PRODUKTIONSQUALITÄT
UND MESSTECHNIK

ERGEBNISSE AUS DER PRODUKTIONSTECHNIK

Emely Marie Harnisch

Two-Photon Polymerization on Metal Surfaces for Structuring Moulding Tools

Edition Wissenschaft
Apprimus

Two-Photon Polymerization on Metal Surfaces for Structuring Moulding Tools

Zwei-Photonen-Polymerisation auf metallischen Oberflächen zur Strukturierung von Formeinsätzen

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Emely Marie Harnisch

Berichter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Robert Heinrich Schmitt
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Marcel Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 2019

ERGEBNISSE AUS DER PRODUKTIONSTECHNIK

Emely Marie Harnisch

Two-Photon Polymerization on Metal Surfaces for Structuring Moulding Tools

Herausgeber:
Prof. Dr.-Ing. T. Bergs
Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt. Ing. G. Schuh
Prof. Dr.-Ing. C. Brecher
Prof. Dr.-Ing. R. H. Schmitt

Band 27/2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über https://portal.dnb.de abrufbar.

Emely Marie Harnisch:

Two-Photon Polymerization on Metal Surfaces for Structuring Moulding Tools

1. Auflage, 2019

Apprimus Verlag, Aachen, 2019
Wissenschaftsverlag des Instituts für Industriekommunikation und Fachmedien an der RWTH Aachen
Steinbachstr. 25, 52074 Aachen
Internet: www.apprimus-verlag.de, E-Mail: info@apprimus-verlag.de

ISBN 978-3-86359-766-5

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2019)

Für Eveline, Markus
sowie
Edelgard & Paul

"One child, one teacher, one book and one pen can change the world"
- Malala Yousafzai

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT in der Abteilung Produktionsmesstechnik. An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, die es mir ermöglichten, diese Arbeit anzufertigen und die mich bei diesem Vorhaben unterstützten.
An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Robert Schmitt, der mir mit meiner Einstellung am Fraunhofer IPT nicht nur die Möglichkeit der Promotion, sondern auch zahlreiche weitere Möglichkeiten zur beruflichen und persönlichen Entwicklung eröffnete. Für sein Vertrauen in meine Arbeit am Institut und in diese Dissertation danke ich ihm ganz herzlich. Auch Herrn Univ-Prof. Dr. rer. nat. Marcel Liauw, der als Zweitprüfer mein Promotionsvorhaben begleitete, danke ich für die Zeit, die er sich hierfür nahm sowie äußerst wertvolle Korrekturen. Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Reinhart Poprawe danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission und ebenfalls für die aufgewendete Zeit.
Meinem Abteilungsleiter am Fraunhofer IPT Niels König gilt mein großer Dank für aufwendige Korrekturen und äußerst hilfreiche Anmerkungen, die die Qualität dieses Schriftstücks deutlich verbesserten. Auch für sein Vertrauen in meine Arbeit und stete Unterstützung bei verschiedensten Vorhaben danke ich ihm ganz herzlich.
Einigen Studierenden, die im Rahmen ihrer Tätigkeiten als studentische MitarbeiterInnen oder AbschlussarbeiterInnen dieses Vorhaben durch ihre hervorragenden Fähigkeiten und ihren Fleiß unterstützten, gilt mein ganz besonderer Dank. Dies sind namentlich und chronologisch: Heiner Gerdes, Tommy Venek, Leonid Kiryanov, Natalia Grozmani, Daniel Kuhlen und Svenja Nohr. Meiner Kollegin Martina Vizcay Rodriguez aus der Metallographie danke ich sehr herzlich für die zahlreichen REM-Aufnahmen. Nicolai Brill gilt mein Dank für sinnvolle Anmerkungen zu Kapitel 4.
Meinen Kolleginnen und Kollegen aus dem Bereich 300 am Fraunhofer IPT danke ich für das besonders angenehme Arbeitsklima, stete Kollegialität und unzählige amüsante Momente, die den Arbeitsalltag bunt machen. Vor allem meiner wunderbaren Bürokollegin Angela Massonet möchte ich für unsere Freundschaft danken.
Neben dem Arbeitsumfeld haben mich in den vergangenen Jahren meine Familie und meine Freundinnen ebenfalls bei diesem Unterfangen begleitet, wofür ich auch ihnen äußerst dankbar bin. An dieser Stelle möchte ich vor allem meiner lieben Freundin Johanna Renn danken, die diesen langen und fachfremden Text vollständig Korrektur gelesen und damit einen hilfreichen Beitrag geleistet hat. Außerdem danke ich ihr sowie meinen Freundinnen Dr. med. Maria Isabel Schmidgen, Judith Weiler, Saskia Paul, Mareike Püster und Helen Kolb für ihren Besuch meines Promotionsvortrags, die damit verbundene weite Anreise und den entbehrten Urlaubstag.
Meinem Freund Dr.-Ing. Markus Große Böckmann danke ich von Herzen für seinen Beistand in den vergangenen sieben Jahren, ebenfalls für die Korrektur dieser Dissertation und für unser wunderschönes gemeinsames Leben.
Schließlich gilt mein großer Dank meiner Mutter Eveline Harnisch, die immer das Beste für mich im Sinn hat und mich seit Beginn meines Lebens stets unterstützt und fördert. Ihr verdanke ich alles was ich bin.

Summary

Given the fact of the increasing meaning of individual and functional micro- or nanostructures, it is of high interest to open up two-photon polymerization (TPP) as a structuring technology for production. TPP offers real 3D capability while providing a line width beyond the diffraction limit, so arbitrary geometries with e. g. optical, photonic or biological functionalities can be realized. The disadvantage about this technology is its relative small throughput when comparing it with established process chains in production, so the aim is to open up TPP as a mastering technology for metal substrates that serve as tools for injection moulding.

Within this thesis, the main research question, if TPP is suitable for the structuring of metal tools for injection moulding, is addressed. To control the process and allow for a prediction of the voxel shape on metal surfaces, a comprehensive model is implemented in Matlab considering the temperature development in the metal surface during TPP, the polymerization process in the photosensitive hybrid polymer OrmoComp® as well as the final intensity distribution resulting in a stationary wave due to the superposition of incident and reflected laser beams. OrmoComp® is regarded here, since it is a so called hybrid polymer, containing SiO_2-groups, that cause the polymerized material to be more resistant against the harsh conditions during injection moulding like high pressures and temperatures.

By discretizing the heat conduction equation, the temperatures in three different materials, that are established as substrates for injection moulding, are calculated during TPP. To gain exact information about the polymerization process, the reaction equations for OrmoComp® are set up, while the corresponding transition states are simulated in Mopac to calculate the reaction constants. Using the model developed by Nitin Uppal and the reaction constants, the temperature, the monomer concentration, radical concentration, inhibitor concentration and photo initiator concentration are calculated via five coupled differential equations. By deriving the monomer conversion, the final voxel size can be predicted with this model, allowing for a comparison between the voxel size with regard to intensity distribution and the voxel size caused by polymerization. Within a third model, the final intensity distribution during TPP on metal surfaces is calculated by superposing the incident and reflected focussed laser beam. By using a threshold value in dependence on the results of the polymerization calculation, the extent of the polymerized area is computed.

To verify the results of the model, ascending scans consisting of simple lines on the three substrate materials, each with three different surface roughnesses were performed. A comparison of the line's cross sections from the experiments and the calculated voxel shape shows good agreement, also when considering variations of the parameters like the exposure dose. Thus, a model was implemented, that allows for the prediction of the resulting voxel shape during TPP on metal surfaces. Finally, simple geometries like cubes and semispheres were written on steel and casted with injection moulding for a validation.

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Bedeutung individueller und funktionaler Mikro- und Nanostrukturen ist es von großem Interesse, das Verfahren der Zwei-Photonen-Polymerisation (ZPP) für die Produktion zu erschließen. Die ZPP erlaubt volle 3D-Fähigkeit bei gleichzeitiger Linienbreite unterhalb des Beugungslimits, so dass beliebige Geometrien mit bspw. optischer, photonischer oder biologischer Funktionalität realisierbar sind. Im Vergleich zu etablierten Prozessketten ist der Durchsatz der ZPP gering, so dass das Ziel am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT darin besteht, das Verfahren als Masteringtechnologie für metallische Substrate zu erschließen, welche dann als strukturierte Formeinsätze im Spritzguss verwendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Hauptforschungsfrage, ob die ZPP zur Strukturierung von metallischen Werkzeugen für den Spritzguss geeignet ist, adressiert. Um den Prozess zu beherrschen und die Voxelausprägung auf Metall vorherzusagen, wird ein umfangreiches Model in Matlab implementiert. Dieses berücksichtigt die Temperaturentwicklung während der ZPP im Substrat, den Polymerisationsprozess in dem photosensitiven Hybridpolymer OrmoComp® sowie die resultierende Intensitätsverteilung, die aufgrund der Überlagerung von einfallendem und reflektiertem Laserstrahl einer stehenden Welle entspricht. Als Photopolymer wurde das Hybridmaterial OrmoComp® ausgewählt, da es aufgrund der enthaltenen SiO_2-Gruppen im polymerisierten Zustand eine ausreichende Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und Drücken aufweist.

Die Berechnung der Temperatur im Substrat während der ZPP erfolgt durch die Diskretisierung der Wärmeleitungsgleichung, wobei drei Substratmaterialien angenommen wurden, die im Spritzguss etabliert sind. Um den Polymerisationsprozess zu simulieren, wurden die Reaktionsgleichungen von OrmoComp® aufgestellt und die jeweiligen Übergangszustände im Mopac ermittelt, was die Berechnung der Reaktionskonstanten erlaubt. Mittels dieser berechneten Reaktionskonstanten und des Modells von Nitin Uppal, ist eine Darstellung der Temperatur sowie der Konzentrationen der Polymerbestandteile möglich, was eine Aussage über die Voxelgröße erlaubt. Der dritte Teil des Modells betrachtet die Intensitätsverteilung während der ZPP auf metallischen Oberflächen durch Überlagerung des einfallenden und reflektierten fokussierten Laserstrahls. Das Ausmaß der Polymerisation wird durch einen Schwellwert berücksichtigt, was schließlich die Darstellung der finalen Voxelform ermöglicht.

Zur Verifizierung der Simulationsergebnisse wurde zudem ein ascending scan aus einfachen Linien auf den drei betrachteten Substratmaterialien, je mit drei verschiedenen Rauheiten, durchgeführt. Dabei zeigen die experimentellen Linienquerschnitte und die berechneten Voxel auch unter Berücksichtigung verschiedener Parametervariationen eine gute Übereinstimmung. Die Entformbarkeit einfacher, auf Stahl hergestellter Geometrien mittels Spritzguss wird in einer Validierung bewiesen.

Contents

Nomenclature

Abbreviations

μTM	Microtransfer moulding
2PII	Two-color photo-initiation/inhibition
AFM	Atomic force microscope
AG	Aktiengesellschaft
AM 1	Austin model 1
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CGH	Computer generated hologram
CM	Confocal microscope
CML	Chemical markup language
CNDO	Complete neglect of differential overlap
COSMO	conductor-like screening model
CPU	Central processing unit
DEQ	Differential equation
DFT	Density Functional Theory
DL-SPPW	Dielectric loaded surface-plasmon-polariton waveguides
DMD	Digital multimirror device
DOE	Diffractive optical element
FDM	Finite difference method
FDTD	Finite difference time domain
FI	Find interface
FIB	Focussed ion beam
FORTH	Foundation for Research and Technology
FOV	Field of view
FT	Fourier transformation
FTCS	Forward-time centered-space
FVM	Finite volume method
FWHM	Full width at half maximum
GGA	Generalized gradient approximation

GmbH ..... Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GT ..... Galvoscanner Technology
GTO ..... Gaussian-type orbitals
HCE ..... Heat conduction equation
HF ..... Hartree Fock
HMO ..... Hückel molecular orbital
HoF ..... Heat of formation
IPT ..... Institute for Production Technology
IRG ..... 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholiniphenyl)-butanone-1s
KMU ..... Kleine und mittelständische Unternehmen
LCAO ..... Linear combination of atomic orbitals
LDA ..... Local density approximation
LED ..... Light Emitting Diode
LIFT ..... Laser-induced forward transfer
MA−μTM ..... Membrane assisted microtransfer moulding
MEMS ..... Microelectromechanical systems
MNDO ..... Modified neglect of differential overlap
MO ..... Molecular orbital
MOEMS ..... microoptoelectromechanical systems
MRT ..... micro resist technology GmbH
MSDS ..... Material safety data sheet
NA ..... Numerical aperture
NDDO ..... Neglect of diatomic differential overlap
NDO ..... Neglect of differential overlap
NIL ..... Nano imprint lithography
NMM ..... Nano measuring machine
OLED ..... Organic Light Emitting Diode
OPA ..... One-photon absorption
PDMS ..... Polydimethyl siloxane
PES ..... Potential energy surface
PETPP ..... Plasmonic resonance enhanced two-photon polymerization
PM ..... Parameterized model
PMMA ..... Polymethylmetacrylate
PSF ..... Point spread function
RAPID ..... Resolution augmentation through photo-induced deactivation
RHF ..... Restricted Hartree Fock
SEM ..... Scanning electron microscope
SFB ..... Sonderforschungsbereich
SLM ..... Spatial light modulator

SME ..... Small and medium enterprises
SPECTARIS ... Verband der Hightech-Industrie
SPP ..... Surface plasmon polaritons
STED ..... Stimulated-emission-depletion
STO ..... Slater-type orbitals
TE ..... Transverse electric
TH ..... Threshold
THIO thioxanthen-9-one
TM ..... Transverse magnetic
TPA ..... Two-photon absorption
TPL ..... Two-photon lithography
TPO ..... Diphenyl(2,4,6-trimethybenzoyl)phosphinoxid
TPP ..... Two-photon polymerization
TR ..... Transregio
TS ..... Transition state
UFF ..... Universal force field
UG ..... Unternehmergesellschaft
UHF ..... Unrestricted Hartree Fock
UV ..... Ultra violet
VDMA ..... Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau
WLI ..... White light interferometry
ZDO ..... Zero differential overlap
ZPE ..... Zero-point energy
ZVEI ..... Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie

Symbols

Å ..... Angstrom
α ..... Molar absorption coefficient
$\boldsymbol{g}$ ..... Gradient matrix, 2.4.5
$\boldsymbol{H}$ ..... Hessian matrix, 2.4.5
χ_i ..... Atomic orbitals
δ ..... Phase shift
δ ..... TPA cross section of photoinitiator, 4.2.4
$\Delta_{\neq} G_m^{\circ}$ ..... Gibbs energy of activation
$\Delta_{\neq} H_m^{\circ}$ ..... Enthalpy of activation
$\Delta_{\neq} S_m^{\circ}$ ..... Entropy of activation
$\dot{Q}$ ..... Heat flux
ϵ_a ..... Orbital energies

ϵ_i ..... Energy state in Boltzmann distribution
ϵ_r ..... Relative dielectric constant
$\hat{H}$ ..... Hamiltonian operator
$\hat{n}$ ..... Complex refractive index
$\hbar$ ..... $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
κ ..... Attenuation, 2.2
κ ..... Temperature conductivity, 2.3.2
κ ..... Transmission coefficient of the transition state, 2.4.4
λ ..... Thermal conductivity, 4.1
$[M]$ ..... Concentration of monomer
$[P]$ ..... Concentration of photoinitiator
$[R]$ ..... Concentration of radical
$[Z]$ ..... Concentration of inhibitor
$\langle v_{rel} \rangle$ ..... Medium relative velocity
μ ..... Magnetic permeability in matter
μ ..... Reduced mass of molecules, 2.4.4
μ_0 ..... Magnetic permeability in vacuum
μ_r ..... Relative magnetic permeability
Φ ..... Photon flux
ψ ..... Wave function
ρ ..... Mass density
σ_2 ..... TPA cross section
σ_{AB} ..... Collision cross section
$\mathbf{B}$ ..... Magnetic flux density
$\mathbf{H}$ ..... Magnetic field strength
$\mathbf{q}$ ..... Heat flux density
$\mathbf{S}$ ..... Poynting vector
θ_j ..... Basis functions
φ ..... Phase
$\vec{E}$ ..... Electric field strength, 4.3
$\vec{H}$ ..... Magnetic field strength, 4.3
$\vec{S}$ ..... Poynting vector, 4.3
A ..... Helmholtz energy, 2.4.3
A ..... Preexponential factor
A ..... Surface, 4.1
C ..... Heat capacity
c ..... Molar concentration, 2.4.4
c ..... Specific heat capacity, 2.3.2
c° ..... Standard concentration

c_p ..... Specific heat capacity
c_0 ..... Speed of light in vacuum
d ..... Diameter of a molecule, 2.4.4
d ..... Molecular diffusion, 4.2.4
E ..... Energy
e ..... Charge of an electron
E_a ..... Activation energy, 2.4.3
E_{SCF} ..... Standard enthalpy of formation at 298 K
F ..... Farad, A.2.1
f ..... Frequency
f_1 ..... Fock operator
G ..... Gibbs energy
H ..... Enthalpy
h ..... Planck's constant
H_m^{Θ} ..... Standard enthalpy
h_1 ..... Core hamiltonian
H_f ..... Standard enthalpy of formation, 4.2.3
H_T ..... Correction of enthalpy due to temperature change
J ..... Coulomb operator
K ..... Exchange operator, 2.4.2
K ..... Heat conductivity, 2.3.2
k ..... Rate constant of a chemical reaction
$k^{\neq}$ ..... Rate constant for the decay of the activated complex into products
k_B ..... Boltzmann constant
$K_c^{\neq}$ ..... Equilibrium constant for the equilibrium between the reactants and the transition state
k_p ..... Reaction constant propagation
k_t ..... Reaction constant termination
k_Z ..... Reaction constant inhibition
m ..... Mass
m ..... Meter, A.2.1
N ..... Total number of molecules
n ..... Real part of complex refractive index
N_A ..... Avogadro constant
n_i ..... Number of molecules in energy state ϵ_i
P ..... Laser power
P ..... Steric factor for calculations concerning reaction kinetics
p ..... Pressure
$P_{e,i}$ ..... Peclet number, 4.1
q ..... Heat

Q_L ..... Heat source
R ..... Gas constant
r ..... Complex reflection coefficient
r ..... Radius
$R(z)$ ..... Radius of curvature of wave fronts
S ..... Entropy
S ..... Overlap integral
T ..... Period of time
T ..... Temperature
t ..... Complex transmission coefficient
U ..... Internal energy
V ..... Potential energy
V ..... Visibility, 2.2.3
V ..... Volume
v ..... Velocity
w ..... Work
$w(z)$ ..... Beam radius depending on z
w_0 ..... Beam waist
Z ..... Number of collisions per time and volume element
z' ..... Partition function
q_0 ..... Target geometry
q_i ..... Initial geometry
z_R ..... Rayleigh length

List of Figures