3}}=160 \mu\text{m}$, Abb. 61 g).

Bemerkungen: Die Strömungen (Ätzgas, Plasma) verursachen im ICP keine gleichmäßigen Verhältnisse in der Maskierung. Die SiO_2 -Schicht bleibt am Rande des Wafers dicker, in der Mitte wird er mehr angegriffen. Die Schichtdickenunterschiede können etwa $\Delta d_{\text{Ox}}=100\dots 300 \text{ nm}$ betragen. Das Ätzen erfolgt mit einem zusätzlichen Keramikring, der die mechanische Stabilität des stark durch Tiefätzen geschwächten Wafers erhöht und so die Bruchgefahr des Wafers minimiert.

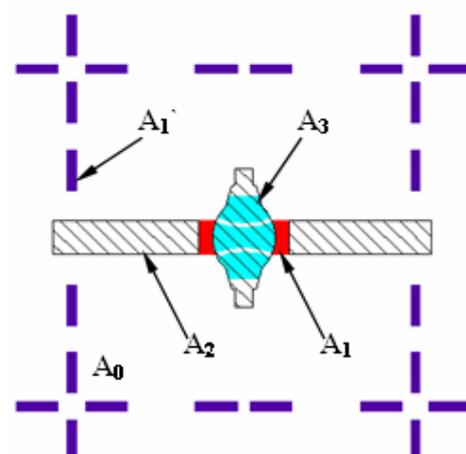


Abbildung 62: Unterschiedliche Maskierungsschichten des Tiefätzens der Ventilstruktur.

- Entfernung der Restoxid-Schicht von der Vorderseite im HF-Bad ($d_{\text{Ox3}} \approx 500 \text{ nm}$).
 - Resist-Strippen von der Rückseite → Es könnte die Nadelbildung auf der Vorderseite negativ beeinflussen (die Temperaturverhältnisse können sich durch die Photolackschicht unerwünscht verändern).
 - „Bildung“ von „Black-silicon“ im ICP (Abb. 61 h).
- Bemerkungen: Der Wafer wird bei diesem Prozess um etwa 20-30 μm dünner. Der Ätzprozess der Nadelbildung dauert etwa 20-30 min. Das dazu nötige Gleichgewicht zwischen Ätzen und Passivieren lässt Nadeln auf der ganzen Oberfläche des Wafers (außer auf den senkrechten Seitenwänden) „aufwachsen“. Nach dem letzten Ätzschritt bleibt eine Restmembranendicke $d_{\text{Membran}} \approx 50 \mu\text{m}$ (gemessen: zwischen A_3 und der Rückseite des Chips, Abb. 60).
- Aussägen der Ventilstrukturen → Sie können nachher aufgrund der nicht polierten Rückseite des Wafers von der Sägefolie getrennt werden, ohne dabei die Kupferschicht abziehen oder ihre Leitfähigkeit zu beschädigen (Abb. 61 h).

Beim 5%-igen HF-Bad bei Raumtemperatur wurden Ätzraten von $v_{\text{SiO}_2} = 84 \text{ nm/min}$ der SiO_2 -Schicht gemessen. Die Siliziumätzrate im ICP betrug durchschnittlich $v_{\text{Si}} = 2,2 \mu\text{m/min}$. Im ICP ist zwar eine gute Selektivität des Siliziums bezüglich SiO_2 vorhanden, dennoch soll beim Tiefätzen beachtet werden, dass die SiO_2 -Ätzrate im ICP während des Siliziumätzens $v_{\text{SiO}_2} \approx 1,3 \text{ nm/min}$ beträgt. In Tabelle 63 sind sowohl die Technologieschritte des Ätzens, die Reihenfolge der Maskierung und die Reihenfolge des Tiefätzens der betroffenen Flächen im ICP, als auch einige Maskierungseigenschaften zusammengefasst.

Fläche	Photolacktyp	Ätzmittel bei der Gestaltung der Maskierung	Reihenfolge der Maske-aufbringens	Reihenfolge des Tiefätzens im ICP	Ätztiefe im ICP
A_3	Dicklack	-	3.	1.	120 μm
A_2	Standard Photolack → SiO_2	RIE SiO_2 - (durch)Ätzen	1.	2.	170 μm
A_1 (& A_1')	Standard Photolack → SiO_2	HF-Bad SiO_2 -Ätzen $d_{\text{Ox1}} = 1,2 \mu\text{m}$ tief	2.	3.	160 μm

Tabelle 63: Zusammenfassung der Technologien der Maskierung und des Tiefätzens bei der Ventilstruktur. A_1 , A_2 , A_3 (bzw. A_1' mit A_1 zusammen) sind die nacheinander übertragenen Folienmasken auf der Vorderseite der Waferoberfläche.

Wenn die für die Gestaltung der Ventilstruktur zu ätzenden Flächen insgesamt als Fläche A (A_1' nicht betrachtet) bezeichnet werden, wird die Struktur der einzelnen Teilflächen wie folgt geformt:

$$\begin{aligned} A_2 \cup A_1 &= A \\ A_2 \cap A_1 &= 0 \end{aligned} \quad (56)$$

$$A_1 \cap A_3 = 0, \quad (57)$$

$$A_2 \cup A_3 = A_2. \quad (58)$$

A_1 gehört nicht direkt zur Struktur. Es handelt sich dabei um die Sägelinien der einzelnen Chips. Sie müssen relativ breit ($s_{\text{Sägelinien}}=50 \mu\text{m}$) sein, damit am Ende bei der Justierung vor dem Aussägen des Chips gut erkennbare Linien vorhanden sind.

Zum Aufbau der Ventilstruktur werden hier Aktuatorstreifen verwendet, deren Mesogeneausrichtung durch mechanische Dehnung eingepreßt wurde. Die Aktuatoren werden mit Laser auf Maß geschnitten. Es werden daher YAG-Laser verwendet. Für das Laser-Schneiden von dem Elastomer-material wird die Frequenz verdreifacht und die Wellenlänge wird daher $\zeta=355 \text{ nm}$. Die Materialtrennung erfolgt aber nicht wie im Kapitel 2.2 (Laser-Abtragung von Silizium) schichtweise, sondern das Elastomer kann in einem Gang geschnitten werden ($d_{\text{Laser}} \approx 320 \mu\text{m}$).

Obwohl es sich hier um thermomechanische Aktuatoren handelt, beschädigt der Laser den Aktuator nicht. Vorteil dieser Technik ist, dass mit einem Laser gleichmäßig und gut definierte Kanten geschnitten werden können.

Wie zu Beginn von Kapitel 4.2 behandelt, soll der Aktuator so ausgeschnitten werden, dass er in seinem Anfangszustand zwischen den beiden Chips während des Schaltens zwischen den Seitenwänden der einzelnen Chips eingespannt ist. Die erste Aussage bedeutet, dass ein Aktuatorstreifen ausgeschnitten werden soll, für dessen Breite („Länge in Haupttrichtung“, mit den bisher genutzten Bezeichnungen) gilt:

$$l \leq 2 \cdot (d_{si2} + d_{si3}). \quad (59)$$

Die Länge des Aktuatorstreifens soll kleiner sein als die zur Verfügung stehende geometrische Länge in der Struktur $l_{n1} < l_{v1}$. Dasselbe gilt für die andere Richtung der Nebenbewegung $l_{n2} < l_{v2}$.



Abbildung 64: Photo der Ventilstruktur, vor (oben) und nach dem Zusammenfügen (unten).

Der lasergeschnittene Aktuatorfilm, sowie die zwei Hälften des Chips vor dem Zusammenfügen sind in Abb. 64 zu sehen. Der Aktuatorfilm kann an seiner vorgesehenen Stelle manuell platziert werden. Mit Verwendung von zusätzlicher Kraft von $F=5\text{ kN}$ können die zwei Chiphälften in einer Hydraulikpresse bei Raumtemperatur zusammengedrückt werden. Der so mit zusätzlicher Kraft zusammengefügte Chip kann nur durch seine Zerstörung auseinander genommen werden.

Auf der vorbereiteten Seite des Chips wird Pt100-Widerstand mit Silber-

leitkleber (Typ: Electrolube Silver Conduvtive Paint, Herst: Electrolube Limited) geklebt. Der auf der Rückseite auffindbare Kupfer-Heizmäander, sowie die Kontakte der Vorderseite des Chips können von außen elektrisch kontaktiert werden. Vor Verwendung sollen ein Einlass und ein Auslass für Gase oder Flüssigkeiten gesichert werden. Der Prototyp enthält hier den Einlass und Auslass an der Seitenwand des Chips. Diese ungewöhnliche Art der Kontaktierung ist wegen der Technologie des „Black-Silicons“ notwendig (es ist schwierig bei durchstrukturierten Siliziumscheiben die Nadel „aufwachsen“ zu lassen). Die fluidische Kontaktierung wurde daher mit zwei aufgeschlitzten Kunststoffröhrchen gelöst. Damit die Anschlüsse während der Temperaturerhöhung und des Druckwechsels dicht bleiben, sind die Kontaktstellen beider Materialien (Kunststoff und Silizium) mit 2-Komponenten-Epoxydharz-Schnellkleber (Hersteller: R&G GmbH) eingegossen.

Bei der Charakterisierung der Ventilstruktur wurde das oben beschriebene Präparieren des Prototyps mehrfach vereinfacht. Die fertige Ventilstruktur wurde mit einer Öffnung künstlich versehen, um den Vorgang des Schaltens während der Tests beobachten zu können und den Arbeitspunkt der Ventilstruktur einfach einstellen zu können. Auf der Rückseite des Ventilchips wurde ein gleichgroßer, aber separat gefertigter und von außen mit Lötstellen versehener Heizmäander angepasst.

Die Ventilstruktur hat nach dem Zusammenfügen die Abmessung $10 \times 10 \times 1,4\text{ mm}^3$. Die Kanalöffnung an der Seitenwand beträgt $1 \times 0,66\text{ mm}^2$ ($1 \times 2 \cdot (d_{Si2} + d_{Si3})$).

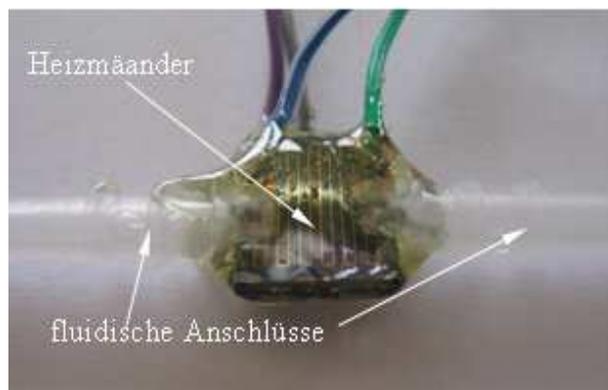


Abbildung 65: Elektrische und fluidische Kontaktierung der Ventilstruktur.

4.3 Auswertung der Ergebnisse, charakteristische Kennlinie des Mikroventils

Bei der ersten Messung ging es um eine Mikroskopaufnahme (Videoaufnahme unter Mikroskop). Es wurde beobachtet, ob sich der Aktuator in dem „Mikroventilgehäuse“ bewegen kann. Dazu wird vor der Montage eine kanalbreite Öffnung an einer Hälfte des Ventils ausgesägt. Das Siliziumstück wird hauptsächlich an solchen strukturellen Teilen des Ventils entfernt, welche der Aktuator im Ventil-Betrieb nie berührt. So kann ein Einblick in das Ventilinnere gewonnen werden (Abb. 66).

Die Ventilklappe füllt zuerst den Raum in die Richtungen der Nebenbewegungen (l_{n1} , l_{n2}) bei Erhöhung der Temperatur aus. Danach erfolgt eine sprunghafte Änderung in der Klappenform des Ventils. Da dem Aktuator kein Platz mehr für die Deformation in die Nebenbewegungsrichtungen zur Verfügung steht, wird er sich in der Mitte auswölben. Dieser mittlere Teil wird sich danach in Richtung der Kanalöffnung bewegen und dank seiner beiden Einspannungen an den beiden Enden des Aktuators die Kanalöffnung mit

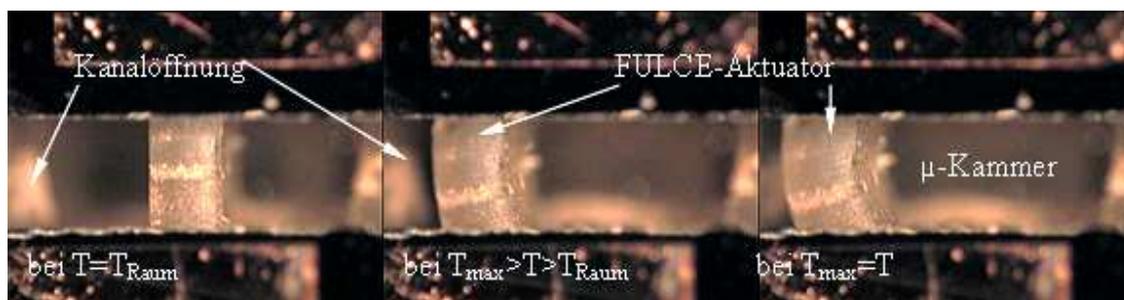


Abbildung 66: Ventilbewegung an der fertigen Struktur: Aufnahme durch eine künstliche Öffnung auf der Chip-Vorderseite unter einer Mikroskopekamera. Die Temperatur wird von links bis rechts von Raumtemperatur bis zum $T > 85 \text{ °C}$ erhöht. Der Aktuator wird am Ende der Verformung an die Kanalöffnung gedrückt.

zusätzlichem Druck verschließen. Dieser Vorgang ermöglicht eine effektive Bewegung: Die Aktuatorgeometrie wird in der Hauptrichtung kürzer, und dadurch verkleinert sich die Reibungskraft zwischen Aktuator und Leitstrukturen.

Die Funktionsfähigkeit der Ventilstruktur und charakteristische Merkmale der Ventilbewegung werden getestet. Dabei wird eine Messeinrichtung für das Testen des Ventilverhaltens aufgebaut. Die schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 67 zu sehen.

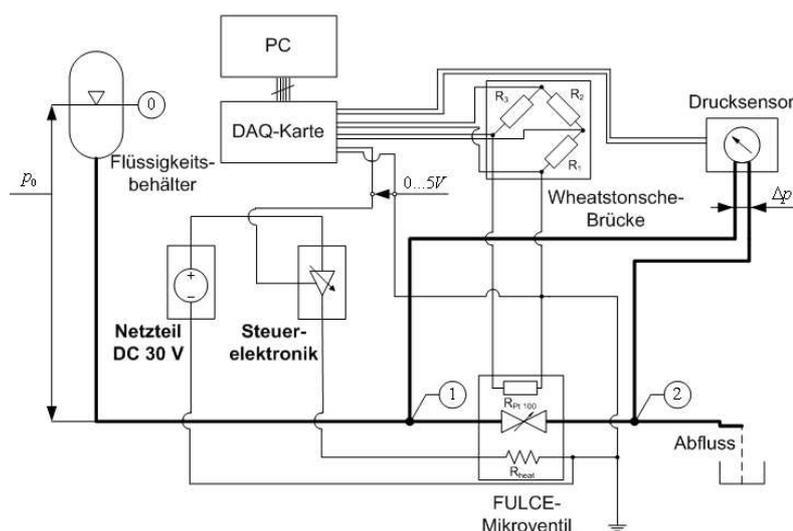


Abbildung 67: Schematische Darstellung des Messaufbaus der Ventilstruktur.

Der Pt100-Widerstand für die Temperaturmessung ist in einer vollen Wheatstoneschen Brücke mit 5V-Speisespannung geschaltet. Der Heizmäander mit R_{Heiz} wird durch

Spannungsregelung einer Steuerungselektronik angetrieben. Die Speisespannung des Netzteils beträgt $U=30V$.

Vor dem Einlass (Punkt 1) und nach dem Auslass (Punkt 2) wird der Flüssigkeitskanal abgezweigt und als Differenzdruckmessung in einem Druckmessgerät eingekoppelt. Die Signale der Wheatstoneschen Brücke und des Druckmessgeräts, sowie die Steuerspannung der Steuerungselektronik als auch die Speisespannung der Wheatstoneschen Brücke werden mit der Datenerfassungskarte (DAQ-Karte, Labjack U12) gekoppelt und mit einem PC verbunden. Das Steuerungsprogramm wurde in Labview erstellt.

Da die Funktionsmessung der Ventilstruktur mit Medien in der Gasphase schwierig ist, wurde flüssiges Wasser als Testmedium ausgewählt. Wasser besitzt eine höhere Wärmekapazität als Luft, deshalb ist auch eine höhere Heizleistung erforderlich. Die auftretenden Effekte sind klarer zu erkennen und einfacher zu messen (z.B. Rückkopplung des Volumenstroms auf den Wärmefluss im System).

Die ersten Tests haben gezeigt, dass mit einer Schlauchpumpe der nötige Volumenstrom im $\dot{V} \approx 10\text{--}500 \mu\text{l/s}$ -Bereich nicht ausreichend gesichert werden kann. Es wird deshalb ein Behälter mit einem Volumen von $V_{\text{Behälter}}=1,5 \text{ l}$ in definierter Höhe aufgehängt.

Die durchgeflossene Flüssigkeit kann in einem Be-

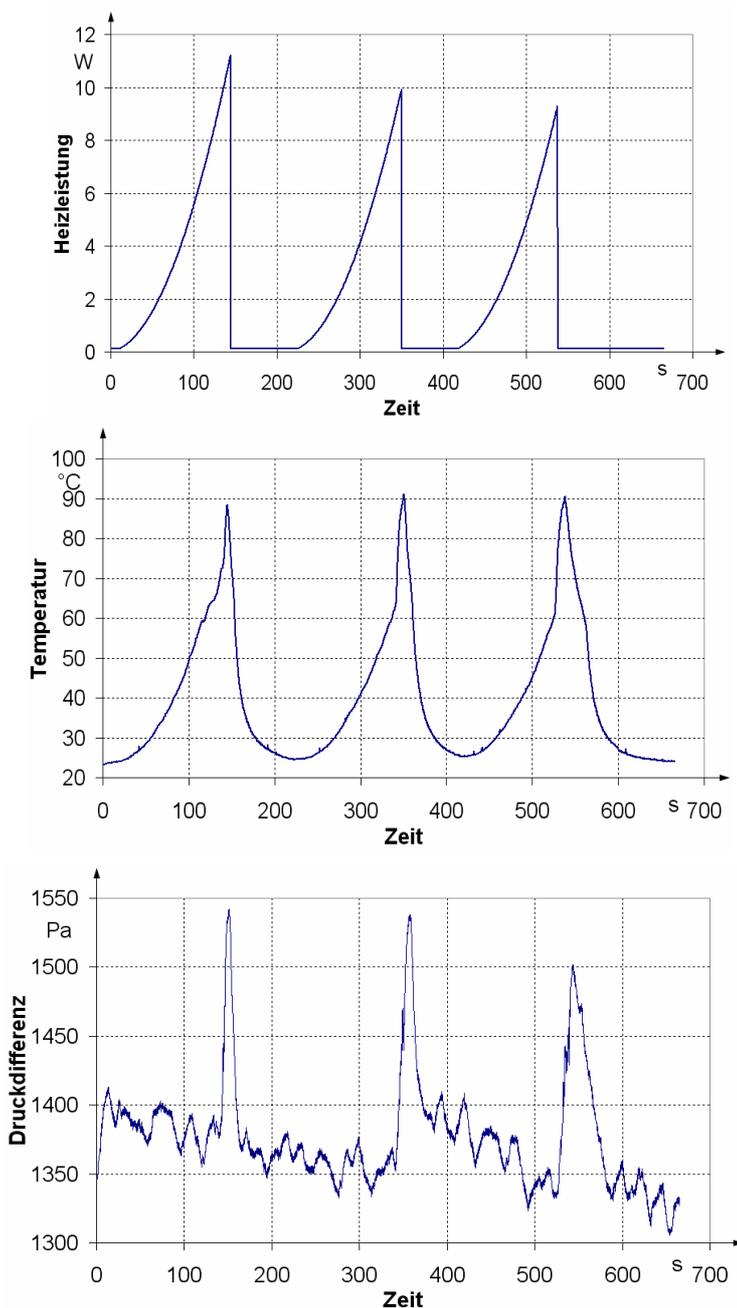


Abbildung 68: Charakteristische Ventildigramme: das elektrische Leistungs-Zeit-Diagramm (oben), das Temperatur-Zeit-Diagramm (mitte), das Druckdifferenz-Zeit-Diagramm (unten) der Ventilstruktur.

hälter aufgefangen werden, wobei es dabei möglich ist den Volumenstrom zu messen. Es wird bei der Messung die folgende Strategie gewählt: Der Behälter wird auf eine definierte Höhe gestellt. Die Höhe der Wassersäule beträgt $z_0=225$ mm ($p_0=2,2$ kPa). Dadurch wird definierter Druck, d.h. ein definierter Ausfluss aus dem Behälter, erreicht. Die Steuerungssoftware erhöht linear die Spannung an der Steuerungselektronik ($\Delta U_{\text{Steuer}}/\Delta t=125$ mV/s) solange, bis eine bestimmte Temperatur ($T_{\text{max}}=85$ °C) erreicht wird. Die eingestellte Temperatur muss so gewählt werden, dass der Aktuator schon schalten kann, aber die Siedetemperatur des Wassers möglichst noch nicht erreicht wird. Beim Siedepunkt des Wassers erfolgt eine sprunghafte Änderung des Differenzdrucks, die die Messung in Hinsicht der Auswertung der Funktionsfähigkeit unauswertbar macht. Nach Erreichen der Temperatur T_{max} wird die Steuerspannung an der Steuerungselektronik ausgeschaltet. Die Kühlung beginnt, und das Ventil öffnet sich. Die Öffnung der Blockierung ist abhängig vom Druck auf den FULCE-Aktuator und geschieht bei einer bestimmten Temperatur.

Die Ergebnisse des oben beschriebenen Experiments sind in Abb. 68 zu sehen. Obwohl die gleichen Temperaturen bei der Ausschaltung erzielt worden sind, ist immer weniger Heizleistung nötig, um diese Temperatur zu erreichen. Der Volumenstrom verkleinert sich mit der Leerung des Behälters. Die eingestellte Temperatur T_{max} wurde wegen der Trägheit des System bei jedem Schalten um einige Grad ($T_u=3..4$ °C) überschritten. Die Heizleistung beginnt sich sprunghaft zu erhöhen, sobald die Flüssigkeitsströmung blockiert wird ($\dot{V}=0$ µl/s). Dieser Vorgang ist auf dem zweiten Diagramm gut erkennbar (Abb. 68-mitte). Die Zeitkonstanten des Temperatenausgleichs ändern sich im System sprunghaft.

Der Widerstand $R_{\text{Heiz}}=30$ Ω wird mit der folgenden Formel dimensioniert (60), wobei $l_{\text{Mäander}}$ die Länge, $A_{\text{Mäander}}$ der Querschnitt der mit Strom durchflossenen Leitbahn und ρ_{Kupfer} der spezifische Widerstand des Kupfers sind:

$$R = \rho_{\text{Kupfer}} \cdot \frac{l_{\text{Mäander}}}{A_{\text{Mäander}}} . \quad (60)$$

Der Kupfermäander erzeugt durch Änderung der Steuerspannung (und Strom) über den Widerstand elektrische Wärme. Die maximale Leistung bei dieser Messung beträgt $P \approx 11$ W bei Volumenstrom $\dot{V}_{1s} \approx 271$ µl/s, nach (61):

$$P_{\text{Heiz}} = \frac{U_{\text{Steuer}}^2}{R} . \quad (61)$$

Zu Beginn der Messung beträgt der Volumenstrom $\dot{V}_0 = 271$ µl/s. Nach drei Ein- und Ausschaltzyklen (und $t \approx 10$ min später) beträgt der Volumenstrom wegen der Leerung des Behälters (Änderung des Druckes) $\dot{V}_0 = 81$ µl/s.

Aufgrund des in Abb. 67 dargestellten Messaufbaus können die folgenden Gleichungen zwischen Punkt „0“ und „1“ (Einlass des Ventils) aufgestellt werden:

$$p_0 + \rho_{\text{Wasser}} \cdot g \cdot z_0 = p_1 + \frac{\rho_{\text{Wasser}}}{2} \cdot v_1^2 + p_{v0-1}, \quad (62)$$

wobei z_0 die Höhe der Wassersäule bei „0“, g die Erdbeschleunigung, v_1 die charakteristische Geschwindigkeit des Fluids und die Dichte des Wasser (ρ_{Wasser}) sind. Der Zusammenhang (62) stammt aus der erweiterten Bernoulli-Druckgleichung unter Berücksichtigung von Verlusten zwischen „0“ und „1“. Hier wird zusätzlich angenommen, dass für das Volumen des Behälters $V_{\text{Behälter}=\infty}$ gilt. Dies entspricht auch einem realen Nutzen des Ventils, wenn die Flüssigkeitsströmung nicht durch eine statische Druckquelle angetrieben wird, sondern eine Pumpe den konstanten Druck erzeugt.

Die Strömungsverluste im Rohr (Kunststoffschlauch) beschreibt das Hagen-Poiseuille-Gesetz zwischen den beiden betrachteten Punkten des Systems:

$$p_{v0-1} = \Delta p = \dot{V} \frac{8 \cdot \eta_{\text{Wasser}}(T) \cdot l}{\pi \cdot r^4}, \quad (63)$$

wobei der Druckverlust von der Viskosität des Wassers η_{Wasser} , von der charakteristischen Länge der Zuleitung l , vom Radius des Rohres r und vom Volumenstrom des Mediums \dot{V} abhängt. Die Strömung ist stationär ($\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$), aber die Energiebilanz ist instationär zwischen „1“ und „2“. Es wird Wärmemenge in Form von Wärmestrom \dot{Q} (65) dem Flüssigkeitsstrom zugeführt, der die innere Energie des Systems erhöht (64, aus der Richtung des Wasserstroms betrachtet):

$$\dot{Q} + \dot{W}^{st} = \frac{dU_i}{dt}, \quad (64)$$

$$\dot{Q} = c_{\text{Wasser}} \cdot \dot{m} \cdot (T_{\text{Aus}} - T_{\text{Ein}}), \quad (65),$$

wobei T_{Ein} und T_{Aus} die Wassertemperaturen beim Ein- und Austritt sind. Die nötige Wärme wird durch den Heizmäander elektrisch (P_{Heiz}) gesichert. Die Temperatur erhöht sich bei konstanter Heizleistung im Ventil, solange zwischen der abgegebenen Wärme durch Wärmestrom

- des fließenden Mediums \dot{Q} nach (65),
- durch Wärmestrahlung $P_{\text{WStrahlung}}$ nach außen (66) gemäß

$$P_{\text{WStrahlung}} = \varepsilon_s(T) \cdot C_s \cdot A_s \cdot \left[\left(\frac{T_o}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_u}{100} \right)^4 \right], \quad (66)$$

und

- durch Konvektion nach Außen (67)

$$\dot{Q}_K = \alpha \cdot A_k \cdot (T_1 - T_2), \quad (67)$$

- und der Heizleistung ein Gleichgewicht nach (68)

$$P_{Heiz} = \dot{Q} + P_{O\epsilon\alpha} \quad (68)$$

eintritt.

Da die Wärmestrahlung und Konvektion in die Umgebung parallel abläuft, wird das schon in Formel (68) als $P_{O\epsilon\alpha}$ bezeichnet. Bei der Wärmestrahlung soll eine Summe aller beteiligten Oberflächen ($A_s = \sum_1^n A_n$) mit unterschiedlichen Emissionsgrad $\epsilon_s(T)$ für die sich auf der Oberfläche befindenden Materialien (Kupfer, Silizium, Epoxydharz, Kunststoff) berücksichtigt werden. T_U und T_O bedeuten die Umgebungstemperatur und die Oberflächentemperatur. Die Stefan-Boltzmann-Konstante beträgt $C_s = 5,67 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ und wird mit Hilfe der Boltzmann-Konstanten k , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c_L wie folgt berechnet:

$$C_s = \frac{2 \cdot \pi^5 \cdot k^4}{15 \cdot h^3 \cdot c_L^2} \cdot 10^8. \quad (69)$$

Die inneren Wärmetransportprozesse können durch Wärmeleitung - Wärmetransport zwischen unterschiedlichen Dichteschichten nach (70) - bestimmt werden:

$$\dot{Q}_{wl} = \frac{\lambda_w}{d} \cdot A_l \cdot (T_{w1} - T_{w2}), \quad (70)$$

und durch Konvektion - durch Flüssigkeit durchgeflossener Oberflächen nach (70) - beschrieben werden. Die Konvektion in der Umgebung der ruhenden Luftschicht beschreibt auch Gleichung (67), wobei

$$\alpha_w = \frac{\lambda_w}{l} \cdot Nu(\text{Re}, \text{Pr}), \quad (71)$$

$$\text{Re} = \frac{v_{\text{Wasser}} \cdot l \cdot \rho_{\text{Wasser}}}{\eta_{\text{Wasser}}}; \text{Pr} = \frac{\eta_{\text{Wasser}} \cdot c_p}{\lambda_w}. \quad (72)$$

Daher sind λ_w die Wärmeleitfähigkeit des Fluids, T_1 , T_{w1} und T_2 , T_{w2} die Temperaturen der betrachteten Grenzflächen, α_w der mittlere Wärmeübergangskoeffizient, A_l , A_k die in der Wärmeleitung oder in der Konvektion betroffene Fläche der Wärmeübertragung, Re die Reynolds-Zahl, Pr die Prandtl-Zahl, l die charakteristische Länge in der Strömung, v_{Wasser} die Strömungsgeschwindigkeit, c_p die spezifische Wärmekapazität (bei $p = \text{konst.}$) des Wassers.

Die Wärmebilanz (zugeführte und abgeführte Energie in Form von Wärme) des Mikroventils während der Strömung beschreibt bei Gleichgewicht daher die Gleichung (68). Das heißt, dass diese Gleichung (68) das Gleichgewicht bei konstanter Heizleistung $P_{\text{Heiz}}=\text{konst.}$, bei konstanten Temperaturverhältnissen ($\Delta T=\text{konst.}$) und Massenstrom (\dot{m}) beschreibt.

Die an die Umgebung abgegebene Wärmemenge (durch Konvektion und Wärmestrahlung) erfolgt durch Parallelschaltung $R_{O\epsilon\alpha}$ der beiden Widerstände $R_{O\alpha}$ und $R_{O\epsilon}$ mit

$$R_{O\alpha} = \frac{1}{\alpha \cdot A_k}, \quad (73)$$

$$R_{O\epsilon} = \frac{T_o - T_U}{\epsilon \cdot C_s \cdot A_s \cdot \left[\left(\frac{T_o}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_U}{100} \right)^4 \right]}, \quad (74)$$

$$R_{O\epsilon\alpha} = \frac{R_{O\alpha} \cdot R_{O\epsilon}}{R_{O\alpha} + R_{O\epsilon}}. \quad (75).$$

Wenn die Energiebilanz bei $T=85 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T=358 \text{ K}$) konkret berechnet wird, erhält man folgende Aussagen über das gemessene System (angenommen, dass bei dieser Temperatur das Ventil noch nicht schließen würde). Die Parallelschaltung von $R_{O\alpha}=413,9 \text{ K/W}$ und $R_{O\epsilon}=577,5 \text{ K/W}$ ergibt bei einer Gesamtfläche von $A_s=A_k=2,416 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ $R_{O\epsilon\alpha}=241,1 \text{ K/W}$. Die abgegebene Wärmemenge durch Strahlung und Konvektion beträgt daher nach Gleichung (76) $P_{O\epsilon\alpha}=0,26 \text{ W}$:

$$P_{O\epsilon\alpha} = \frac{T_o - T_U}{R_{O\epsilon\alpha}}. \quad (76)$$

Der relativ geringe Wert der Wärmeabgabe $P_{O\epsilon\alpha}$ an die Umgebung weist darauf hin, dass die nötige Wärmemenge $\dot{Q} = 10,74 \text{ W}$ durch den Wasserstrom $\dot{m}_{1s} = 271 \text{ } \mu\text{l/s}$ abgegeben wird. Der Zusammenhang (65) zeigt, dass die Wassertemperatur beim Auslass des Ventils um $\Delta T=9\text{K}$ wärmer ($T_{\text{Aus}}=31 \text{ }^\circ\text{C}$) als beim Einlass $T_{\text{Ein}}=22 \text{ }^\circ\text{C}$ ist.

Die Ergebnisse aus der Wärmebilanz stimmen mit den Messungen überein. Die nötige elektrische Leistung des Ventils wird kleiner, wenn der Volumenstrom \dot{V} im System kleiner wird (Abb. 68 oben), oder ein gasförmiges Medium (mit kleinerer Wärmekapazität c_p) gewählt wird. Die Temperatur ($\dot{V}=0$) erhöht sich beim Schließen des Ventils rasch, da die Wärmemenge durch den Massenstrom des Mediums nicht abtransportiert werden kann (Abb. 68 in der Mitte).

Die Flüssigkeit verrichtet eine Arbeit \dot{W}^{st} (nach (64)) im Ventil gegen die Reibung mit dem Kanal zwischen Punkt „1“ und „2“ nach Gleichung (63) (Erweiterung der Gleichung auf eckigen Kanal mit einem hydraulischen Durchmesser $2 \cdot r=d_{\text{hyd}}$ nach Gleichung (77))

$$d_{hyd} = 2 \cdot \frac{b \cdot e}{b + e}, \quad (77)$$

wobei b und e die Breite und Höhe des Rechteckkanals sind. Sie erleidet Verluste bei der plötzlichen Änderung der Geometrie (plötzliche Erweiterung und plötzliche Verengung) in der Ventilstruktur (78) und (79):

$$p_{v1-2} = \zeta_1 \cdot \rho \cdot \frac{v_1^2}{2} = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2 \cdot \rho \cdot \frac{v_1^2}{2}, \quad (78)$$

wobei ζ_1 die Verlustziffer bei plötzlicher Erweiterung und bezogen auf die kinetische Energie bei v_1 ist.

$$p_{v2-3} = \zeta_2 \cdot \rho \cdot \frac{v_2^2}{2} = \left(\frac{1}{\beta} - 1\right)^2 \cdot \rho \cdot \frac{v_2^2}{2}, \quad (79)$$

wobei die Verlustziffer ζ_2 mit einer Kontraktionszahl β angegeben werden kann (bei scharfkantigem Eintritt und beim Rechteckkanal ist $\beta=0,61$).

Die Flüssigkeit (oder das gasförmige Medium) umströmt den FULCE-Aktuator, der Druckverlust kann mit einem Diffusor modelliert werden, der einen schlechter werdenden Wirkungsgrad während des Schaltens hat, nach (80):

$$p_{vDiff} = (1 - \eta_D^*) \cdot \frac{\rho_{Wasser}}{2} \cdot v_1^{*2} \cdot \left[1 - \left(\frac{A_1^*}{A_2^*}\right)^2\right]. \quad (80)$$

Der Wirkungsgrad verkleinert sich beim Schalten des FULCE-Aktuators (bis $\eta_D \approx 0$). Die Summe aller Druckverluste im Ventil wird größer, bis das Ventil geschlossen ist und die Strömung blockiert wird. Die im stationären Zustand gemessene Druckdifferenz sind die Druckverluste im Ventil. Wenn der Flüssigkeitsstrom blockiert wird, wird der gemessene Druck (62) zwischen „1“ und „2“ den von der Höhe der Wassersäule stammenden Druck $p = \rho_{Wasser} \cdot g \cdot z_0$ widerspiegeln. Da sich der in Abb. 68 unten zum Stillstand gehörender Druck (wegen zu langer Einstellzeit) nicht einstellen konnte (Flüssigkeitsschwingungen des Systems klingen langsam ab), wird die Kontrolle der Flüssigkeitshöhe mit einer anderen Messung nachgewiesen (Abb. 69). In diesem Fall würde höherer Druck (und dadurch höherer Volumenstrom) bei der Messung verwendet, so dass sich das Ventil nach dem Ausschalten der Steuerspannung nicht öffnen kann. Der Druck kann sich während dieser längeren Zeit einstellen. Die Höhe entspricht dem Druck von $p_{1s}=3,3$ kPa mit einer Höhe der Wassersäule $z_0=336$ mm. Das Ventil öffnet sich bei der Raumtemperatur auch nicht. Wenn der Druck zwischen Punkt „1“ und „2“ wieder zum Ausgleich kommt, kann sich die Elastomeroberfläche vom Kanaleintritt trennen. Bei zu hohem Druck „klebt“ das Elastomer am Kanaleintritt fest und löst sich nicht mehr von der Oberfläche.

Das Ventil kann in diesem Fall als ein Sicherheitsventil betrachtet werden. Der Schließvorgang ist ebenso zu sehen, wie in Abb. 68, aber bei der „Öffnungstemperatur“ oder darunter öffnet sich das Ventil nicht.

Es konnte bei Raumtemperatur bei keinem Druck (bis $p_0 \approx 40$ kPa) beobachtet werden, dass sich das Ventil unter Einfluss des zu hohen Drucks schließen würde.

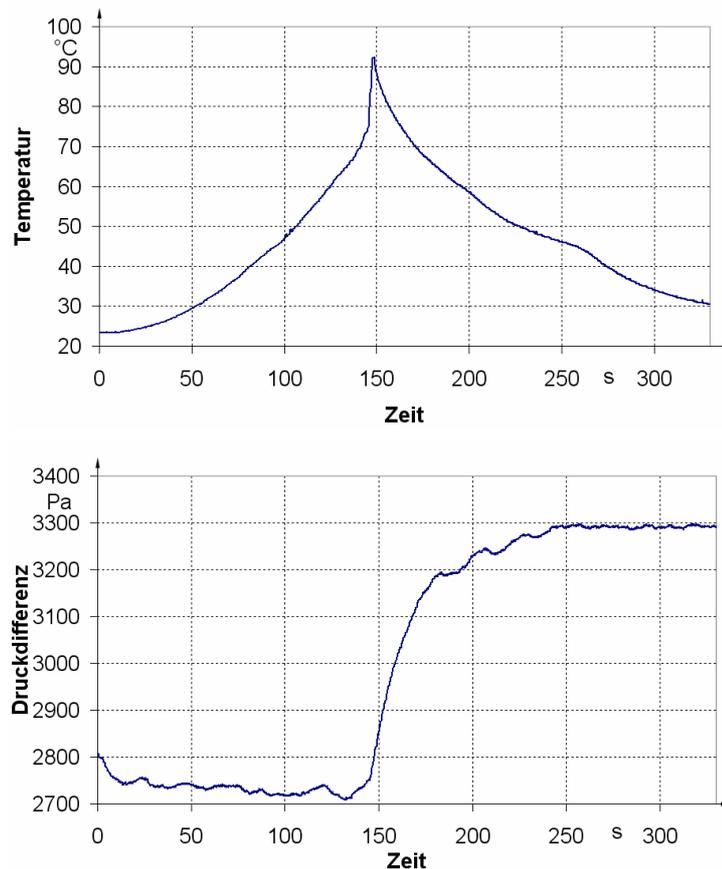


Abbildung 69: Ventilstruktur bei zu hohem statischem Druck, bei Abkühlung der Struktur öffnet sich das Ventil nicht.

Der Hub des Aktuators beträgt $x_{\text{Hub}}=660\mu\text{m}$. Die relativ große Lücke zwischen dem FULCE-Aktuator und dem Mikrokanaleintritt ermöglicht den relativ großen Volumenstromwert im Ventil. Das Bonden mit dem „Black-Silicon“ kann bei Verwendung von höherem Druck, wie 20 kPa, flüssigkeitsdicht standhalten.

4.4 Verwendung und Weiterentwicklungsmöglichkeiten

Mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Ventilsystem wurde ein neues Funktionsprinzip eines Mikroventils gezeigt. Das neue Mikroventil unterscheidet sich von den meisten in der Literatur auffindbaren Mikroventilen, da es sich hier grundsätzlich um ein in einer Richtung schließbares Ventil handelt. Der FULCE-Aktuator wird unabhängig von der Richtung des Massenstromes immer in dieselbe Richtung schalten.

Um in beide Richtungen schalten zu können, müssen zwei FULCE-Mikroventile mit entgegengesetzten Funktionsrichtungen in Reihe geschaltet werden. Das Ventil ist geeignet, als Teilsystem in fluidischen Systemen oder in Systemen mit gasförmigem Medium zu arbeiten.

Das in dieser Arbeit beschriebene Ventilsystem konnte mit einer Frequenz von $f=0,01$ Hz geschaltet werden. Die Schaltzeiten können sowohl mit Verkleinerung der Masse des Systems, durch Impulsheizung (Kapitel 2), als auch mit der Verwendung von leitfähigem FULCE-Aktuator nach Kapitel 3 oder/und mit technologischer Lösung der direkten Kontaktierung (Kapitel 3) beschleunigt werden. In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass Schaltfrequenzen $f \approx 1$ Hz zu erreichen sind (direktes Kontaktieren des elektrisch leitfähigen FULCE-Aktuators mit der Impuls-Heizung).

Eine einfachere Handhabung des Systems könnte verwirklicht werden, wenn die Kanalöffnung nur an einem Chip gestaltet ist und nicht an den Seitenwänden der beiden Chips, wie vorher beschrieben.

Der Aktuator muss beim ersten Schalten nach der Montage die Silizium-Nadeln brechen. Die erste Bewegung erfolgt deshalb später (bei höheren Temperaturen), wenn der Aktuator mehr Aktuatorspannung für die Bewegung entwickelt hat. Der Aktuator bewegt sich nach dem Abbrechen der Nadeln, wie in Kapitel 4.3 gezeigt worden ist. Diese Anlaufschwierigkeiten können mit einer geeigneten Maskierung der schon geätzten Kammeroberfläche oder mit einem optimalen geometrischen Verhältnis zwischen den beiden Chips vermieden werden.

Die Änderung der geometrischen Verhältnisse zwischen Aktuatorgeometrie l_{n1} , l_{n2} und Mikrokammergeometrie l_{v1} , l_{v2} kann den Arbeitspunkt des Ventils im unteren Temperaturbereich verschieben und bietet gleichzeitig die Möglichkeit, dass sich der Aktuator auch bei höherem statischen Druck öffnen kann.

Ebenso ist eine weitere Miniaturisierung des Systems möglich. In unserem Fall war die Chipgeometrie (Rahmenmaß) $1,04 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Diese Geometrie wurde wegen einer möglichst einfachen Montage des Chips und wegen einer günstigen Haftkraft (genügend Haftfläche zwischen den beiden Chips) an der Geometrie festgelegt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die in der Arbeit dargestellten Applikationen oder applikationsnahen Prototypen sind die ersten Schritte der hybriden Integration funktioneller flüssigkristalliner Elastomere in der Mikrotechnik. In der Arbeit wurden etliche Beispiele für die Verwendung des Elastomeraktuator gezeigt. Es wurden makrotechnische Applikation mit mikrotechnischen Komponenten in einer Greiferstruktur aufgebaut, mit Vernetzen von strukturiertem Silikon wurde die Zusammenarbeit von FULCE und Silikon untersucht. Die Messung der Dehnung ist mit Hilfe einer von Rußpartikeln beschichteten Silikonharmonika näher untersucht worden, und mit einem FULCE-Aktuator wurde ein vollkommen neues Bewegungsprinzip als Mikroventil entwickelt.

In der Arbeit handelt es sich ausschließlich um Seitenkettenpolymere mit grundsätzlich thermo-mechanischen Eigenschaften. Die zur Bewegung nötige Orientierung der Mesogengruppen wurde durch mechanisches Dehnen der schwach vernetzen Elastomere eingepreßt. Die Elastomere wurden danach mit Laser auf Maß geschnitten oder mit rußpartikel-beschichtetem Silikon kombiniert und/oder an geeignetes mikrostrukturiertes Silizium angepasst, um verschiedene aktorische Funktionen zu erfüllen. Die Kombination mit der Siliziumtechnologie selbst und durch die Kombination mit den neuen Entwicklungen von Black-Silicon-Bonden bringt den rohen elastischen Aktuatorfilm näher zu einander und ermöglicht eine breitere Verarbeitung des Materials. Die große aktorische Kontraktion ($\epsilon_{rel} \approx 145\%$) erlaubt die Verwendung des Materials ohne das Nutzen zusätzlicher Umsetzungsmechanismen, die niedrige Aktuatorspannung von $\sigma_a \approx 41 \text{ kPa}$ dagegen benötigt die Entwicklung von Systemen mit niedrigen Rückstellkräften. Für die entwickelten Systeme hat sich Silizium als geeignetes Basismaterial für den Aufbau der verschiedenen Applikationen erwiesen.

Die gezeigte Greiferstruktur kann für die Montage von SMD-Bauteilen oder für die Montage optischer Bauteile (als Mikromanipulator) genutzt werden. Die Verwendung der entwickelten zusätzlichen Technologieschritte, wie zum Beispiel die Befestigung der elektrisch leitfähigen FULCE-Aktuatoren und von strukturiertem Silikon (als Sensor) in Siliziumstrukturen bietet schon heute eine Weiterentwicklungsmöglichkeit der Konstruktion. Ebenso ist die Miniaturisierung der Struktur möglich.

Die Ergebnisse der Kombination von elastischem Aktuator und passiver Membranstruktur kann zum Beispiel für die Positionierung von Lichtwellenleitern aus Silikon genutzt werden. Eine Weiterentwicklungsmöglichkeit bietet sich, wenn die Technologie für den Aufbau mehrerer Sequenzen genutzt wird. Eine solche Konstruktion, auch mit Kombination der Rußpartikelbeschichtung, könnte fähig sein, peristaltische Bewegung in einem Membransystem zu erzeugen. Wie bei der Ventilstruktur gezeigt worden ist, könnten die gummielastischen Eigenschaften und die große Kontraktionsfähigkeit des Systems Medien mit flüssigem oder gasförmigem Zustand in Mikrokanälen fördern.

Es wurde zuerst mit Hilfe von flüssigkristallinen Elastomeren ein Mikroventil aufgebaut. Das elektro-thermomechanische System ist fähig, den Weg für gasförmige und flüssige Medien zu sperren und die Sperre wieder aufzuheben. Mit Verkleinerung des Systems und mit Veränderung der Konstruktion könnte eine schnellere und produktionsnähere Applikation entstehen.

Die oben genannten Anwendungen sind durch hybride Integration des FULCE-Aktuators entstanden. Die bereits untersuchte Möglichkeit der monolithischen Integration in die

Mikrotechnik würde einen enormen Sprung in der Entwicklung bieten. Bei den ersten Versuchen sind tropfenweise Pre-Polymerlösung von FULCE in Kapillaren aufgebracht und die Lösungsmittel entgast worden. Die Mesogengruppen wurden dann mit einem magnetischen Feld unter Ausnutzung ihres magnetischen Dipols orientiert und mit UV-Licht vernetzt. Die Nutzung dieser Technik könnte in Zukunft zu weiteren Bewegungsprinzipien bzw. Applikationen oder etwa zur Verkleinerung der FULCE-Mikrosysteme führen.

Die in der Arbeit behandelten Konzepte und Applikationen beruhen auf Messungen des FULCE-Elastomers. Die heutigen Applikationen können durch die Modellierung des Elastomermaterials in der Zukunft optimiert werden. Dazu ist es notwendig, die passiv-isotropen gummielastischen Eigenschaften mit den aktiven isotropen thermo-mechanischen Eigenschaften in einem mathematischen Modell zusammenzufassen und gleichzeitig die Rückwirkungen der einzelnen Effekte zu klären.

Anhang: Symbole und Abkürzungen

α	nasschemischer Ätzwinkel [°]
α_{pol}	molekulare Polarisierbarkeit
α_{W}	mittlerer Wärmeübergangskoeffizient [W/(m ² ·K)]
α_{\perp}	Dehnungsfaktoren senkrecht zum Direktor des flüssigkristallinen Elastomers
α_{\parallel}	Dehnungsfaktoren parallel zum Direktor des flüssigkristallinen Elastomers
β	Kontraktionszahl bei Kanaleintritt mit verschiedenen Winkeln
γ	Volumenausdehnungskoeffizient [1/K]
δ_{o}	Winkel des Direktors zur Moleküllängsachse [°]
ϕ	Wellenlänge des Röntgenstrahls [nm]
$\Delta F_{\delta x}$	Relativfehler der Messwertbestimmung [%]
$\Delta \lambda_{\delta x}$	Fehler der Dehnungsbestimmung [%]
Δl	Längenänderung [μm]
$\Delta U/\Delta t$	Erregungsgeschwindigkeit [mV/s]
ΔV	Volumenänderung [mm^3]
δ_x	Standardabweichung des Widerstandes [Ω]
ε	Dehnung [%]
ε_{rel}	relative Dehnung o. Kontraktion des Elastomeraktuator, Hauptrichtung [%]
$\varepsilon_{\text{diel}}$	dielektrische Permittivität [A·s/(V·m)]
$\varepsilon_{\text{rel.ni}}$	relative Dehnung des Elastomeraktuator (aktiv) senkrecht zur Hauptrichtung (i=1,2) [%]
ε_{S}	Emissionsgrad bei Wärmestrahlung
ζ	Verlustziffer bei plötzlicher Querschnittsänderung im Rohr
Θ	Streuungswinkel (bei Röntgenuntersuchung flüssigkristalliner Phasen) [°]
K	initiales Kompressionsmodul
η	Viskosität [m^2/s]
η^*	Wirkungsgrad [%]
λ	Verzerrung, Hauptrichtung [%]
λ_{ei}	Verzerrung des passiv-elastischen Materials (Silikon) in der aufeinander senkrechten Richtungen i (i=1, 2, 3) [%]
λ_{iso}	die relative Längenänderung des Netzwerks bezogen auf den isotropen Zustand [%]
λ_{ni}	Verzerrung senkrecht zur Hauptrichtung (i=1,2) [%]
λ_{W}	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
μ_{dip}	Dipolmoment des Moleküls bei Flüssigkristallen
ν_{u}	Unterätzungsrate [$\mu\text{m}/\text{h}$]
$\rho_{\text{harmonika}}$	spezifischer Widerstand der elektrisch-leitenden Mikro-Ziehharmonikastruktur [Ωcm]
ρ_{Kupfer}	spezifischer Widerstand von Kupfer [Ωcm]
ρ	Dichte [kg/m^3]
ρ^*	Massenkonzentration [g/l]
ς	Wellenlänge (beim Laserschneiden) [nm]
σ	Spannung [Pa]
σ_{a}	Aktuatorspannung [Pa]
χ	magnetische Suszeptibilität [1]
A_{asp}	Aspektverhältnis
A	Fläche [mm^2]
A_{n}	Oberfläche der Wärmestrahlung eines Materials [mm^2]
A_{s}	Summe aller Oberflächen, wodurch Wärme durch Strahlung abgegeben wird [mm^2]
a	innere Abmessung der Pyramidenöffnung (Hülse) [μm]
a_{Gitter}	Gitterkonstanten bei flüssigkristallinen Phasentrukturen [m]
B	magnetische Flussdichte [T]
b	äußere Pyramideabmessung (Hülse) [μm]
b^*	äußere Pyramideabmessung (Zapfen) [μm]
C_{ij}	Komponenten des Deformationstensors
C_{S}	Stefan-Boltzmann Konstante 5,67 [W/(m ² ·K ⁴)]

c_{ij}	Mooney-Rivlinsche Modellkonstanten für elastische Materialien [Pa]
c	Wärmekapazität [J/(kg·K)]
c_L	Lichtgeschwindigkeit [m/s]
d	Strukturdicke [μm]
d_h	Strukturbreite (horizontal) auf der Oberfläche gemessen [μm]
d_{hkl}	Abstand der Netzebenen bei Kristallen (m)
d_{Si}	Ätztiefe in Silizium [μm]
d_{Ox}	Ätztiefe in SiO_2 -Schicht [μm]
d_s	Strukturtiefe auf der Werkzeughälfte [μm]
d_v	nasschemische Ätztiefe (vertikal) [μm]
E	Elastizitätskonstante [Mpa]
F_{Feld}	Feldfaktor nach der Onsager-Theorie
f	Frequenz [Hz]
f_{Lu}	Unterätzungsfaktor
g	Erdbeschleunigung [m/s^2]
h	plancksches Wirkungsquantum
h_K	Kavitätsfaktor
I	elektrischer Strom [A]
I_i	Hauptinvarianten des Deformationstensors, $i=1,2,3$
I_R	Strahlungsintensität [W/sr]
L_{Ausgang}	Gesamtlänge der Ausgangslinien [μm]
l	Kompensationslänge [μm]
l_{ni}	Länge und Breite des Aktuators senkrecht zur Hauptbewegung des Aktuators ($i=1,2$) [μm]
l_{vi}	Länge und Breite der Verankerungstelle senkrecht zur Hauptbewegung des Aktuators ($i=1,2$) [μm]
k	Boltzmann-Konstante [J/K]
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
N	Anzahl der Messungen
N_M	Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit [$1/\text{mm}^3$]
Nu	Nusselt-Zahl
n	Anzahl der Perioden der Silikonzieharmonika
P	Periodenlänge der Ziehharmonikastruktur [μm]
P_{Heiz}	Heizleistung [W]
P_O	durch die Oberfläche abgegebene Wärme [W]
Pr	Prandtl-Zahl
$P_{\text{WStrahlung}}$	Wärmestrahlung [W]
p	Druck [Pa]
p_{Haus}	Hausvakuum [bar]
\dot{Q}	Wärmestrom [J/s]
q	Quellungsgrad []
Re	Reynolds-Zahl
R	elektrischer Widerstand [Ω]
R_O	thermischer Widerstand [K/W]
r	Radius [mm]
S	nematischer Ordnungsparameter
s	Strukturgröße [μm]
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_G	Glastemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T_{NI}	nematisch-isotrope Umwandlungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t	Zeit [s]
U_i	innere Energie [J]
U	Spannung [V]
u_i	Weg [mm]
V	Volumen [mm^3]
\dot{V}	Volumenstrom [$\mu\text{l/s}$]
V	mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

W	Formänderungsenergie [J]
W_{dev}	Deviatorische Komponente der Formänderungsenergie [J]
W_{vol}	Volumenänderungskomponente der Formänderungsenergie [J]
W_{MR}	Mooney-Rivlinsches Formänderungspotential [J]
x_i	der i-te Messwert
z_0	Höhe der Flüssigkeitssäule [mm]

Literaturverzeichnis

- [1] Reinitzer, Friedrich R, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, In: Monatshefte für Chemie 9 (1888), S. 421-441.
- [2] Kuhn, W.; Nature 1950, 105, 514.
- [3] M. Ballauff, Flüssig-kristalline Polymere, Chemie in unserer Zeit, 22. Jahrg. 1988, Nr. 2, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [4] D. Demus, Handbook of Liquid Crystals, Low Molecular Weight Liquid Crystals: New York : Wiley-VCH, ©1998, ISBN 3527292713.
- [5] M. Bründle, Integration von funktionellen flüssigkristallinen Elastomeren in der Mikrosystemtechnik, Diplomarbeit, Ilmenau, Fachgebiet Mikrosystemtechnik, November 2003.
- [6] M. Warner, E. M. Terentjev, Liquid Crystal Elastomers, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 2003.
- [7] H. Wermter, H. Finkelmann, Liquid crystalline elastomers as artificial muscles, <http://www.e-polymers.org>, e-Polymers 2001, no. 013.
- [8] M. J. Hickl, Anisotrope Hydrogele, Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau.
- [9] J. Küpfer, H. Finkelmann, Liquid crystal elastomers: Influence of the orientational distribution of the crosslinks on the phase behaviour and reorientation processes, *Macromoleculare Chem. Phys.* 195, 1353-1367 (1994).
- [10] P.M. Hogan, A.R. Tajbakhsh, and E.M. Terentjev, UV-Manipulation of Order and Macroscopic Shape in Nematic Elastomers, *PaCS numbers*: 61.30.-v, 82.50.Hp, 61.41+e, 82.30.Qt.
- [11] J. Cviklinski, A.R. Tajbakhsh, and E.M. Terentjev, UV isomerisation in nematic elastomers as a route to photo-mechanical transducer, *Eur. Phys. J- E* 9, 427-434 (2002).
- [12] J. Król, M. Hoffmann, H. Wurmus, A. Sánchez-Ferrer, and H. Finkelmann, Monolithic Integration of functional liquid Crystalline elastomers into MeMs, Technische Universität Ilmenau, Institut für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN), Biannual Report 2005/2006.
- [13] S. Müller, Nematische Elastomere: Untersuchungen zur Kopplung der flüssigkristallinen Phase an das Polymernetzwerk, Dissertation, Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2006.
- [14] P. Jakes, Chromatographische Methode zur vollständigen Isolierung der stickstoffendohedralen Fullerene N@C60 und N@C70 sowie deren EPR-Spektren in Flüssigkristallen, Dissertation, Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2005.
- [15] H. K. D. H. Bhadeshia, Differential Scanning Calorimetry, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- [16] C.B. McArdle Blachie, Side chain liquid crystal polymers, USA, Chapman and Hall, New York, ISBN-13: 978-0216925038.

- [17] Aurelian Albut, Quan Zhou, Carlso del Corral, Heikki N. Koivo, Development of a Flexible-controlled Piezo-biomorph Microgripping System, Micro.Tec. 2003 Paper, ID.P1.2.5.
- [18] H. Zhang, Y. Belloouard, T. Sidler, E. Burdet, A-N. Poo, R. Clavel, A Monolithic Shape Memory Alloy Microgripper for 3-D assembly of Tissue Engineering Scaffolds, Proc. Of SPIE – Microrobotics and Microassembly III. B J Nelson and J-M Breguet eds, 4568: 50-60, Boston MA, Oct. 29-30, 2001.
- [19] Y. Fu, H. Du, W. Huang, S. Zhang, M. Hu, TiNi-based thin films in MEMS Applications: a review, Sensors and Actuators A 112 (2004) 395-408.
- [20] M. J. F. Zeman, E. V Bordatchev and G. K. Knopf, Design, kinematic modelling and performance testing of an electro-thermally driven microgripper for micromanipulation applications, J- Micromech. Microeng. 16 (2006) 1540-1549.
- [21] N. Chronis, L. P. Lee, Polymer MEMS-Based Microgripper for Single Cell Manipulation, 0-7803-8265-X/04, ©2004 IEEE.
- [22] C. Hi-Yin, L. Wen J., Design and Fabrication of Micro Thermal Actuator for Cellular Grasping, Acta Mechanica Sinica, Vol. 20, no.2, april 2004, ISSN 0567-7718, The Chinese Society of theoretical and Applied Mechanics.
- [23] P. Bernardoni, A. Riwan, H. Tsitsiris, O. Millet, L. Buchailot, S. Regnier, P. Bidaud, From the Mechanical Analysis of a polyarticulated microgripper to the design of a compliant microgripper, Copyright 2004 society of photo optical instrumentation engineers.
- [24] H.-W. Kang, I. H. Lee, D.-W. Cho, Development of a micro-bellows actuator using micro-stereolithography technology, Microelectronic Engineering 83 (2006) 1201-1204, www.sciencedirect.com.
- [25] J. W. L. Zhou, H.-Y. Chan, T. K. H. To, K. W. C. Lai, and W. J. Li, Member, IEEE, Polymer MEMS Actuators for Underwater Micromanipulation, IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, Vol. 9. No. 2, June 2004.
- [26] F. Völklein, T. Zetterer, Praxiswissen Mikrosystemtechnik, Grundlagen, Technologien, Anwendungen, ISBN-3-528-13891-2.
- [27] H. Wurmus, F. Qiao, Integration of silicone in Micro Construction electromechanics, ISSN 0136-3360, 4/2002, pp. 23-28.
- [28] F. Qiao, H. Wurmus, Mikrowerkzeuge Symposium MTT 2002, 15., Erfurt.
- [29] N. Schwenk, Ch. Boeffel, Rheology of Side-Group Liquid-Crystalline Polymers: Effects of Isotropic-Nematic Transition and Evidence of Flow Alignment. in *Macromolecules* 1993, 26, 26, 2050-2056.
- [30] A.R. Tajbakhs, E.M. Terentjev: Spontaneous thermal expansion of nematic elastomers. in: *Eur. Phys. J. E* 6, 181-188 (2001).
- [31] D. C. Duffy: Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane). in *Anal. Chem.* 1998, 70, 4974-4978.
- [32] A. Albrecht, H. Wurmus, M. Stubenrauch, A. Sánchez-Ferrer M. Hoffmann und T. Fischl, Flüssigkristalline Elastomere für die Mikrotechnik – Aktuatormaterialien. [Journal Paper] *Kunststofftechnik*, München, October, 2006, pp. 30-34.
- [33] G.Gerlach, W. Dötzel: *Grundlagen der Mikrosystemtechnik*, Hanser.

- [34] A. Huba, L. Molnar, A. Czmerk, T. Fischl, Dynamic analysis of silicone elastomers. [Conference Paper; Journal Paper] Trans Tech Publications, Materials Science Forum, vol.473-474, 2004, pp. 85-9. Switzerland.
- [35] T. Fischl, A. Albrecht, H. Wurmus, and A. Sánchez-Ferrer, Electric controlling of hybrid integrated functional liquid crystalline elastomers (FULCE), www.tu-ilmenau.de/zmn, ZMN Jahresbericht 2004.
- [36] M. Khoo, C. Liu, Micro-magnetic silicone elastomer membrane actuator, *Sensors and Actuators A89* (2001) 259-266.
- [37] X. Yang, C. Grosjean, Y.-C. Tai, Design, Fabrication, and Testing of Micromachined Silicone Rubber Membrane Valves, *Journal of Micromechanical Systems*, Vol. 8, No. 4, December 1999.
- [38] M. G. Whitesides, X. Younan, *Softlithographie*, Harvard University, 1998, Wiley-VCH, Weilheim, Aufsatz.
- [39] K. Hosokawa, K. Hanada, R. Maeda, A polydimethylsiloxane diffraction grating for monitoring of local pressure in microfluidic devices, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 (2002) 1-6.
- [40] J. C. McDonald and M. G. Whitesides, Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices, Vol. 35, No. 7, 2002, *Accounts of Chemical Research*.
- [41] J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Dension, Kenneth R. Carter, Joseph M. De Simone, High-Resolution Soft Lithographie: Enabling Materials for Nanotechnologies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5796-5799, (DOI: 10.1002/anie.200461122).
- [42] W.-S. Kim, D.-G. Choi and B.-S. Bae, Ultraviolet-nanoimprint of 40 nm scale patterns using functionally modified fluorinated hybrid materials, *Nanotechnology* 17 (2006) 3319–3324.
- [43] M. J. Wirth, R. W. P. Fairbank, H. O. Fatunmbi, Mixed Self-Assembled Monolayers in Chemical Separations, *Science* Vol- 275, 3 January 1997.
- [44] M. Chambers, S. Zumer, H. Finkelmann, Actuation of liquid crystal elastomers, reprocessed with carbon nanoparticles, *Applied Physics Letters* 89, 1 (2006).
- [45] V. R. Bürgel, *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik 1-2*, ISBN: 3834800783.
- [46] W. Retting, *Mechanik der Kunststoffe. Die mechanischen Eigenschaften von Polymer- Werkstoffen* , Verlag: Hanser Fachbuchverlag (1991), ISBN-10: 3446161015.
- [47] V. Böhm, *Untersuchung von nachgiebigen Strukturen, Arbeitsbericht*, Technische Universität Ilmenau, 2002.
- [48] M. Stubenrauch, M. Fischer, C. Kremin, S. Stöbenau, A. Albrecht and O. Nagel, Black silicon - new functionalities in microsystems, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006) S82-87.
- [49] S. Böhm, G.J. Burger, M.T. Korthorst, F. Roseboom, A micromachined silicon valve driven by a miniature bi-stable electro-magnetic actuator, *Sensors and Actuators* 80 2000 77–83.
- [50] M. Capanu, J. G. Boyd, IV, and P. J. Hesketh, Member, Design, Fabrication, and Testing of a Bistable Electromagnetically Actuated Microvalve *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol 9, no. 2, June 2000 181.

- [51] C. Y. and M. A. Gijs, Plastic Micropumps using Ferrofluid and Magnetic Membrane Actuation, 0-7803-8265-X/04 2004 IEEE.
- [52] W. van d. Wijngaart, H. Ask, P. Enoksson, G. Stemme, A high-stroke, high-pressure electrostatic actuator for valve applications, *Sensors and Actuators A* 100 (2002) 264-272.
- [53] M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S. R. Quake, Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography, *www.sciencemag.org Science* vol 288 7 April 2000.
- [54] J. Y. Baek, J. Y. Park, J. Il Ju, T. S. Lee and S. H. Lee, A pneumatically controllable flexible and polymeric microfluidic valve fabricated via in situ development, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15 (2005) 1015-1020.
- [55] X. Yang, C. Grosjean, and Y.-C. Tai, Design, Fabrication, and Testing of Micromachined Silicone Rubber Membrane Valves, *Journal of Micromechanical systems*, Vol. 8, NO. 4, December 1999.
- [56] J. K. Hyonse, K. Chihyun, I. Yoon, A slim type microvalve driven by PZT films, *Sensors and Actuators A (Physical)*, vol.121, no.1, 31 May 2005, pp. 162-71.
- [57] J. E. Pustan, D. Woias, A membrane actuator based on piezo-polymer-composite technology, *Transducers '05. The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No. 05TH8791). IEEE. Part Vol. 1, 2005, pp. 753-6 1. Piscataway, NJ, USA.*
- [58] M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, Thin film shape memory microvalves with adjustable operation Temperature, *Sensors and Actuators* 83 2000 214–219.
- [59] C. M. Pemble, B. C. Towe, A miniature shape memory alloy pinch valve, *Sensors and Actuators* 77 1999 145–148.
- [60] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, Chelladurai Devadoss, Byung-Ho Jo: Functional hydrogel structures for autonomous flow control insidemicrofluidic channels, *Nature* vol 404 6 april 2000, www.nature.com.
- [61] L. R. Hirsch, A. M. Gobin, A. R. Lowery, R. A. Drezek, N. J. Halas, J. L. West, Metal Nanoshells, *Annals of Biomedical Engineering* (2006), DOI: 10.1007/s10439-005-9001-8.
- [62] F. -U. Gast. The microscopy cell (MicCell), a versatile modular flowthrough system for cell biology, biomaterial research, and nanotechnology, publ.: *Microfluid Nanofluid* 2006 februar, pp. 21-26, Springer Berlin / Heidelberg.
- [63] G. A. Delattre C, Modeling and fabrication of capillary stop valves for planar microfluidic systems, *Sensors and Actuators A (Physical)*, vol.130-131, 14 Aug. 2006, pp. 601-8.
- [64] S.-J. Kim, Y. B. Shin, D.-S. Lee, H. Yang, K. Kim, S. H. Park, and Y. T. Kim, Capillary-Driven Passive Retarding Microvalve Based on an Aspect Ratio Concept, 7th International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analysts Systems October 5-9, 2003, Squaw Valley, California USA.
- [65] P.F. Man, C.H. Mastrangelo, M.A. Burns, and D.T. Burke, "Microfabricated capillarity-driven stop valve and sample injector," *Proc. IEEE MEMS Workshop* 1998, pp.45-50.
- [66] L. Liu, X. Niu, W. Wen, P. Sheng, Electrorheological fluid-actuated flexible platform, *Applied Physics Letters* 88, 173505 2006.
- [67] Z. Chen, J. Wang, S. Qian and H. H. Bau, Thermally-actuated, phase change flow control for microfluidic systems, *Lab Chip*, 2005, 5, 1277–1285.

- [68] W. RP. Hardy, Peltier-actuated microvalve performance optimization, 2005 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT). Clemson, SC, USA. 19-23 June 2005.
- [69] Y. Berdichevsky, Y.-H. Lo, Polymer Microvalve Based on Anisotropic Expansion of Polypyrrole, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 782 © 2004 Materials Research Society.
- [70] H. Suzuki, R. Yoneyama, Integrated microfluidic system with electrochemically actuated on-chip pumps and valves, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 96, Number 1, 15 November 2003, pp. 38-45(8).
- [71] A. Hatch, A. E. Kamholz, G. Holman, P. Yager, and K. F. Böhringer, A Ferrofluidic Magnetic Micropump, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 10, no. 2, June 2001.
- [72] M. Stubenrauch, M. Fischer, C. Kremin, A. Albrecht, M. Hoffmann, Black Silicon as a smart structure for the bonding of polymers with silicon, *Smart Systems Integration 2007*, Paris, March, 2007.
- [73] F. Qiao, Biologisch inspirierte mikrotechnische Werkzeuge für die Mikromontage und die Minimal-Invasive Chirurgie, Dissertation, TU Ilmenau, Ilmenau, 2003.
- [74] A. Albrecht, T. Fischl, M. Stubenrauch, J. Król, H. Wurmus, M. Hoffmann, A. Sánchez-Ferrer, M. Chambers, Integration of functional liquid crystalline elastomers in the microtechnics, In: *Proc. Smart Systems Integration 2007*, Paris- Berlin: VDE Verlag, S. 403-406.

Danksagung

Diese Arbeit ist während meines Aufenthalts an der Technischen Universität Ilmenau von 2003 bis 2006 entstanden. Das Projekt wurde von der Europäischen Union im Rahmen des Research Training Networks FULCE (HPKN-CT-2002-00169) gefördert. Besonderer Dank gilt den weiteren beteiligten Forschergruppen für die Diskussionen und die Zulieferung der Polymere, insbesondere Herrn Prof. H. Finkelmann und Dr.-Chem. Antoni Sanchez-Ferrer (Universität Freiburg) und seinen Mitarbeitern.

Mein besonderer Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Wurmus für sein Vertrauen, die Bereitstellung finanzieller Mittel und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Mikromechanische Systeme der Technische Universität Ilmenau anzufertigen. Gleichzeitig möchte ich mich für die vielseitige Unterstützung dieser Arbeit bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Martin Hoffmann und für die fachliche Unterstützung bei Dr.-Ing. Arne Albrecht bedanken. Weiterhin möchte ich mich für ihre Unterstützung bei den Mitarbeitern der Mikromechanischen Systeme, und allen Kollegen der Arbeitsgruppe, darunter Gabriele Harnisch, Dipl.-Ing. Lothar Dressler, Dipl.-Ing. Mike Stubenrauch, Dipl.-Chem. Karin Friedel und Dipl.-Ing. Frank Weise bedanken.

Mein spezieller Dank gilt Dr.-Ing. Antal Huba für seine engagierte Unterstützung vor und während des Entstehens dieser Arbeit.

Ich danke Dr.-Ing. Bernd Halbedel und Dipl.-Ing. Michael Jakob für die Kooperation und technologische Unterstützung bei der Entwicklung der leitfähigen Elastomermembrane vom Fachgebiet Glas- und Keramik-Technologie, Dipl.-Ing. Michael Hintz für die Kooperation beim Schneiden der Elastomerfilme und Dipl.-Ing. Thorsten Thelemann beim Laserschneiden des Siliziums von der Arbeitsgruppe Mikroperipherik vom Institut für Mikro- und Nano-Technologien.

Ich danke Dr.-Ing. Valter Böhm für die Unterstützung und fachlichen Diskussionen bei der Modellierung des elastischen Materials und Dr.-Ing. Dipl.-Math. Carsten Behn vom Fachgebiet Technische Mechanik für die grammatische Erstkontrolle dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich für das Verständnis und die Geduld während des Entstehens dieser Arbeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich geholfen:

1. keine

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Budapest, den 13.05.2009

Tamás Fischl

Thesen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Integration von flüssigkristallinen Elastomeren in die Mikrotechnik. Es werden mögliche Anwendungen vom gummielastischen FULCE-Aktuormaterial und der Siliziumtechnologie in der Arbeit gesucht.

Die Greiferstruktur

Es wird mit der Greiferstruktur gezeigt, dass der FULCE-Aktuator auf einer Siliziumstruktur monolithisch aufgebracht werden kann und mit dem Nutzen vom geeigneten Silikongelenk die volle Kontraktion des FULCE-Aktuators zurückgewonnen werden kann.

Der FULCE-Aktuator kann während der Bewegung in beliebigen Positionen gesteuert werden. Die Kriechvorgänge bleiben während des Schaltens im gummielastischen Aktuormaterial so gering, dass sie mit der optischen Wegmessung nicht detektiert werden können.

Die Siliziumstrukturen können nach dem Aufbringen des FULCE-Aktuators mit einem Laser freigeschnitten werden ohne den Aktuator thermisch oder die Aktuator-Siliziumhaftung auf der Si-Oberfläche thermo-mechanisch zu belasten.

Die nachgiebige Mikroziehharmonika

Es wird bewiesen, dass durch nasschemisches Ätzen Si-Werkzeuge für die Silikonmikroabformung gefertigt werden können. Es können Quasi-3D-Strukturen durch das beidseitige Abformen vom Silikon erzeugt werden. Die Abformung ergibt eine 50µm-ige Membrandicke der Mikroziehharmonika. Die Mikrostruktur kann mit der Verwendung vom Haftvermittler von der Werkzeugoberfläche zerstörungsfrei gelöst werden.

Die Silikonziehharmonika kann an der Oberfläche vom FULCE-Aktuator vernetzt werden. Der Aktuator kann die Membrane deformieren, wenn die Ziehharmonikastruktur, aus der ungespannten Ruhelage gestartet, während der Deformation zugbelastet ist.

Es kann eine elektrisch-leitfähige Oberflächenschicht durch die Anlagerung von Russ-Nanopartikeln auf dem strukturierten Silikon erzeugt werden. Der Widerstand der Leitschicht ändert sich mit der Dehnung der Silikonziehharmonika. Die Widerstandsänderung ist proportional zur Dehnung der Mikroziehharmonika und somit kann die Dehnung elektrisch erfasst werden. Die Charakterisierung des Sensorverhaltens zeigt, dass das Einstellen des Messsignals von der Zeit und von der Temperatur auch abhängt.

Die Kombination von Black-Silicon-Bonden mit den klassischen mikrotechnischen Prozessen ermöglicht die Fixierung und die elektrische Kontaktierung eines elektrisch-leitfähigen gummielastischen Elastomers zwischen zwei mikro-strukturierten Siliziumhälften.

Das FULCE-Mikroventil

Der FULCE-Aktuator kann in einem Mikro-Ventil als freistehender Schließkörper fungieren. Die Gestaltung der Ventilstruktur ist mit der Kombination von den Ätzprozessen (Erzeugen von drei unterschiedlichen Tiefen) und vom Black-Silicon-Bonden machbar. Das Ventil kann die Flüssigkeitsströmung beim Arbeitsdruck (2,2 kPa) in der Fließrichtung reversibel stoppen. Die Temperatur in der Umgebung der Mikroammer wird als Einflussgröße während des Schließprozesses genutzt. Bei einer Flüssigkeitsströmung, die mit höherem Druck (z. B. 3,3 kPa) verbunden ist, wird der Schließvorgang irreversibel (Sicherheitsventilfunktion). Die Bondverbindung der beiden Chiphälften bleibt mit dem Black-Silicon-Bonden während des Schaltens stabil.

Die in der Arbeit gezeigten Beispiele sind die ersten Applikationen, die aus der hybriden Integration von den FULCE-Aktuatoren und der Mikrosystemtechnik entstanden sind. Die Weiterentwicklung dieser oder die Entwicklung neuer Applikationen auch auf dem monolythischen Weg ermöglicht die innovative technische Nutzung des FULCE-Aktuators. Die monolythische Integration ermöglicht die Miniaturisierung der zukünftigen FULCE-Mikromechanismen.