

Mehrphotonen-Mikrofabrikation

Christopher N. LaFratta, John T. Fourkas,* Tommaso Baldacchini und Richard A. Farrer

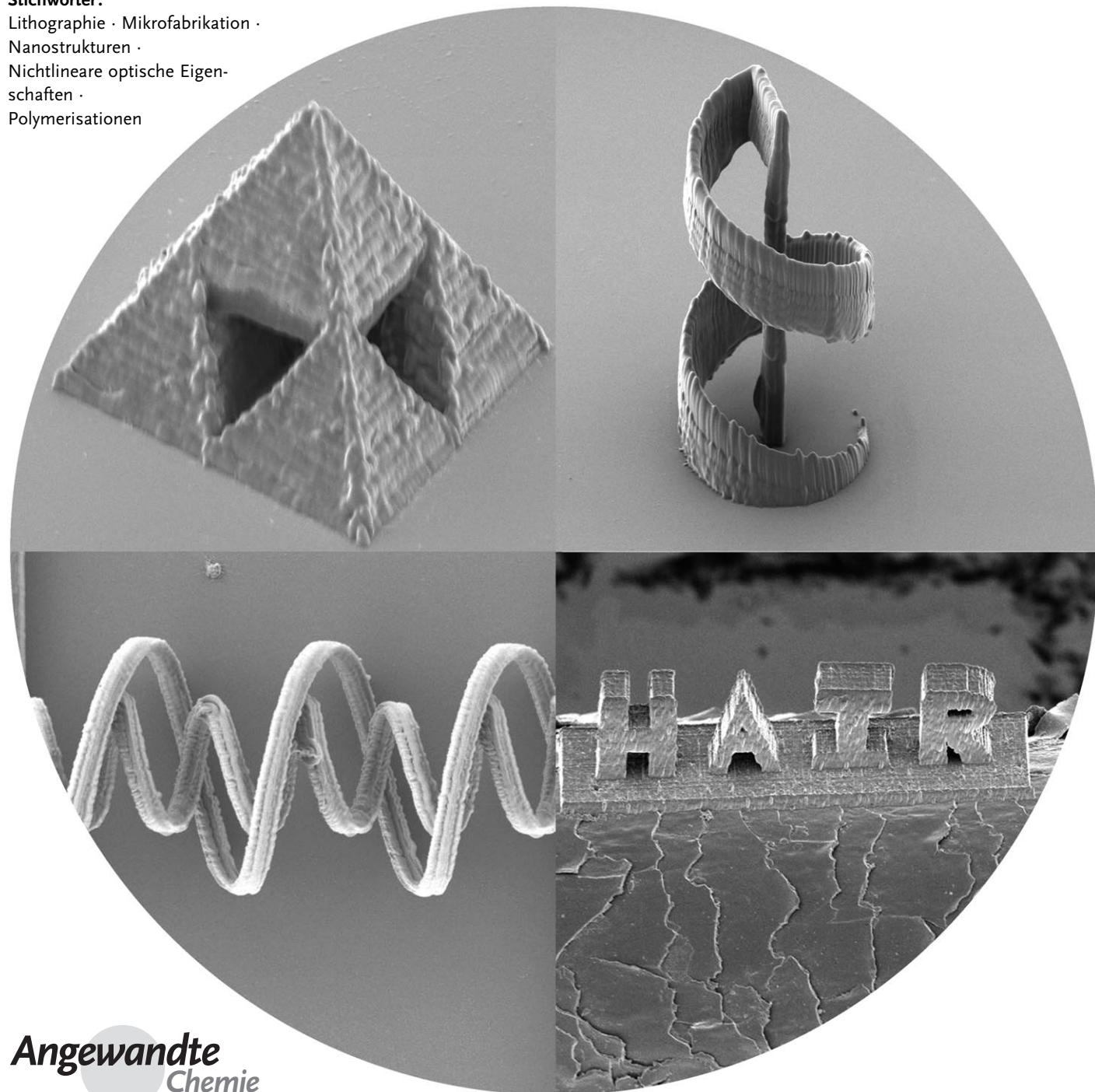
Stichwörter:

Lithographie · Mikrofabrikation ·

Nanostrukturen ·

Nichtlineare optische Eigen-
schaften ·

Polymerisationen



Chemische und physikalische Prozesse, die auf Mehrphotonenabsorption beruhen, ermöglichen die Herstellung komplexer dreidimensionaler Mikrostrukturen mit einer Auflösung von 100 nm. Seit der experimentellen Realisierung der Mehrphotonenabsorption vor nicht einmal zehn Jahren wurden in diesem Bereich rasch Fortschritte erzielt, und Mehrphotonentechniken werden heute für die Herstellung funktionsfähiger Mikrosysteme eingesetzt. In diesem Aufsatz diskutieren wir die Techniken und Materialien, die für die Mehrphotonen-Mikrofabrikation verwendet werden, sowie bereits beschriebene und gegenwärtig angestrebte Anwendungen. Wir betrachten auch die Perspektiven dieses Felds für Forschung und Industrie.

1. Einführung

Der Fortschritt der Informationstechnologie wurde von der Erzeugung immer kleinerer mikroskopischer Strukturen angetrieben. Die Platinen moderner Computer werden schon bald über eine Milliarde Transistoren pro Quadratzentimeter enthalten, wobei die einzelnen Strukturen um 10 nm groß sind. Ein vergleichbarer Sprung steht auch in anderen Mikrotechnologie-Bereichen bevor. Lassen sich alle Vorteile, die aus der Schnelligkeit, den geringen Kosten und der Mobilität der mikroelektronischen Systeme resultieren, auch auf mechanische, chemische und medizinische Anwendungen übertragen? Auf diesem Konzept beruhen neue Technologien wie die mikroelektromechanischen Systeme^[1–4] (MEMS) und die Mikrototalanalysesysteme^[5,6] (μ TAS), die schon bald große Fortschritte in einem breiten Anwendungsspektrum ermöglichen werden.

In den vergangenen 50 Jahren war die Photolithographie die wichtigste Technik zur Strukturierung im Mikrometerbereich. Die Miniaturisierung und die Massenproduktion der elektronischen Komponenten haben zu großen Fortschritten bei Mobilität, Geschwindigkeit und Kosten geführt. Kürzlich konnte bei der 193-nm-Immersionslithographie eine Auflösung unter 32 nm erzielt werden; dieser Wert für den halben Abstand zweier benachbarter Strukturen galt bisher als die Auflösungsgrenze der Technik.^[7,8] Diese Errungenschaft war zweifellos eine technologische Meisterleistung, allerdings beschränken noch immer einige Aspekte den Einsatz gewöhnlicher Photolithographieverfahren in MEMS-, μ TAS- und ähnlichen Technologien. Eines der Probleme ist, dass gängige Photolithographiematerialien oft harsche Prozessbedingungen erfordern, z. B. das Ätzen mit HF oder reaktiven Ionen. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Photolithographie im Wesentlichen eine zweidimensionale Technik ist. Zwar lassen sich Strukturen in die dritte Dimension ausdehnen, indem Schichten kombiniert oder spezielle Ablösetechniken eingesetzt werden, aber man ist gegenwärtig noch weit davon entfernt, die Strukturierung in der dritten Dimension mit der gleichen Auflösung zu steuern wie in der Ebene.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	6353
2. Mehrphotonenabsorption	6355
3. Mehrphotonenabsorptionspolymerisation	6356
4. Mehrphotonen-Mikrofabrikation mit anderen Materialien	6363
5. Anwendungen	6366
6. Massenproduktion	6368
7. Ausblick	6369
8. Schlussfolgerungen	6371

Um alternative Materialien in der Lithographie einsetzen zu können, wurden neue Strukturierungstechniken entwickelt: Dazu zählen die Dip-Pen-Nanolithographie,^[9] die Nanoimprintlithographie^[10] und weiche Lithographieverfahren.^[11,12] Gegenüber der Photolithographie bieten diese Methoden einige Vorteile, wie eine höhere Auflösung, zahlreichere Materialoptionen und milder Prozessbedingungen. Allerdings sind auch diese Techniken im Wesentlichen zweidimensional.

Durch das Bestreben nach einer Strukturierung auch in der dritten Dimension hat sich die Entwicklung neuer Techniken für die dreidimensionale Mikro- und Nanofabrikation als hoch aktives Forschungsgebiet etabliert. Zu den wichtigsten Strategien zählen Tintendruckverfahren,^[13,14] Selbstorganisation,^[15] schichtweiser Aufbau,^[16,17] LIGA (Lithographie, Galvanoformung und Abformung)^[18,19] und Photolithographietechniken mit Laserstrahlen.

Tintendruckprozesse beruhen entweder auf Tröpfchen- oder Filament-Techniken, die als Tintenstrahldruck^[20,21] bzw. als automatisierte Ablagerung (robotic deposition)^[22] bezeichnet werden. Bei diesen Methoden werden Tinte verwendet, die aus Kolloiden, Polymeren oder Polyelektrolyten bestehen und deren rheologische Parameter an die jeweilige

[*] C. N. LaFratta, Prof. J. T. Fourkas
 Department of Chemistry & Biochemistry
 University of Maryland
 College Park, MD 20742 (USA)
 Fax: (+1) 301-314-4121
 E-Mail: fourkas@umd.edu
 Homepage: <http://www.chem.umd.edu/faculty/fourkas>
 Dr. T. Baldacchini
 Technology and Application Center
 Newport Corporation
 1791 Deere Avenue, Irvine, CA 92606 (USA)
 Prof. R. A. Farrer
 Chemistry Department
 Colorado State University-Pueblo
 2200 Bonafonte Blvd., Pueblo, CO 81001 (USA)

Schreibtechnik angepasst sind. Durch die Abgabe der Tinten durch eine Düse werden Strukturen erzeugt, wobei die Auflösung für einzelne Merkmale zwischen 1 und 100 µm liegt. Im Prinzip können zwar dreidimensionale Strukturen mit einer beliebigen Form aufgebaut werden, in der Praxis sind die Tinten allerdings nicht formbeständig genug. Beispielsweise könnten mit Tintendruckprozessen Gitter hergestellt werden, freistehende Geradenstücke sind aber ohne ein unterstützendes Gitter nicht realisierbar.

Durch Selbstorganisation lassen sich dreidimensionale Mikrostrukturen mit beliebigen Formen im Labor noch nicht aufbauen, allerdings kann man angesichts der zahllosen Beispiele in biologischen Systemen erwarten, dass dies in Zukunft möglich sein wird. Die bekannten Selbstorganisations-techniken sind eher für die Erzeugung von periodischen Strukturen geeignet. Beispielsweise entstehen beim vorsichtigen Einengen kolloidaler Lösungen dichtgepackte Kolloid-kristalle, die ähnliche optische Eigenschaften wie Opale oder inverse Opale aufweisen.^[23] Blockcopolymere können durch Selbstorganisation ebenfalls periodische dreidimensionale Strukturen bilden.^[24] Seit kurzem wird auch DNA erfolgreich bei der Selbstorganisation zweidimensionaler Strukturen eingesetzt.^[25] Die Forschung zur Selbstorganisation nichtperiódischer dreidimensionaler Mikrostrukturen steht allerdings noch am Anfang.

Beim schichtweisen Aufbau werden dreidimensionale Strukturen gebildet, indem zweidimensionale Strukturen, die mit den oben beschriebenen Techniken erzeugt wurden,

aufeinander gestapelt werden. Für diese Methode sind eine Reihe von Materialien geeignet, allerdings weisen die erzeugten dreidimensionalen Strukturen aus mechanischen Gründen bestimmte Beschränkungen auf. So ist es bei vielen Schicht-für-Schicht-Techniken erforderlich, dass jeder Punkt in einer Schicht entweder mit einem Punkt in derselben Schicht oder in der darunterliegenden Schicht verbunden ist. Daraus folgt, dass Strukturen wie die nach unten weisende Serife rechts oben in dem Buchstaben „F“ nicht mit einer Schicht-für-Schicht-Methode erzeugt werden können. Schicht-für-Schicht-Methoden erfordern außerdem zahlreiche Prozessschritte und sind mit Registrierungsproblemen behaftet.^[26]

Eine weitere Methode, mit der dreidimensionale Strukturen aufgebaut werden können, wurde in den frühen 1980er Jahren entwickelt und ist nun unter Bezeichnung LIGA bekannt (Abkürzung für Röntgen-Lithographie, Galvanofor-mung und Abformung).^[27,28] Bei dieser Methode werden Röntgenstrahlen zur Strukturierung eingesetzt. Aufgrund ihrer sehr kurzen Wellenlänge weisen Synchrotron-Röntgenstrahlen eine geringe Divergenz auf, sodass man in Photolacken mikrometergenau Strukturen mit über 1 cm Tiefe erzeugen kann. Das Ergebnis sind Kanäle oder Verzweigun-gen mit einem großen Seitenverhältnis, die als Form für die elektrochemische Abscheidung von Metallen wie Nickel eingesetzt werden können. Die erhaltenen Metallstrukturen können entweder direkt verwendet werden, oder man invertiert die Struktur nochmals und nutzt die Metallstrukturen als



Christopher LaFratta wurde 1979 in Malden, Massachusetts, geboren. Im Jahr 2001 erhielt er seinen BS in Chemie an der University of Massachusetts in Dartmouth. Danach schloss er sich der Arbeitsgruppe von Prof. John Fourkas am Boston College an, wo er Aspekte der Mehrphotonen-Mikrofak-toration untersuchte. Nach dem Umzug der Arbeitsgruppe promovierte er im Jahr 2006 an der University of Maryland in College Park. Zurzeit untersucht er, gefördert durch ein NIH-TEACHRS-Postdoc-Stipendi-um, in der Arbeitsgruppe von Prof. David

Walt an der Tufts University die Entwicklung eines universellen chemischen Sensorsystems auf Mikroarraybasis.



Tommaso Baldacchini wurde 1973 in Rom geboren. Nach dem Studium der Chemie an der Universität „La Sapienza“ in Rom ging er an das Boston College, wo er 2004 mit Arbeiten über die Herstellung dreidimensio-naler Mikrostrukturen promovierte. Er unter-suchte daraufhin als Postdoc bei Prof. Eric Mazur an der Harvard University die Benet-zungseigenschaften nanostrukturierter Ober-flächen, die mit Laserablation präpariert wurden. Seit 2006 arbeitet er als Senior Sci-entist am Technology and Application Center der Newport Corporation. Seine For-schungsinteressen betreffen Anwendungen der nichtlinearen Optik in der Mikroskopie und Nanofabrikation.



John T. Fourkas erhielt im Jahr 1986 seinen BS und MS in Chemie am Caltech, im Jahr 1991 promovierte er in Chemie an der Stan-ford University. Mit einem NSF-Postdoc-Sti-pendium arbeitete er dann an der University of Texas in Austin und am MIT. Im Jahr 1994 wurde an die Fakultät für Chemie des Boston College berufen. Seit 2005 ist er In-haber des Millard Alexander Chair in Che-mistry an der University of Maryland in Col-lege Park. Er ist Mitglied der American Asso-ciation for the Advancement of Science, der American Physical Society und der Optical

Society of America. Seine Forschungsinteressen umfassen Anwendungen der nichtlinearen Optik in der Spektroskopie, Mikroskopie und Mikrofabri-kation.



Richard A. Farrer wurde 1968 in Grand Rapids, MI, geboren. Im Jahr 1991 erhielt er seinen BSc am Aquinas College in Michigan. Er schloss sich dann der Arbeitsgruppe von Prof. John T. Fourkas am Boston College an, wo er 2001 in Chemie promovierte und anschließend bis 2005 als Postdoktorand forschte. Gegenwärtig ist er Assistant Profes-sor im Chemistry Department der Colorado State University in Pueblo. Zu seinen For-schungsinteressen zählen die Entwicklung dreidimensionaler mikroskopischer Systeme sowie die Herstellung und Eigenschaften von Nanopartikeln.

Form für Polymere. Mit LIGA hergestellte Strukturen weisen glatte Oberflächen und scharfe vertikale Kanten auf, durch die Geradlinigkeit der Röntgenstrahlen können aber nicht beliebig komplexe dreidimensionale Formen erhalten werden.

Zur Erzeugung periodischer dreidimensionaler Strukturen wurden auch Lasertechniken wie die holographische Lithographie und die Phasenmaskenlithographie entwickelt. Bei der holographischen Lithographie, auch als Mehrstrahlinterferenzlithographie (multibeam interference lithography, MBIL) bezeichnet, wird ein Photolack mit zwei oder mehr nichtparallelen Laserstrahlen belichtet.^[29–31] Die resultierende Verteilung der Lichtintensität wird im Photolack abgebildet, sodass entsprechend dem Interferenzmuster periodische Hohlräume entstehen. Auch bei der Phasenmaskenlithographie werden durch Interferenz periodische Strukturen in einem Photolack erzeugt. Dazu werden aber nicht mehrere Strahlen verwendet, vielmehr wird ein einzelner Strahl durch eine Phasenmaske gelenkt, sodass eine komplexe dreidimensionale Lichtverteilung auf den Photolack einwirkt.^[32] Beide Techniken sind aussichtsreich für die schnelle Erzeugung dreidimensionaler Strukturen, da sie die Periodizität des Lichts nutzen und sie allerdings nur für lokal periodische und nicht für beliebige dreidimensionale Strukturen anwendbar.

Anders als die beschriebenen Techniken gelingt mit Verfahren, die mit einem fokussierten Laserstrahl arbeiten, eine echte dreidimensionale Steuerung. Beispielsweise kann man mit laserinduzierter chemischer Bearbeitung (laser chemical machining) Material in einem flüssigen oder gasförmigen Medium entfernen oder ablagern.^[33,34] Bei der Mikrostereolithographie wird mit einem Laser die Oberfläche eines polymerisierbaren Harzes gehärtet, wobei zweidimensionale Strukturen erzeugt werden.^[35–39] Dann lässt man weiteres Harz auf die Struktur fließen und erzeugt eine neue Oberfläche; dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis man das fertige Werkstück erhält. Nichtpolymerisiertes Harz wird mit einem Solvens entfernt. So lassen sich komplexe dreidimensionale Strukturen herstellen, allerdings benötigt die Methode viel Zeit, und beim Auffüllen der Struktur mit neuem Harz ist eine hohe Präzision erforderlich.

Eine weitere Herstellungsmethode für dreidimensionale Strukturen beruht auf der Mehrphotonenabsorption (MPA). Da zwischen der MPA und der Intensität ein nichtlinearer Zusammenhang besteht, kann man photochemische oder photophysikalische Transformationen in dem fokalen Volumen eines Laserstrahls lokalisieren, der durch ein Mikroskopobjektiv fokussiert wird. Komplexe Strukturen werden erzeugt, indem der Brennpunkt des Lasers in drei Dimensionen relativ zum Substrat bewegt wird. Mehrphotonentechniken bieten echte dreidimensionale Fabrikationsmöglichkeiten, wobei sich mit geringem experimentellen Aufwand Auflösungen um 100 nm erreichen lassen.

In diesem Aufsatz beschreiben wir die Prinzipien der MPA-Mikrofabrikation. Wir diskutieren die Grundlagen der MPA, die verschiedenen Materialien für die Strukturierung sowie die Anwendungen und Perspektiven der Technik.

2. Mehrphotonenabsorption

Die Vorgänge bei der MPA wurden bereits 1931 von Maria Goeppert-Mayer theoretisch vorhergesagt.^[40] Aufgrund der erforderlichen hohen Lichtintensitäten ließ sich vor dem Aufkommen des Lasers allerdings nicht einmal die Zweiphotonenabsorption (two-photon absorption, TPA) experimentell bestätigen.^[41] Die grundlegende Voraussetzung für MPA ist, dass bei einem Absorptionsereignis die kollektive Wechselwirkung mit mehreren Photonen eintritt, die dann simultan die erforderliche Anregungsenergie abgeben. Beispielsweise muss für TPA die Summe der beiden Photonenergien die Resonanzbedingung für den angeregten Übergang erfüllen. Beim Einsatz von TPA in der Mikrofertigung haben meist beide Photonen die gleiche Energie, aber dies ist keine notwendige Bedingung.

Die Analogie zwischen der MPA von n Photonen und der Geschwindigkeit einer konzertierten chemischen Reaktion von n Molekülen ist unverkennbar. Für eine konzertierte Reaktion $nA \rightarrow A_n$ müssen n Moleküle der Spezies A zur selben Zeit am selben Ort sein. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist daher proportional zu $[A]^n$. Entsprechend ist die Absorptionsrate einer MPA von n Photonen proportional zur n -ten Potenz der Photonenkonzentration (d.h. der Lichtintensität).

Zur Anregung von MPA werden meist ultraschnelle Laser eingesetzt. Ein typischer ultraschneller Ti:Saphir-Laser erzeugt Pulse mit einer Dauer von einigen Dutzend Femtosekunden bei einer Wiederholungsrate von ca. 80 MHz, was einem zeitlichen Abstand der Pulse von etwa 12 ns entspricht. Die Intensität während eines Pulses ist sehr hoch und daher günstig für die MPA, die mittlere Leistung ist allerdings gering, da die einzelnen Pulse um fünf bis sechs Größenordnungen kürzer sind als die dazwischen liegenden Ruhephasen.

Da der Absorptionsprozess nichtlinear von der Intensität abhängt, kann die Anregung in dem fokalen Volumen eines Laserstrahls lokalisiert werden. Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir eine Probe mit einer homogenen Verteilung der absorbierenden Moleküle. Die Absorptionsrate beim Durchtreten eines Laserstrahls hängt vom Produkt aus der Intensität (Anzahl der Photonen pro Zeit- und Flächeneinheit) und der Anzahl der Moleküle im Querschnitt ab (die proportional zur Fläche ist). Die Absorptionsrate ist daher unabhängig von der Fläche, und die Anzahl der angeregten Moleküle ist bei der Absorption von einzelnen Photonen in jeder Querschnittsebene bei Bestrahlung mit einem fokussierten Laserstrahl konstant; die Anregung ist daher nicht in einer fokalen Region lokalisiert (Abbildung 1a).

Bei TPA ist die Absorptionsrate in einem Querschnitt eines Laserstrahls proportional zum Quadrat der Intensität und zur Anzahl der Moleküle im Querschnitt. Die Absorptionsrate ist daher umgekehrt proportional zur Fläche und man wird die größte Dichte von angeregten Molekülen in der Region finden, in der der Laserstrahl am engsten fokussiert ist (Abbildung 1b). Diese Lokalisierung machen sich zuerst Denk, Strickler und Webb im Jahr 1990 bei der Zweiphotonenfluoreszenzmikroskopie (two-photon fluorescence microscopy, TPFM) zunutze.^[42] Bei der TPFM verwendet man

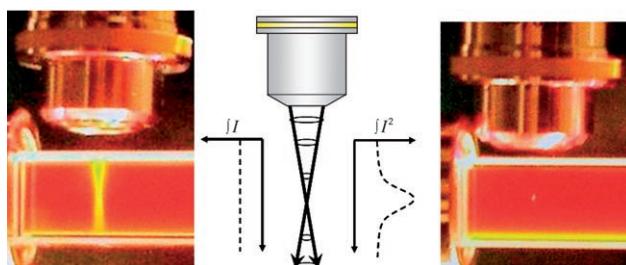


Abbildung 1. Fluoreszenz in einer Rhodamin-B-Lösung bei Einphotonenanregung mit einer UV-Lampe (links) und bei Zweiphotonenanregung mit einem modengekoppelten Ti:Saphir-Laser bei einer Wellenlänge von 800 nm (rechts). Die über den Querschnitt integrierte Intensität ist bei der Einphotonenanregung unabhängig von der Position, zeigt aber bei der Zweiphotonenanregung ein ausgeprägtes Maximum am Brennpunkt.

zur Anregung eine Wellenlänge, die ungefähr doppelt so groß ist wie die Absorptionswellenlänge des eingesetzten Fluorophors. Daher wird die Fluoreszenz bei der TPA nur im Brennpunkt induziert, und diese Vorgehensweise kann zur Bildgebung verwendet werden. Seit der bahnbrechenden Arbeit von Denk, Strickler und Webb haben hunderte von Arbeitsgruppen MPA zur Fluoreszenzbildgebung,^[43,44] dreidimensionalen Datenspeicherung,^[45] photodynamischen Therapie^[46] und Mikrofabrikation^[47–52] eingesetzt.

Bei fast allen diesen MPA-Anwendungen wurden Objektive mit einer hohen numerischen Apertur (NA) eingesetzt, um die für die nichtlineare Absorption erforderliche Photonendichte zu erzeugen. Für einen ultraschnellen Laser mit der Pulslänge τ und der Pulswiederholungsrate f_p ist die Anzahl der pro Molekül und Puls absorbierten Photonen gegeben durch Gleichung (1), in der p_0 den zeitlichen Mittelwert der Laserleistung, λ die Anregungswellenlänge und δ den Zweiphotonensabsorptionsquerschnitt bezeichnet.^[42]

$$n_a \approx \frac{p_0^2 \delta}{\tau f_p^2} \left(\frac{(\text{NA})^2}{2 \hbar c \lambda} \right)^2 \quad (1)$$

Die Einheit von δ wurde nach der Physik-Nobelpreisträgerin Goeppert-Mayer benannt ($1 \text{ GM} = 10^{-58} \text{ m}^4 \text{s photon}^{-1}$). Fluorescein, ein guter TPA-Fluorophor, hat beispielsweise einen δ -Wert von 38 GM.

Abbildung 2 zeigt einen typischen experimentellen Aufbau für die MPA-Mikrofabrikation. Als Strahlungsquelle dient ein modengekoppelter Ti:Saphir-Laser, der Pulse mit einer Länge von einigen Dutzend bis einigen hundert Femtosekunden bei einer Wellenlänge von 800 nm erzeugt. Die Wiederholungsrate des Lasers beträgt ca. 80 MHz, und die mittlere Leistung kann im Bereich von einigen hundert Milliwatt bis über einem Watt liegen. Meist befindet sich ein optischer Isolator, z. B. ein Faraday-Rotator, im Strahlengang, um Interferenzen mit reflektierter Strahlung zu vermeiden. Eine Dispersion der Laserpulse kann mit einem Prismenpaar kompensiert werden, sodass die Pulse an der Probe so kurz wie möglich sind. Die Laserintensität kann mit einem akusto-optischen Modulator, einem elektro-optischen Modulator oder einer Blende gesteuert werden. Im Allgemeinen wird

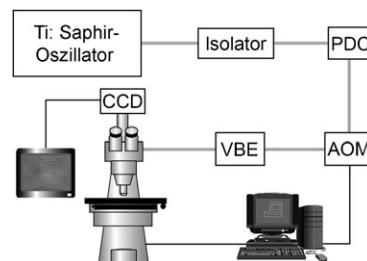


Abbildung 2. Typischer experimenteller Aufbau für die Mehrphotonen-Mikrofabrikation (schematisch). PDC = Prismendispersionskompensator, AOM = akusto-optischer Modulator, VBE = variabler Strahlaufweiter, CCD = CCD-Kamera.

der Strahl so stark aufgeweitet, dass die gesamte rückwärtige Apertur des Objektivs genutzt wird; man kann aber auch einen variablen Strahlaufweiter einsetzen, um die Güte der Fokussierung und damit das Volumen, in dem die Mikrofabrikation stattfinden soll, zu beeinflussen.

Zwar genügt für die Mikrofabrikation ein Aufbau mit einem einzelnen Objektiv, es ist aber vorteilhaft, ein Mikroskop zu verwenden, sodass man leicht die Probe positionieren und beobachten und schnell zwischen verschiedenen Objektiven wechseln kann. In der Messanordnung in Abbildung 2 wird der Laserstrahl in den Mikroskopstrahlengang für das reflektierte Licht eingebündelt und über einen Strahlteiler in das Objektiv geleitet. Die Probe befindet sich auf einem Tisch, der relativ zum Brennpunkt des Laserstrahls in drei Dimensionen computergesteuert bewegt werden kann; bei einer alternativen Vorgehensweise wird der Brennpunkt des Laserstrahls mithilfe von Spiegeln relativ zur Probe bewegt. Die Probe wird im Durchlicht mithilfe einer CCD-Kamera und eines Videobildschirms beobachtet, sodass sie einfach positioniert und die Mikrofabrikation in Echtzeit verfolgt werden kann.

3. Mehrphotonenabsorptionspolymerisation

Das am weitesten entwickelte Mehrphotonen-Mikrofunktionsverfahren ist die Mehrphotonenabsorptionspolymerisation (MAP). Bei diesem Verfahren besteht die Probe aus einem polymerisierbaren Harz mit einem Photoinitiator, der durch MPA angeregt werden kann. Meist werden Systeme eingesetzt, die sich wie Negativ-Photolacke verhalten, d.h., die belichteten Bereiche werden polymerisiert. Es wurden aber auch MAP-Harze eingesetzt, die sich wie Positiv-Photolacke verhalten; bei diesen Systemen härten die unbelichteten Bereiche aus. Nach der Belichtung folgt ein Entwicklungsprozess, um das nichtpolymerisierte Material zu entfernen. Dazu wird meist mit einem oder mehreren Solventien gewaschen, manchmal schließen sich auch zusätzliche Schritte an, z. B. ein Ausheizen.

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit den Photoinitiatoren und Polymeren, die für die MAP-Mikrofabrikation verwendet wurden, und wir diskutieren die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Strukturen.

3.1. MAP-Materialien

3.1.1. Das polymerisierbare Harz

Um eine Bewegung der Komponenten während der Mikrofertigung zu vermeiden, wird bei der MAP ein polymerisierbares Harz eingesetzt; dabei handelt es sich normalerweise um eine viskose Flüssigkeit, einen amorphen Feststoff oder ein Gel. Jede dieser drei Formen hat ihre Vor- und Nachteile. Flüssige Proben sind zwar einfach herzustellen und zu verarbeiten, aber in ihnen kann es zu unerwünschten Bewegungen der Strukturen bei der Fabrikation kommen. Die Präparation und Verarbeitung von Feststoffen und Gelen ist schwieriger und zeitaufwändiger, aber da Bewegungen in diesen Medien vollständig unterdrückt sind, können komplexe Strukturen hergestellt werden, die auch frei bewegliche Teile enthalten können.

Ein polymerisierbares Harz für MAP enthält zwei wesentliche Komponenten: den Photoinitiator und die Monomere. Polymerisationsinhibitoren (zur Stabilisierung des Harzes und zur Steuerung der Strukturgröße), Solventien (zur Unterstützung der Filmpräparation), Füllpolymere (zur Erzeugung von Gelen und/oder zur Erhöhung der Viskosität von flüssigen Harzen) und andere Zusätze wie Farbstoffmoleküle, die den polymerisierten Strukturen neue Funktionalitäten verleihen, kommen als weitere Komponenten in Betracht. In den folgenden Abschnitten beschäftigen wir uns mit den Polymersystemen, die am häufigsten für MAP eingesetzt wurden.

3.1.2. Radikalische Polymerisation

Die meisten Arbeiten zur MAP beruhen auf einer radikalischen Polymerisation. Der Grund dafür liegt in der Kombination von hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, einer einfachen Durchführung und einer großen Auswahl an Photoinitiatoren und Monomeren für diese Art der Polymerisation.

3.1.2.1. Photoinitiatoren für radikalische Polymerisationen

Der erste Schritt einer radikalischen Polymerisation besteht in der nichtlinearen Anregung eines Photoinitiators; der Photoinitiator wird entweder homolytisch gespalten, oder er gibt seine Energie an einen Coinitiatoren weiter, um die Radikale zu erzeugen, die die Polymerisation starten. Entsprechend diesen beiden Mechanismen werden Photoinitiatoren als Typ-I- bzw. Typ-II-Initiatoren klassifiziert, allerdings können Typ-I-Initiatoren auch als Typ-II-Initiatoren eingesetzt werden. Für MAP müssen beide Initiatorarten die Voraussetzung erfüllen, dass sie kein Licht im NIR- und im roten Bereich des sichtbaren Spektrums absorbieren.

Wie gut sich ein Photoinitiator für MAP eignet, hängt von der Abstimmung verschiedener Parameter ab. Ein hoher δ -Wert, eine große Radikalausbeute (Φ_r) und eine hohe Initiationsgeschwindigkeit begünstigen eine effiziente radikalische Polymerisation. Auch die Löslichkeit ist ein wichtiger Faktor: Beispielsweise kann es besser sein, einen sehr gut löslichen, aber nur mäßig effizienten Photoinitiator einzzu-

setzen, als einen hoch effizienten Initiator, der kaum löslich ist.

Wir betrachten zuerst Norrish-Typ-I-Radikalinitiatoren. Verschiedene Gruppen haben maßgeschneiderte, für TPA optimierte Typ-I-Photoinitiatoren synthetisiert, die eine Mikrofertigung bei geringen Laserleistungen ermöglichen. Verbindungen mit ähnlichen Strukturen können auch in anderen TPA-Anwendungen eingesetzt werden, etwa zur optischen Datenspeicherung, nichtlinearen Absorption (optical limiting), photodynamischen Therapie und in Zweiphotonen-Bildgebungsverfahren. Die Arbeiten in diesem Bereich konzentrieren sich auf Moleküle mit einem konjugierten Kern, an den Elektronendonor- (D) oder Elektronenakzeptorgruppen (A) gebunden sind. Zu den Kerneinheiten von MAP-Initiatoren zählen (E)-Stilben, Bis(styryl)benzol, Naphthalin, Biphenyl und Fluoren.

Die (E)-Stilben- und Bis(styryl)benzol-Systeme wurden intensiv von Marder, Perry und Mitarbeitern untersucht, wobei die Stärke und die Positionen der Elektronendonor- und Elektronenakzeptorgruppen symmetrisch variiert wurden.^[53–56] D- π -D-, D- π -A- π -D- und A- π -D- π -A-Konfigurationen (π bezeichnet eine konjugierte Brücke) wurden untersucht, und Moleküle mit δ -Werten bis 1250 GM wurden synthetisiert.^[53] Dabei führt ein symmetrischer Ladungstransfer vom Molekülzentrum zu den Enden (oder umgekehrt) zu hohen δ -Werten. Eine Ausdehnung der Konjugationslänge erhöht den δ -Wert, die gleiche Wirkung hat auch eine Vergrößerung der Elektronendonor- und Elektronenakzeptorstärke. Ein Nebeneffekt dieser Modifikationen besteht in einer Verschiebung des TPA-Maximums zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Konjugationslänge. Diese Verschiebung ermöglicht zwar eine Optimierung der Moleküle für verschiedene Wellenlängen, führt aber im Fall der meist verwendeten Anregungswellenlänge (800 nm) zu einer ineffizienten Anregung. Für diesen Molekültyp nimmt man an, dass nach der Anregung durch TPA ein direkter Elektronentransfer auf ein Acrylatmonomer oder -oligomer stattfindet, wodurch die Polymerisation ausgelöst wird. Aufgrund seines hohen δ -Wertes konnte 4,4'-Bis(*N,N*-di-*n*-butylamino)-(E)-stilben mit einem Ti:Saphir-Laser mit nur wenigen hundert Mikrowatt Leistung für die MAP eingesetzt werden.^[54] Offenbar kompensieren die großen TPA-Querschnitte dieser Moleküle den Nachteil der geringen Radikalausbeuten, denn die Effizienz der Polymerisation ist zu dem Produkt aus δ und Φ_r proportional.

Aufbauend auf der Arbeit von Marder, Perry und Mitarbeitern entwarfen Watanabe und Mitarbeiter einen Photoinitiator mit einem cyansubstituierten Iminkern. Dieser Photoinitiator war für die MAP mit einem scharf fokussierten Ti:Saphir-Laser geeignet.^[57] Ein Vergleich verschiedener Photoinitiatoren bestätigte überdies, dass ein hoher δ -Wert allein nicht unbedingt zu einer schnellen Polymerisation führt.

Prasad, Reinhardt und Mitarbeiter entwickelten den Initiator 6-Benzothiazol-2-yl-2-naphthyldiphenylamin (AF183), den sie in einer Mischung aus den kommerziellen Harzen NOA 72 (Norland Products) und EPO-TEK 301 (Epoxy Technology) für die MAP einsetzten.^[58] AF183 hat eine unsymmetrische Struktur und einen δ -Wert von 6840 GM und

gehört zu einer Serie von Verbindungen, die für die TPA bei 800 nm optimiert wurden.

Die Biphenyl- und Fluorensysteme wurden ebenfalls von Prasad, Reinhardt und Mitarbeitern untersucht,^[59–62] und von Belfield, Van Stryland und Mitarbeitern in der MAP eingesetzt.^[63] Wie bei den (*E*)-Stilben- und Naphthalinsystemen kann auch bei diesen Verbindungen ein Ladungstransfer über die konjugierten Einheiten erfolgen. Der Ladungstransfer wird verstärkt, wenn man die Planarität der Biphenyl-Einheit einfriert, indem man es in ein Fluorensystem integriert. Belfield und Mitarbeiter nutzten als Initiator eine Verbindung der Form D- π -A mit einer zu Diphenylamino-benzothiazolylfluoren analogen Struktur. Die unsymmetrische Struktur nutzt den Vorteil, dass sich das Dipolmoment von polaren Molekülen während der Anregung über einen virtuellen Zustand stark ändert, woraus ein hoher δ -Wert resultiert. Dieser Initiator wurde bei Polymerisation von Acrylmonomeren eingesetzt, bei der ein verstärktes Ti:Saphir-System mit einer mittleren Leistung von wenigen Milliwatt und einer Wiederholungsrate von 1 kHz verwendet wurde.^[63]

Auch Andraud und Mitarbeiter verwendeten ein substituiertes Fluorenylsystem als Initiator für eine MAP.^[47] Mit Hilfe dieses Initiators gelang ihnen die Mikrofabrikation mit einem kostengünstigen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Mikrolaser, der 0.5-ns-Pulse bei 532 nm mit einer Wiederholungsrate von 6.5 kHz erzeugte.^[64,65] Das aminobiphenylsubstituierte Fluoren hat eine D- π -D-Struktur und weist bei 532 nm einen δ -Wert von 80 GM auf. Die Acrylmonomere wurden mit einer mittleren Leistung um 1 mW polymerisiert. Dieselbe Arbeitsgruppe untersuchte auch die TPA bei 1064 nm; dabei wurden symmetrische Photoinitiatormoleküle eingesetzt, die eine zentrale Ketogruppe als Elektronenakzeptor enthalten, an die über konjugierte Brücken zwei Elektronendonorgruppen gebunden sind. Der δ -Wert dieser Verbindungen beträgt ca. 100 GM bei 1064 nm, und die Intensitätsschwelle für die Mikrofabrikation ist ungefähr doppelt so hoch wie bei der Anregung bei 532 nm.

Die meisten kommerziell erhältlichen Typ-I-Initiatoren sind aromatische Carbonylverbindungen. Im Allgemeinen entsteht bei der elektronischen Anregung dieser Moleküle zuerst ein ‘C-O-’ Singulett-Diradikal, das durch Intersystem Crossing in einen Triplettzustand mit einer Lebensdauer in der Größenordnung von 100 ps übergeht, bevor es zu einer homolytischen α -Spaltung kommt.^[66]

Das verbreitete MAP-Harz SCR500 (Japan Synthetic Rubber Co.) besteht aus Urethanacrylat-Oligomeren mit Molekulargewichten von 480 und 1200 und zwei Typ-I-Photoinitiatoren (Irgacure 369 und Irgacure 184).^[48] Mit einem Ti:Saphir-Laser und einem Objektiv mit hoher numerischer Apertur konnte dieses Harz bei einer mittleren Leistung von wenigen Milliwatt polymerisiert werden. Die TPA-Querschnitte von Irgacure 369 und 184 liegen mit ungefähr 20 GM im Bereich für untersuchte kommerzielle Verbindungen.^[67]

Nopcocure 800 (Japan Synthetic Rubber Co.) ist ein weiteres kommerzielles Acrylharz, das für MAP eingesetzt wurde.^[68–71] Mit dem frequenzverdoppelten Licht eines regenerativ verstärkten Ti:Saphir-Lasers (ca. 800 nm) wurden Gänge^[70] und photonische Kristalle^[68,69] erzeugt.

Als Alternative zu kommerziellen Harzzubereitungen lassen sich auch käufliche Photoinitiatoren mit bestimmten Monomeren oder Oligomeren zu Harzen mit maßgeschneiderten Eigenschaften kombinieren. Photoinitiatoren wie Irgacure 819 (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), BME (2-Methoxy-1,2-diphenylethanon) und ITX (2-/4-Isopropylthioxanthone) wurden in selbst präparierten Acrylat- oder Methacrylatharzen für MAP eingesetzt.^[63,72]

Unsere Arbeitsgruppe hat den kommerziell erhältlichen Acylphosphinoxid-Photoinitiator Lucirin TPO-L eingehend untersucht.^[73–76] Die UV/Vis-Absorption von Lucirin TPO-L beruht auf einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Nach der Anregung und dem Intersystem Crossing zerfällt das Molekül in Carbonyl- und Phosphinoylradikale, die die Polymerisationskettenreaktion effizient auslösen. Obwohl das Lucirin TPO-L einen geringen TPA-Querschnitt aufweist,^[77] erfordert ein MAP-Prozess mit diesem Photoinitiator meist nur einen Ti:Saphir-Laser mit einer mittleren Leistung von wenigen Milliwatt. Die hohe Effizienz von Lucirin TPO-L ergibt sich aus der Kombination von hoher Radikalausbeute, hoher Reaktivität der radikalischen Produkte und guter Löslichkeit. Lucirin TPO-L hat außerdem den Vorteil, dass es bei Raumtemperatur flüssig ist und dadurch schnell und in hohen Gewichtsanteilen mit hoch viskosen Monomer- oder Oligomerkomponenten gemischt werden kann: Die Proben lassen sich in einigen Minuten oder Stunden herstellen; dagegen ist das Lösen von festen Photoinitiatoren ein langsamer Prozess, der Tage oder sogar Wochen in Anspruch nimmt.

Mehrere Arbeitsgruppen haben mit eigens präparierten Harzen auch Typ-II-Radikalpolymerisationen ausgeführt. Hierbei wurden die Typ-II-Photoinitiatoren zumeist mit einem sperrigen tertiären Amin als Coinitiator kombiniert. Der angeregte Photoinitiator bildet einen Exciplex und entzieht dem Amin ein α -Wasserstoffatom, worauf ein Elektronentransfer folgt.

Campagnola, Pitts und Mitarbeiter haben für die radikalische Polymerisation von Acrylaten, Acrylamiden und Biopolymeren verschiedene Chromophore mit Xanthen-Gerüst (z.B. Bengalrot, Erythrosin und Eosin) mit dem Coinitiator Triethanolamin kombiniert.^[78,79] Die Chromophore weisen δ -Werte um 10 GM bei 800 nm auf; ein Ti:Saphir-Laser mit einer Leistung von ca. 100 mW wurde zusammen mit einem 0.75-NA-Objektiv eingesetzt, um durch eine MAP Strukturen zu erzeugen. Campagnola und Mitarbeiter beschrieben auch eine MAP mit 9-Fluorenon-2-carbonsäure und Triethanolamin bei einer Anregungswellenlänge von 780 nm, die etwa dem Dreifachen des Maximums einer Absorptionsbande für einzelne Photonen bei 260 nm entspricht.^[79] Dies ist der erste eindeutige Nachweis einer Dreiphotonenpolymerisation.

Belfield und Mitarbeiter verwendeten für die Typ-II-Radikalpolymerisation von Acrylaten und Methacrylaten den kommerziellen Fluoron-Farbstoff H-NU 470 zusammen mit dem Arylamin *N,N*-Dimethyl-2,6-diisopropylanilin (DIDMA).^[63] Untersuchungen unter Einphotonenabsorption legen nahe, dass zuerst ein Elektronentransfer vom Arylamin auf das angeregte H-NU 470 stattfindet, worauf ein Protoneentransfer von dem Arylamin-Radikalkation auf H-NU 470 folgt; das dabei gebildete Arylaminradikal löst dann die Polymerisation aus. Auch ITX wurde als Typ-II-Initiator zu-

sammen mit DIDMA eingesetzt.^[63] Bei diesen beiden Systemen wurde ein verstärkter Ti:Saphir-Laser für die MAP verwendet.

Li et al. beschrieben den Einsatz von 7-Diethylamino-3-(2'-benzimidazolyl)cumarin mit Diphenyliodoniumhexafluorophosphat als Coinitiator.^[80] Mit einem auf 800 nm eingestellten Ti:Saphir-System gelang ihnen eine Mikrofabrikation bei einer durchschnittlichen Leistung unter 1 mW. Watanabe und Mitarbeiter setzten diesen Iodonium-Coinitiator zusammen mit ihrem cyansubstituierten Imin-Chromophor und einem tertiären Amin zur Mikrofabrikation mit Acrylaten in einer Dioxanlösung ein.^[81]

Als Photoinitiatoren für die radikalische MAP wurden kleine ebenso wie ausgedehnte konjugierte Moleküle und ternäre Systeme angewendet. Mehrere Arbeitsgruppen haben eigene Photoinitiatoren synthetisiert, die geringe Schwellenleistungen benötigen und den Einsatz kostengünstiger Lasersysteme ermöglichen. Die Vorteile selbst hergestellter Initiatoren liegen zwar auf der Hand, ein Problem ist aber ihre begrenzte Verfügbarkeit. Kommerzielle Harze oder Harze mit kommerziellen Photoinitiatoren sind leichter erhältlich, aber sie haben meist eine etwas höhere Schwellenleistung für die Mikrofabrikation. Allerdings liegt die Schwellenleistung für alle Systeme, die wir hier diskutiert haben, deutlich unterhalb der Leistung, die sich mit den eingesetzten Lasern erreichen lässt; es spricht daher nichts gegen den Einsatz kommerzieller Photoinitiatoren.

3.1.2.2. Materialien für radikalische Polymerisationen

Bei den meisten der oben beschriebenen Untersuchungen wurden Harze mit Acrylatmonomeren eingesetzt. Acrylharze sind wegen einer Reihe von Eigenschaften für die MAP attraktiv. Da Acrylate in der Industrie verbreitet eingesetzt werden, sind sie mit zahlreichen Funktionalitäten und in vielen verschiedenen Größen und Zusammensetzungen kommerziell erhältlich. Filme können einfach durch Schleuderbeschichtung oder Gießverfahren präpariert werden. Nichtpolymerisierte Harze sind in gängigen Solventien wie Ethanol löslich. Aus polyfunktionalisierten Acrylaten erhält man stark vernetzte Polymere, die während der Entwicklungsschritte nach der Mikrofabrikation nicht aufquellen. Acrylstrukturen sind außerdem inert gegenüber vielen aggressiven Solventien und Erwärmern. Mikrostrukturen aus Acrylaten haben günstige mechanische Eigenschaften und schrumpfen kaum. Die polymerisierten Feststoffe sind im sichtbaren Bereich transparent und von hoher optischer Qualität. Der größte Vorteil von Acrylaten besteht aber in der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit, denn für serielle Prozesse wie die MAP ist eine hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung.

Abbildung 3a–c zeigt Elektronenmikroskopiebilder von typischen Strukturen, die aus Acrylharzen erzeugt wurden. Die umschlungenen Mikrosphulen in Abbildung 3a demonstrieren, dass mithilfe von MAP komplexe Strukturen erzeugt werden können. Abbildung 3b zeigt einen Federarm (cantilever) mit einem hohen Seitenverhältnis; mit herkömmlicher Mikrostereolithographie könnte man eine derartige Struktur nur unter großen Schwierigkeiten herstellen. Der „Mikro-

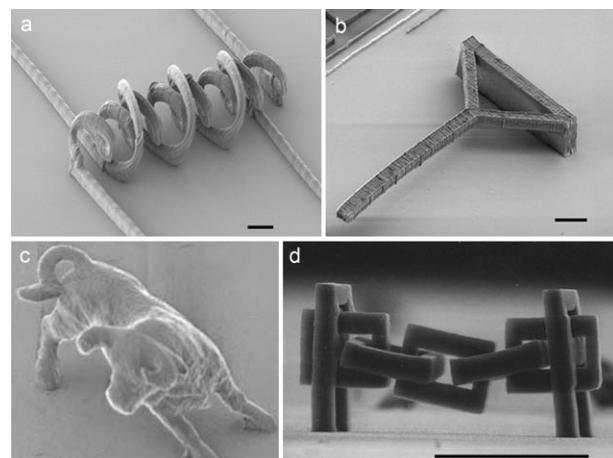


Abbildung 3. Rasterelektronenmikroskopische Bilder mit MAP hergestellter Strukturen: a) sich umschlingende Mikrosphulen, b) ein Federarm, c) ein Mikrostier (Nachdruck aus Lit. [82]) und d) eine Gliederkette (Nachdruck aus Lit. [83]). Der Maßstab beträgt 10 µm in (a) und (b), 2 µm in (c) und 100 µm in (d).

stier“ in Abbildung 3c ist vielleicht die bekannteste mit MAP hergestellte Struktur.^[82] Die Details dieser Struktur demonstrieren das hohe Auflösungsvermögen der Technik.

Acrylharze werden normalerweise in reiner, flüssiger Form verwendet; so lassen sich Proben einfach als Tropfen auf ein Deckglas aufbringen. Die Acrylatmonomere können aber auch mit Bindemitteln kombiniert werden, sodass man ein Gel erhält. Zum Beispiel kann man gleiche Teile eines alkoxylierten trifunktionellen Acrylats (SR9008) und der Verbindung Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat-triacrylat (SR368) mit ungefähr 1 Gew.-% Photoinitiator versetzen und dann im Verhältnis 3:1 mit dem polymeren Bindemittel Poly(styrol-co-acrylonitril) mischen.^[54,57,64,83] Das Bindemittel wird in Dioxan gelöst und mit den Monomeren vermischt. Danach wird der Probenfilm präpariert, der nach Verdampfen des Solvens erstarrt, sodass man Strukturen wie die Kettenglieder in Abbildung 3d erzeugen kann, ohne dass das Harz in die Hohlräume zurückfließt. Ansonsten würde ein derartiger Rückfluss häufig auftreten, wenn sich das Harz zwischen einem Deckglas und einem zweiten Glas befindet, auf das ein Ölimmersionsobjektiv drückt. Die Präparation einer nichtfließenden Probe mithilfe eines Bindemittels ist allerdings zeitaufwändig, denn das Verdampfen des Solvens kann Tage dauern.

Hydrogele aus Acryloylaceton, Acrylamid und *N,N'*-Bisacrylamid wurden ebenfalls mit MAP hergestellt.^[84] Bei der Bestrahlung mit UV-Licht gehen die Materialien eine Tauamerisierung ein, die zu einer kontrollierbaren Schrumpfung der Strukturen führt. Watanabe et al. beschrieben einen Federarm aus diesem Material, dessen Form mit Licht irreversibel eingestellt werden konnte.^[84]

Organisch modifizierte Keramiken (ORMOCERs oder Ceramere) wurden ebenfalls für die MAP verwendet.^[85] Diese Materialien auf Silicatbasis vereinen die Vorteile von Sol-Gel-Systemen und organischen Polymeren.^[86] Ihr anorganisches (-Si-O-Si-)Grundgerüst ist mit organischen Acrylat- oder Epoxidgruppen funktionalisiert. Mithilfe der

organischen Seitenketten lässt sich das Harz zu einem stabilen biokompatiblen Feststoff vernetzen, und daher werden solche Verbindungen, wenn sie mit Licht aushärtbar sind, oft als Dentalkomposite eingesetzt. Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein weiteres Material, das für MAP verwendet wurde. PDMS ist in der weichen Lithographie allgegenwärtig, wo es für die nanometergenaue Herstellung zweidimensionaler Strukturen eingesetzt wird.^[12] Ober und Mitarbeiter stellten zwei verschiedene Methoden der Photopolymerisation von PDMS vor.^[87] Die erste Methode beruht auf einer Photohydrosilylierung mit einem photoaktiven Platin-Katalysator. Ein Nachteil dieser Methode besteht in einer ungewollten thermischen Polymerisation, die die Auflösung verschlechtert. Bei der zweiten Methode wird ITX eingesetzt, um die Vernetzung von Siloxankomponenten mit Dimethylvinyl-Endgruppen auszulösen; hierbei wurde keine thermische Polymerisation beobachtet.

3.1.3. Kationische Polymerisationen

Die kationische Polymerisation ist ein alternativer Mechanismus zur radikalischen Polymerisation. Ein kationischer Photoinitiator erzeugt dabei eine starke Brønsted-Säure, die Epoxide oder Vinylether polymerisieren kann. Diese Photosäure wirkt als Katalysator, sodass jeder Photosäurebildner (photoacid generator, PAG) mehrere Polymerisationsreaktionen auslösen kann. Singulett-Sauerstoff kann zwar radikalische Polymerisationen anhalten, hat aber keinen Einfluss auf kationische Polymerisationen.

3.1.3.1. Kationische Photoinitiatoren

Diaryliodonium- und Triarylsulfoniumsalze sind zwei Gruppen kommerzieller PAG-Verbindungen, die für MAP eingesetzt wurden. Beide können allein oder in Kombination mit einem Photosensibilisator verwendet werden. Belfield und Mitarbeiter^[63] setzten diese Salze ohne Photosensibilisator für die Polymerisation von Diepoxiden (Sartomer K-126) ein.^[63] Boiko et al. gaben ITX zu Diaryliodonium-hexafluorantimonat und erhielten mit einem Ti:Saphir-Laser Schwellenintensitäten um 1 GW cm^{-2} für die Polymerisation.^[63, 88]

Zwei Arbeitsgruppen haben selbst hergestellte PAG-Verbindungen eingesetzt. Ober und Mitarbeiter^[89] verwendeten das Cumarin-Iodoniumsalz-System von Li et al.^[80] wegen des großen TPA-Querschnitts. Marder, Perry und Mitarbeiter modifizierten ihre Bis(styryl)benzol-Verbindungen, die hohe δ -Werte aufweisen, indem sie Sulfoniumgruppen in die Seitenketten integrierten.^[90] Die erhaltene Verbindung BSB-S₂ weist einen δ -Wert von 690 GM auf und ist zehnmal so empfindlich wie kommerzielle kationische Photoinitiatoren.

3.1.3.2. Materialien für kationische Polymerisationen

Epon SU-8, das am häufigsten verwendete Epoxid für die Polymerisation mit MAP,^[91–93] enthält acht Epoxidgruppen pro Monomereinheit und ein Triarylsulfoniumsalz-PAG. SU-8 wird sehr häufig in der herkömmlichen Photolithographie

von MEMS eingesetzt, um bis zu 500 μm dicke Filme präparieren, aus denen Strukturen mit großen Seitenverhältnissen erzeugt werden können. Durch die gute Verfügbarkeit und leichte Handhabung bietet sich SU-8 als kationisches Harz an. Teh et al.^[92] haben die MAP mit SU-8 ausführlich untersucht. Mit Pulsenergien um 1.0 nJ und einem Objektiv mit geringer numerischer Apertur konnten sie Strukturen mit großen Seitenverhältnissen aufbauen (50:1). Im Allgemeinen sind für SU-8 zusätzliche Prozessschritte wie Tempern vor und nach der Bestrahlung erforderlich. Misawa und Mitarbeiter haben allerdings kürzlich gezeigt, dass auf ein anschließendes Tempern verzichtet werden kann, wenn man die Probe schon während der Bestrahlung erhitzt. Dabei wurden Strukturen erzeugt, die nur halb so groß sind wie die Strukturen, die man bei nachträglichem Tempern erhält.^[94]

Ein weiteres kommerzielles Epoxidharz, das für die MAP eingesetzt wurde, ist SCR-701 (Japanese Rubber Co.). Maruo und Mitarbeiter realisierten mit SCR-701, das ursprünglich für die Mikrostereolithographie hergestellt wurde, mikrometergroße Gänge und Nanopinzetten.^[95]

Die für kationische Polymerisationen genutzten PAG-Verbindungen können auch in Positiv-Photolacken verwendet werden, sodass sich eine vielversprechende Möglichkeit zur Herstellung dreidimensionaler Mikrofluidikeinheiten ergibt. Marder, Perry und Mitarbeiter beschrieben ein MAP-Harz, das sich wie ein Positiv-Photolack verhält. Sie setzten den Initiator BSB-S₂ in einem Copolymer aus Tetrahydropyranylemethacrylat-, Methylmethacrylat- und Methacrylsäure-Einheiten in zufälliger Zusammensetzung ein.^[96, 97] Die Photosäure-Protolyse spaltete die Tetrahydropyranylester zu Carbonsäuren, die sich in einem basischen Entwickler lösten. Mit einem Ti:Saphir-Laser mit einer mittleren Leistung von 40 μW wurden 10 μm unter der Oberfläche Kanäle mit $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ Querschnitt hergestellt.

3.2. Physikalische Eigenschaften mit MAP hergestellter Strukturen

3.2.1. Auflösung

Ein wichtiger Aspekt bei vielen MAP-Anwendungen ist die Größe und Form der Volumenelemente (Voxel). Die genaue Bestimmung der Voxel-Dimensionen stellt eine beträchtliche Herausforderung dar. Dabei muss der Verkürzungseffekt (truncation effect) stets beachtet werden. Eine Struktur (oder ein einzelnes Voxel) muss mit dem Substrat verbunden sein, um nicht beim Waschvorgang entfernt zu werden. Diese Verbindung zum Substrat kommt nur zustande, wenn ein Teil des fokalen Volumens des Strahls unterhalb der Substratebene liegt. Daraus folgt, dass nur ein partielles Voxel erzeugt wird. Wenn mehr als die Hälfte des fokalen Volumens unterhalb der Substratebene liegt, entspricht das beobachtbare Voxel eher der „Spitze eines Eisbergs“. Dieses Problem wird noch dadurch verschärft, dass die kleinsten Voxel, die man erzeugen kann, nicht direkt während der Mikrofabrikation, sondern erst danach, mithilfe von Elektronenmikroskopie, beobachtet werden können. Um die genauen Abmessungen eines einzelnen Voxels zu bestimmen, bedarf es eines ansteigenden Scans. Bei dieser Technik

werden gleiche Voxel in größer werdendem Abstand zur Substratoberfläche erzeugt.^[98] Bei einem bestimmten Abstand wird das Voxel nur lose mit dem Substrat verbunden sein und nach dem Waschen abfallen, sodass man eine genaue Vorstellung von seiner Größe und Form erhält (Abbildung 4).

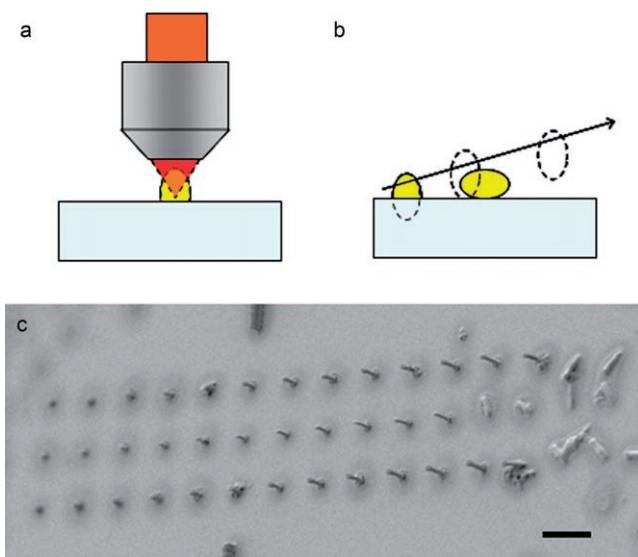


Abbildung 4. Bestimmung der Voxelabmessungen durch ansteigende Scans. a) Das fokale Volumen des Lasers liegt teilweise unterhalb der Substratoberfläche, sodass nur ein Teil des Voxels erzeugt wird. b) Für die Fabrikation der folgenden Voxel wird die Substratoberfläche jeweils auf eine neue, geringfügig tiefere Position eingestellt. c) Wenn der Brennpunkt eine bestimmte Höhe über der Substratoberfläche erreicht, sind die Voxel kaum noch an die Oberfläche gebunden und legen sich während des Entwicklungsprozesses auf die Seite, sodass ihre Abmessungen leicht im Elektronenmikroskop erkennbar sind. Der Maßstab in (c) beträgt 10 µm.

Aufgrund einer Kombination von optischer und chemischer Nichtlinearität ist die Auflösung der MAP erheblich besser, als man aufgrund der Beugungsgrenze erwarten würde. Die kleinsten Einzelvoxel, die bisher bei einer Anregung mit 800 nm erhalten wurden, hatten einen Durchmesser von 100 nm.^[99] In SU-8 konnten sogar hängende Linienstücke mit nur 30 nm Breite hergestellt werden; bei komplexeren Strukturen wurde diese Auflösung bisher allerdings nicht erreicht.^[100] Im Allgemeinen sind Voxel ellipsoidal, wobei die Hauptachse in Richtung der optischen Achse liegt und etwa drei- bis fünfmal länger ist als die beiden kurzen Achsen.^[98] Diese Form folgt zum Teil aus der Punktspreizfunktion (point-spread function, PSF) der Lichtintensität in der Nähe des Brennpunkts.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für TPA ist proportional zu I^2 ; daraus resultiert eine effektive Verengung der PSF des Strahls am Brennpunkt, sodass die Beugungsgrenze der Anregungswellenlänge unterschritten werden kann. Allerdings kann dieser Effekt allein nicht die experimentell beobachteten, geringen Voxelgrößen erklären,^[101] zumal Voxel mit vergleichbaren Größen auch mit Einphotonenabsorption erzeugt wurden.^[37] Der eigentliche Vorteil der optischen Nichtlinearität der TPA liegt in der vernachlässigbaren Absorption außerhalb des fokalen Volumens. Man kann daher

mit Photoinitiatorkonzentrationen arbeiten, die etwa 10-mal größer sind als bei der Einphotonenabsorption, ohne eine unerwünschte Polymerisation außerhalb des fokalen Volumens fürchten zu müssen.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Erzeugung von Voxeln, die kleiner als die Beugungsgrenze sind, ist die chemische Nichtlinearität. Aufgrund von Löschprozessen kann die Polymerisation nur oberhalb einer bestimmten Schwellenintensität aufrecht erhalten werden, sodass feste Strukturen erzeugt werden. Die Laserintensität kann nun so eingestellt werden, dass diese Schwelle nur in einem kleinen Teil des fokalen Volumens überschritten wird. Beispielsweise könnte ein Laserstrahl, dessen Brennpunkt aufgrund der Beugungsgrenze 400 nm breit ist, die Schwellenintensität nur in einer 100 nm breiten Region in der Mitte des Brennpunkts überschreiten.

Die Abmessungen eines Voxels werden letztlich durch mehrere Faktoren bestimmt, zu denen die Photoinitiatorkonzentration, die Radikal-Quantenausbeute, die Viskosität des Harzes und die Konzentration möglicher Inhibitoren, z. B. von gelöstem Sauerstoff, gehören. Zwar gibt es bisher keine Theorie, die alle diese Faktoren berücksichtigt, Chichkov und Mitarbeiter haben aber ein einfaches Modell entwickelt, mit dem sich viele der experimentellen Daten beschreiben lassen.^[85] In diesem Modell hat der Laserstrahl ein Gauß-Profil und eine rechteckige zeitliche Pulsform. Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Radikalkonzentration eine bestimmte Schwelle überschreiten muss, damit ein formstables Polymervoxel erzeugt wird. Aus dem Modell erhält man die Geschwindigkeit, mit der sich die Radikalkonzentration ändert, als Funktion von Ort und Zeit; dabei wird ein Voxel als das Volumen definiert, in dem die Radikalkonzentration oberhalb der erforderlichen Schwelle liegt.

Das obige Modell berücksichtigt weder die Diffusion, die in flüssigen Harzen ein wichtiger Faktor für die Voxelform sein sollte, noch die Viskosität, die sich im Verlauf der Polymerisation ändert. Nach der Theorie der linearen Bestrahlung (linear exposure theory) sollten die Voxelabmessungen, wenn alle anderen Parameter konstant gehalten werden, nur vom Produkt aus der Bestrahlungsdauer und dem Quadrat der Laserleistung abhängen. Bei ihren Untersuchungen der Skalengesetze von Voxeldimensionen haben DeVoe et al.^[102] und Sun et al.^[103] Abweichungen von dieser Theorie nachgewiesen. Sun et al. schlugen zwei verschiedene Wachstumsmechanismen für Voxel vor.^[103] Ein Mechanismus, bezeichnet als „Brennpunktsverdopplung“, hängt von der PSF des fokussierten Laserstrahls ab. Der zweite Mechanismus, bezeichnet als „Voxelwachstum“, beruht auf der Diffusion von Radikalen und Monomeren. Die Autoren schlugen vor, dass auf kurzen Zeitskalen der Mechanismus der Brennpunktsverdoppelung das Seitenverhältnis der Voxel bestimmt. Auf längeren Zeitskalen nähert sich das Seitenverhältnis dann einem Grenzwert an. Bei fortgesetzter Bestrahlung wird ein langsameres Wachstum angenommen, das durch Diffusion zustande kommt und zum Dunkelwachstum bei der kationischen Polymerisation analog ist.^[103] DeVoe et al. machten in Acrylharzen ähnliche Beobachtungen,^[102] in SU-8 bemerkten sie dagegen ein konstantes Seitenverhältnis bei kurzen Bestrahlungszeiten, das bei Überschreiten einer bestimmten

Bestrahlungszeit stark anwächst und dann bei längerer Bestrahlung wieder ein Sättigungsverhalten zeigt.^[104] Ein ähnliches Verhalten wird auch bei festen Harzen beobachtet, was nahelegt, dass ein komplexeres Modell erforderlich ist, um die Abhängigkeit der Voxelform von der Belichtung zu beschreiben. DeVoe et al. schlugen ebenfalls vor, dass in Medien wie Acrylaten, die sofort (und nicht wie SU-8 in einem zweiten Schritt nach der Bestrahlung) polymerisieren, die Wellenleitung durch Voxel ein wichtiger Mechanismus für das Voxelwachstum sein könnte.^[102]

Im Fall der radikalischen Polymerisation müssen Abfangreaktionen als weiterer Faktor in ein realistisches Modell einbezogen werden. Der Zusatz eines Radikalinhibititors zu einem Harz erhöht zwar einerseits die Schwelle für die Mikrofertigung, kann aber andererseits die Voxelabmessungen noch weiter reduzieren.^[99] Der Mechanismus dieses Vorgangs ist bisher kaum verstanden.

3.2.2. Mechanische Eigenschaften

Da bei der Mikrofertigung mit MAP die Strukturen Voxel für Voxel aufgebaut werden, ist es nicht selbstverständlich, dass die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten Polymere vergleichbar sind mit den Eigenschaften entsprechender Polymere, die nach herkömmlichen Methoden erhalten wurden. Das Problem bei einem derartigen Vergleich ist es, eine zuverlässige Methode für die Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Mikrostrukturen zu finden.

Einen Eindruck der mechanischen Stärke mit MAP hergestellter Strukturen gibt Abbildung 5, die einen 1.6 mm

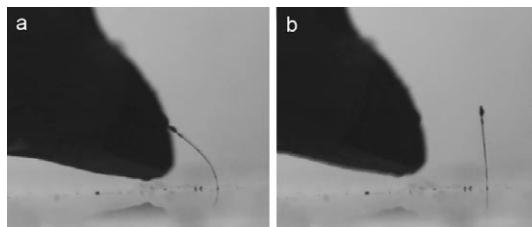


Abbildung 5. Ein mit MAP hergestellter Mikroturm mit den Abmessungen $1.6 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. An der Spitze des Turmes wurden mikrometergroße Eisenspäne befestigt. Bringt man einen starken Magnet in die Nähe (a), verbiegt sich der Turm. Wenn der Magnet entfernt wird (b), nimmt der Turm wieder die ursprüngliche Form an.

hohen aber nur $20 \mu\text{m}$ breiten „Mikroturm“ zeigt. An der Spitze wurden mikrometergroße Eisenspäne befestigt, sodass sich der Turm verbiegt, wenn ein starker Magnet in die Nähe gebracht wird. Obwohl der Turm nur über eine kleine Grundfläche mit dem Substrat verbunden war und er wiederholt großen Kräften ausgesetzt war, kehrte er jedesmal in die aufrechte Gleichgewichtsposition zurück, wenn der Magnet entfernt wurde.

Durch Anwendung von optischen Pinzetten konnten die mechanischen Eigenschaften mit MAP hergestellter Strukturen zum ersten Mal ansatzweise quantitativ gemessen werden. Optische Pinzetten machen sich den Impuls von

Photonen zunutze, um auf mikroskopische Objekte Kräfte im Pikonewton-Bereich auszuüben.^[105] Sun, Takada und Kawata setzten diese Technik ein, um eine Mikrosphäre zu dehnen und wieder zu entlasten und so ihre Federkonstante zu bestimmen.^[106] Die Spule hatte vier Windungen mit einem Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ und war an einem Ende an einem Polymerblock verankert. Am anderen Ende der Spule befand sich ein Polymerkugelchen, das mit der optischen Pinzette bewegt wurde. Wenn die Spule entlastet wurde, reagierte sie wie ein überdämpfter Oszillator mit einer Federkonstante von 10 nN m^{-1} . Dieser Wert ist drei bis fünf Größenordnungen kleiner als der Wert, den man aufgrund des makroskopischen Youngschen Elastizitätsmoduls von SCR500 (0.46 GPa) erwarten würde. Die Autoren führten diese Diskrepanz auf unterschiedlich große Elastizitätsmoduln zurück, die mit MAP erzeugte und mit UV-Licht hergestellte Polymere aufweisen könnten. Sie argumentierten, dass die MAP-Proben weniger stark vernetzt sein könnten als die UV-Proben, da bei der Herstellung der Mikrosphäre die Reaktionszeit pro Voxel nur etwa 1 ms betrug. Dazu kommt, dass diese Experimente in Ethanol ausgeführt wurden, das ein gutes Solvens für Acrylate ist und vermutlich das Polymer der Mikrosphäre aufquellen lässt. Ein derartiges Aufquellen kann die mechanischen Eigenschaften erheblich verändern, wie die unterschiedliche Steifigkeit trockener und nasser Schwämme demonstriert.

Auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde zur Messung der mechanischen Eigenschaften mit MAP hergestellter Objekte eingesetzt. Durch MAP erzeugte Polymer-Federarme wurden mit kalibrierten AFM-Federarmen ausgelenkt. Die erhaltenen Kraft-Auslenkungs-Kurven ermöglichen die Bestimmung der Federkonstante der Polymer-Federarme in Luft,^[107] und aus der Federkonstante und den physikalischen Abmessungen lässt sich wiederum der Youngsche Elastizitätsmodul des Federarms berechnen.^[108] Messungen an einer Reihe von Federarmen mit verschiedenen Abmessungen ergaben für diesen Elastizitätsmodul einen Wert von 0.44 GPa, der vergleichbar ist mit dem Messwert für eine makroskopische Probe des gleichen, allerdings mit UV-Licht erzeugten Polymers (2 GPa).^[107]

Dass der Elastizitätsmodul der Federarme kleiner als der des UV-Polymers ist, geht wahrscheinlich auf eine geringere Vernetzung des mit MAP hergestellten Polymers zurück. Zukünftige Studien könnten den Einfluss der Bestrahlungszeit, einer zusätzlichen UV-Behandlung nach der Bestrahlung oder des verwendeten Solvens auf die mechanischen Eigenschaften der MAP-Strukturen aufklären.

3.2.3. Optische Eigenschaften

Im Bereich der Optik stehen Strukturen, die mit MAP hergestellt wurden, viele potenzielle Anwendungen offen. Um die erforderliche hohe optische Qualität zu erreichen, muss das Polymer homogen sein, und die optischen Oberflächen dürfen nur eine geringe Rauigkeit aufweisen, die erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge der Anwendung ist.

Wenn die Bedingungen beim Abrastern innerhalb der gesamten Struktur ähnlich sind, ist es kein großes Problem, ein homogenes und damit optisch transparentes Polymer zu

erhalten. Abbildung 6a zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines komplexen, mit MAP hergestellten Mikrotunnels. Die Oberflächen des Tunnels weisen zwar eine erhebliche Rauigkeit auf, sie sind aber ausreichend transparent, um eine Glasmikrokugel mithilfe einer optischen Falle hindurchzutransportieren, wie die Mikrophotographien in den Abbildungen 6b–d demonstrieren.

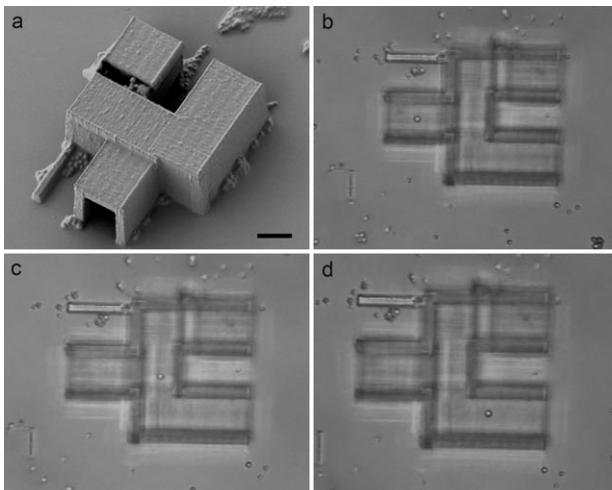


Abbildung 6. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit MAP hergestellten Mikrotunnels. Maßstab 10 µm. b)–d) Ein Glaskügelchen wird in Wasser mit einer optischen Pinzette durch den Tunnel transportiert.

Da durch MAP Strukturen mit sehr kleinen Dimensionen erhältlich sind, kann man mit geringem Aufwand auch optisch glatte Oberflächen herstellen. Die Erzeugung flacher Oberflächen erfordert eine gleichmäßige Abtastbewegung des Lasers und/oder der Probe sowie eine stabile Laserintensität und -ausrichtung. Weitere wichtige Parameter bei der Herstellung glatter Oberflächen sind die Voxelgröße und das Ausmaß der Überlappung. Takada, Sun und Kawata haben nachgewiesen, dass sich Oberflächen mit einer mittleren Rauigkeit um 8 nm erzeugen lassen, wenn der Abstand zwischen den Voxeln etwa 20 % der Voxelgröße beträgt.^[99] Man nimmt außerdem an, dass hoch viskose Harze eher zur Herstellung glatter Oberflächen geeignet sind. Der Ausschnitt aus einem optischen Wellenleiter in Abbildung 7 illustriert, welche geringen Rauigkeiten erreicht werden können.

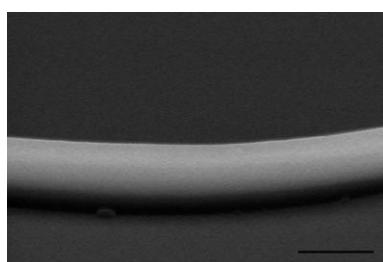


Abbildung 7. Der Schnitt durch einen gebogenen optischen Wellenleiter zeigt, dass mit MAP glatte Oberflächen für optische Anwendungen hergestellt werden können. Maßstab 5 µm.

4. Mehrphotonen-Mikrofabrikation mit anderen Materialien

Zwar lässt sich mit MAP eine beeindruckende Vielfalt von Strukturen erzeugen, aber die meisten dreidimensionalen Mikrostrukturen erfordern den Einbau anderer Materialien als Polymere. Im Prinzip könnte man jeden photochemischen oder photophysikalischen Prozess mit MPA dreidimensional lokalisieren. Die Tatsache, dass es bisher nur relativ wenige Beispiele für die dreidimensionale Strukturierung anderer Materialien als Polymere mit MPA gibt, unterstreicht die praktischen Probleme bei derartigen Prozessen. In diesem Abschnitt werden wir beschreiben, wie sich andere Materialien entweder direkt mit MPA strukturieren lassen, oder wie sie sich mit Strukturen verbinden lassen, die mit MAP erzeugt wurden.

4.1. Metalle

Für viele Anwendungen der dreidimensionalen Mikrofabrikation müssen die erzeugten Strukturen mit elektrischen Anschlüssen versehen werden. Es ist daher unbedingt erforderlich, dass man metallische Komponenten in die dreidimensionalen Mikrostrukturen integrieren kann. Hierfür stehen zwei Strategien zur Verfügung: Die direkte Abscheidung von Metallen mit MPA ist der erste Ansatz. Beim zweiten Ansatz nutzt man selektive chemische Reaktionen, um Metalle an den gewünschten Stellen von dreidimensionalen Strukturen abzuscheiden, die mit MAP erzeugt wurden.

4.1.1. Direkte Mehrphotonenabscheidung von Metallen

Zahlreiche Arbeiten beschreiben chemische Reaktionen zur Abscheidung von Metallen, die entweder durch die photochemische Reduktion von Metallionen oder durch die photochemische Zersetzung metallhaltiger Neutralverbindungen gelingt. Das bekannteste Beispiel für eine derartige Reaktion ist die photochemische Reduktion von Silberhalogeniden, die in der Photographie eingesetzt wird, aber noch viele weitere Metalle können mithilfe von Licht abgeschieden werden, und alle sind auch Kandidaten für die Mikrofabrikation mit MPA. Man kann diese direkten Abscheidungstechniken danach unterscheiden, ob die Metallatomquelle sich frei in Lösung bewegt oder ob sie in einer Matrix vorliegt.

4.1.1.1. Abscheidung von Metallen aus Lösungen

Abbildung 8 zeigt zwei zweidimensionale Metallstrukturen, die aus Lösungen abgeschieden wurden. Indem man sich die entsprechenden Einphotonenreaktionen zum Vorbild nahm, wurde Eisen direkt aus reinem Eisenpentacarbonyl^[109,110] und Gold aus einer Lösung von Dimethylgoldhexafluoracetetonat^[111] abgeschieden. Wir haben auch die Abscheidung von Silbernanopartikeln aus einer Silberperchloratlösung mithilfe eines photochemischen Reduktionsmittels beschrieben.^[112] Auf ähnliche Weise erzeugten Tanaka, Kawata und Mitarbeiter zwei- und dreidimensionale Silber- und zweidimensionale Goldstrukturen aus wässrigen

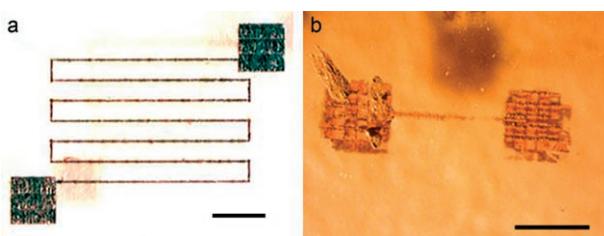


Abbildung 8. Zwei Beispiele für die Abscheidung von Metallen aus einer flüssigen Phase mit TPA. a) Eine Eisenstruktur, die aus reinem $[Fe(CO)_5]$ abgeschieden wurde. Maßstab 1 mm. b) Eine Goldstruktur, die aus einer Lösung von Dimethylgoldhexafluoracetone in Ethanol abgeschieden wurde. Maßstab 150 μm .

$AgNO_3$ - bzw. $HAuCl_4$ -Lösungen.^[113,114] In allen Fällen wurden granulare Strukturen erhalten, die dennoch eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen können.

Die Anwendbarkeit der direkten Mikrofabrikation metallischer Strukturen aus Lösungen wird durch eine Reihe von Problemen erheblich eingeschränkt. Das erste Problem ist die erwähnte Granularität der Strukturen, die ihre Ursache darin hat, dass die metallerzeugende Spezies nicht so schnell durch Diffusion nachgeliefert werden kann wie sie reduziert wird. Die Konzentration nimmt daher im fokalen Volumen schnell ab, was zur Unterbrechung des Mikrofabrikationsprozesses führen kann, bis der Brennpunkt in eine Region mit unverbrauchter Lösung weiterbewegt wird. Das zweite Problem besteht darin, dass die Absorption der Laserstrahlung durch das abgeschiedene Metall oft zum Sieden der Lösung führt, was die Rauigkeit der Strukturen weiter erhöhen und sogar zur Ablösung angelagerter Strukturen führen kann. Ein drittes Problem sind die zahlreichen Verunreinigungen, die ein Metall enthält, das photochemisch durch Reduktion oder Zersetzung aus einer Lösung abgeschieden wird. Ein letztes Problem ist die mangelnde Stabilität, die freistehende Strukturen aufgrund der Rauigkeit und der mangelhaften mechanischen Eigenschaften vieler leicht abscheidbarer Metalle aufweisen. Aus diesen Gründen lassen sich kaum hochwertige zweidimensionale (und noch weniger dreidimensionale) Metallstrukturen durch Abscheidung aus Lösung erzeugen.

4.1.1.2. Abscheidung von Metallen aus Matrizen

Eine Alternative zur direkten Mikrofabrikation aus Lösungen bietet die Einlagerung der Metallatomquelle in eine transparente Matrix. Die Matrix stützt die erzeugten Strukturen mechanisch und kann gleichzeitig als Reduktionsmittel wirken. Dieser Ansatz wurde zuerst von Wu et al. demonstriert, die $AgNO_3$ in eine Sol-Gel-Silicatmatrix einlager-ten.^[115] Nach der Mikrofabrikation wurde die dreidimensionale Struktur aus Silberpartikeln mit $AgClO_4$ behandelt, wobei dunkle feste Linien erhalten wurden. Allerdings wurde weder die Leitfähigkeit dieser Strukturen gemessen, noch wurde versucht, die glasähnliche Matrix zu entfernen.

Stellacci et al. verwendeten eine Polyvinylcarbazol-Matrix, die ein in organischen Solventien lösliches Silbersalz

($AgBF_4$) und mit Alkanthiolen beschichtete Silbernanopartikel enthielt, die als Keime für die Metallabscheidung dienten.^[116] Als Sensibilisator für die Reaktion wurde ein photoreduzierender Farbstoff mit einem Bis(styryl)benzol-Kern und einem hohen TPA-Querschnitt eingesetzt. Mit diesem System gelang ihnen die Mikrofabrikation einer „Holzstoß“-Struktur aus Silberlinien, die nach dem Entfernen der Matrix erheblich deformiert war. Die Leitfähigkeit der metallischen Strukturen war um etwa drei Größenordnungen kleiner als die des makroskopischen Metalls. Auch Kupfer- und Goldstrukturen wurden auf diese Weise hergestellt; dabei wurden Salze der Metalle in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix eingesetzt.

Kaneko et al. beschrieben die Reduktion von $HAuCl_4$ zu Gold in einem Polyvinylalkohol-Film.^[117] Durch Photoreduktion wurde ein ausgedehntes, periodisches Muster aus Goldnanopartikeln erzeugt, indem die Strahlen zweier ultraschneller Laserpulse zur Interferenz gebracht wurden. Es wurde zwar keine kontinuierliche oder leitfähige Metallstruktur erhalten, aber die Bildung von Goldnanopartikeln in den Gebieten konstruktiver Interferenz wurde eindeutig nachgewiesen.

Eine andere auf MPA beruhende Technik zur Erzeugung zweidimensionaler metallischer Strukturen auf Oberflächen wurde von uns beschrieben.^[118] Zu einer Lösung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Ethanol wurde $AgNO_3$ gegeben, wobei ein Teil des Silbersalzes unter Bildung von Silbernanopartikeln reduziert wurde. Mit dieser Suspension kann auf einem Substrat ein Polymerfilm präpariert werden, in dem dann Silberstrukturen mit MPA gleichmäßig abgeschieden werden. Nach Auflösen des Polymers bleiben nur die Metallstrukturen zurück, die stark am Substrat anhängen. Die gebildeten Strukturen sind granular und nicht elektrisch leitfähig, sie können aber für optische Anwendungen wie die Herstellung effizienter mikroskopischer Beugungsgitter eingesetzt werden.^[118]

Wir haben diese Arbeit über die Herstellung von zweidimensionalen Silberstrukturen erweitert, indem wir zeigten, dass man eine stromlose Anreicherung mit Kupfer dazu einsetzen kann, die Silberstrukturen leitfähig zu machen.^[119] Die Leitfähigkeit war anschließend nur noch um den Faktor vier geringer als für das makroskopische Metall. Es war zwar nicht möglich, PVP-Filme zu präparieren, die ausreichend dick für die Herstellung dreidimensionaler Silberstrukturen sind, wir konnten aber zeigen, dass sich mit dieser Technik leitfähige Metallstrukturen auf dreidimensionalen, mit MAP hergestellten Mikrostrukturen erzeugen lassen.^[119]

4.1.2. Chemische Abscheidung von Metallen auf dreidimensionalen Mikrostrukturen

Die dritte Alternative zur Herstellung dreidimensionaler metallischer Mikrostrukturen besteht in der chemischen Abscheidung von Metallen auf einer bereits bestehenden dreidimensionalen Struktur. Eine verbreitete Vorgehensweise für die Beschichtung von Polymeren mit Metallen ist die Anwendung eines Reagens, das die Adhäsion unterstützt (z. B. $SnCl_2$). Formanek et al. zeigten, dass sich Silber an ein mit Styrol modifiziertes SCR500-Harz binden lässt, das nach

der Mikrofabrikation mit SnCl_2 behandelt worden war.^[120,121] Wenn man die Substratoberfläche hydrophobisiert, kann man Silberionen aus einer wässrigen Lösung selektiv auf den Polymermikrostrukturen reduzieren. Die Leitfähigkeit der Beschichtung ist nur etwa fünfmal geringer als die von makroskopischem Silber.

Kuebler und Mitarbeiter nutzten das starke Nucleophil $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{NHLi}$ für die Modifizierung der Oberflächen von Acrylat-, Methacrylat- und Epoxidpolymeren; durch die Bildung von Amidbindungen wurden dabei oberflächengebundene primäre Amingruppen erhalten.^[122] An diesen Amingruppen werden durch Reduktion Goldpartikel gebildet, die dann die stromlose Reduktion von Silber katalysieren. Da bei der stromlosen Abscheidung granulare Strukturen erzeugt werden, beträgt die Leitfähigkeit der Silberbeschichtung nur ca. 1.5% des Werts für makroskopisches Silber.

Es wurden auch allgemeinere Ansätze für die Oberflächenmodifizierung von Polymeren beschrieben, die für die Metallbeschichtung eingesetzt wurden. Wir konnten zeigen, dass die Reaktivitätsunterschiede zwischen Acrylaten und Methacrylaten hinreichend groß sind, um die Acrylate selektiv zu funktionalisieren.^[123] Mit MAP wurden Polymermikrostrukturen hergestellt, die sowohl Acrylat- als auch Methacrylat-Regionen aufwiesen. Die Strukturen wurden mit Ethyldiamin behandelt, das in einer Michael-Addition selektiv mit unvernetzten Acrylaten reagiert und die Methacrylate nicht funktionalisiert (Abbildung 9). Die Amingrup-



Abbildung 9. Selektive Metallbeschichtung mit MAP hergestellter Mikrostrukturen. Das „U“ und das „D“ wurden aus einem Acrylatpolymer hergestellt, das „M“ aus einem Methacrylatpolymer. Kupfer wurde selektiv auf den Acrylatstrukturen abgeschieden.

pen auf den Acrylaten können dann entweder direkt Metallionen reduzieren, wie am Beispiel von HAuCl_4 demonstriert wurde, oder katalytisch aktive Metalle wie Palladium komplexieren, mit denen dann eine große Anzahl verschiedener Spezies abgeschieden werden kann. Palladium wurde für die Katalyse der stromlosen Anreicherung von Kupfer eingesetzt, wobei hoch leitfähige metallische Regionen auf Mikrostrukturen erhalten wurden. Auf diese Weise konnte eine funktionsfähige Mikrospule hergestellt werden.^[123]

Unsere Strategie für die selektive Funktionalisierung lässt sich allgemein anwenden. Amingruppen können für die Abscheidung oder lokalisierte Synthese von vielen anderen Materialien, z. B. Metalloxiden oder Biomolekülen, genutzt werden. Darüber hinaus kommen zahlreiche andere Reagenzien in Betracht, die Methacrylate oder Acrylate selektiv funktionalisieren.

4.2. Biomoleküle

Die Zahl der biomolekularen Anwendungen der Mehrphotonen-Mikrofabrikation wird in naher Zukunft rasch zunehmen. Beispielsweise besteht ein großes Interesse am Aufbau von dreidimensionalen biomolekularen Gerüstmaterialien mit räumlich variierenden Eigenschaften; Mehrphotonentechniken sind dafür besonders geeignet. Derartige Strukturen sind für die Untersuchung des Zellwachstums und der Wechselwirkungen zwischen Zellen sowie für Anwendungen in der Gewebeherstellung interessant.

Campagnola und Mitarbeiter konnten Proteine wie Rinderserumalbumin (bovine serum albumin, BSA), Fibrinogen und die alkalische Phosphatase (AP) mithilfe von Zwei- und Dreiphotonenabsorption vernetzen, wobei sie Bengalrot als Photosensibilisator einsetzten.^[78,79] AP war auch nach der Vernetzung enzymatisch aktiv. Das Ausmaß der Vernetzung konnte über die Dosierung der Bestrahlung gesteuert und über die Fluoreszenz-Regenerierung gemessen werden.^[124,125] Diese Technik hat das Potenzial zur Erzeugung maßgeschneiderter Transportsysteme im Mikrometermaßstab.

Collagen ist ein weiteres Biopolymer, das vernetzt wurde, wobei ein Benzophenondimer als Photosensibilisator eingesetzt wurde.^[126] Dieses Dimer wurde als Alternative zu Bengalrot entwickelt, das wegen seiner Acidität bei manchen Proteinen (z. B. Typ-I- und Typ-II-Collagen) nicht verwendet kann. Mit den so hergestellten zweidimensionalen Collagengerüsten konnte das Wachstum von Hautfibroblasten beeinflusst werden. Campagnola und Mitarbeiter zeigten außerdem, dass der Vernetzungsgrad in diesen Collagenstrukturen über die Geschwindigkeit des enzymatischen Abbaus gemessen werden kann. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist konsistent mit der von nativem Collagen; sie kann eingestellt werden, indem man die Bedingungen der Mikrofabrikation variiert.^[126]

Campagnola und Mitarbeitern gelang es außerdem, mit MPA cytoplasmatische Proteine in einer lebenden Zelle zu polymerisieren.^[127] Diese Technik könnte zur physikalischen Trennung von intrazellulären Komponenten bei zellbiologischen Experimenten dienen.

Shear und Mitarbeiter beschrieben ebenfalls biologische Anwendungen der MPA-Mikrofabrikation. Um die Zytotoxizität von Bengalrot zu umgehen, entwickelten sie ein Flavin-Adenin-Dinucleotid als alternativen Photosensibilisator für die Vernetzung von Proteinen.^[128] Dieser Photosensibilisator wurde bei einer Reihe von Proteinen wie BSA, Cytochrom c, Glutamatdehydrogenase und (Neutr)avidin eingesetzt.^[128] Avidinstrukturen konnten auch nach der Vernetzung mit MPA noch an Biotin binden; offenbar führt die Vernetzung nicht zur Denaturierung. Mithilfe von BSA-Strukturen ließen sich Wechselwirkungen während des Wachstums von Neuriten steuern. BSA-Voxel wurden mit optischen Pinzetten durch die Plasmamembran einer lebenden Zelle bewegt.^[129] Avidinpartikel behielten auch nach dem Festhalten in einer optischen Falle die Fähigkeit zur Biotinbindung.

Ein wichtiger Aspekt bei der Vernetzung von Proteinen besteht darin, dass ein Mikro-YAG-Laser für die Experimente ausreicht.^[130] Shear und Mitarbeiter haben die Ver-

netzung von BSA mit 532-nm-Pulsen demonstriert. Die Möglichkeit, dreidimensionale Biomolekülstrukturen mit einem einfachen Laser-Komplettsystem zu erzeugen, wird die Ausbreitung dieser Technik in biologischen Anwendungen fördern.

Shear und Mitarbeiter beschrieben auch eine Technik für die Metallbeschichtung von vernetzten Proteinstrukturen.^[131] Goldnanopartikel wurden mit BSA beschichtet, an das Biotin gebunden war. Über elektrostatische Wechselwirkungen wurden die beschichteten Nanopartikel auf Cytosin-C-Mikrostrukturen gebunden, sodass goldbeschichtete Strukturen erhalten wurden. Die Strukturen können weiter mit Metall angereichert werden, sodass sie elektrisch leitfähig werden. Diese Methode könnte eine Möglichkeit bieten, eine elektrische Überwachung und Stimulierung in mikrobiologischen Systemen zu integrieren.

4.3. Andere Materialien

MPA lässt sich auch für die Abscheidung von anorganischen Materialien einsetzen, allerdings liegen bisher nur wenige Beispiele vor. Mit Licht härtbare „Spin-on“-Gläser wurden beschrieben,^[132] und man kann mit MPA zweidimensionale Strukturen aus diesen Materialien erzeugen. Über die Strukturierung eines Chalkogenidglasses mit MPA wurde ebenfalls berichtet.^[133] As₂S₃ hat einen Brechungsindex von ca. 2.5 und ist im NIR-Bereich transparent. Aufgrund der Transparenz kann das Ausgangsmaterial (As₂S₆-Käfigmoleküle) mit einem Ti:Saphir-Laser strukturiert werden. Bei Mehrphotonenanregung polymerisieren diese Moleküle zu einem As₂S₃-Glas. Nichtpolymerisierte Moleküle können chemisch entfernt werden. Die Dichte des Materials bleibt bei der Reaktion unverändert. Der hohe Brechungsindex macht dieses Material besonders für die Herstellung von Strukturen mit photonischen Bandlücken attraktiv, gleichzeitig erschwert er allerdings die Mikrofertigung, da der Laserstrahl defokussiert wird.

5. Anwendungen

Obwohl sich die Entwicklung von MPA-Techniken für die Mikrofertigung noch in einem frühen Stadium befindet, gibt es bereits etliche Anwendungen. Die meisten bisher beschriebenen Anwendungen liegen im Bereich der Optik, aber auch in der Biologie, der Mikromanipulation und der Elektronik steigt das Interesse.

5.1. Optik

Da mit MPA dreidimensionale Strukturen mit optisch glatten Oberflächen hergestellt werden können, ist es eine ideale Technik für die Erzeugung von (planaren und nicht-planaren) Komponenten von Wellenleitern. Klein et al. haben Wellenleiterkomponenten hergestellt, die an optische Fasern gekoppelt waren,^[134] darunter lineare Koppler, Y-Splitter und Mach-Zehnder-Interferometer. Auch die Her-

stellung von einzelnen Mikrolinsen und Fresnel-Linsen wurde demonstriert.^[135]

Sherwood et al. entwickelten eine MPA-Anwendung für die Faseroptik: Sie entfernten die Umhüllung einer Faser, polierten diese auf einer Seite und brachten dann direkt auf der Faseroberfläche einen polymeren Mikroring-Resonator an.^[136] Das Licht im Faserleiter koppelt mit scharfen Resonanzen, die als Minima im Transmissionsspektrum sichtbar sind, in den Mikroring ein. Der beschriebene Mikroring war 5 µm dick bei einem Innendurchmesser von 40 µm und einem Außendurchmesser von 50 µm; seine Stabilität reichte aus, um ihn von einem Substrat auf die polierte Faser zu übertragen. Durch die Positionierung des Mikrings direkt auf der Faser erübrigten sich ein externes Einkoppeln in den Resonator. Überdies kann man mehrere Mikrings auf einer Faser platzieren. Dieses neuartige Design birgt Vorteile für Faser-Sensoren und Telekommunikationssysteme.

Kawata und Mitarbeiter dotierten mit MPA hergestellte Polymerstrukturen mit Fluoreszenzfarbstoffen,^[137] und Yokoyama et al.^[138] setzten derartige Materialien als Verstärkungsmedium in einem Lasersystem mit verteilter Rückkopplung (distributed feedback laser) ein, das eine Fläche von 100 × 200 µm² beleuchtet.

Die Herstellung von photonischen Kristallen hat unter den optischen Anwendungen von MPA das meiste Interesse hervorgerufen (Abbildung 10).^[69,85,139–146] Zu diesem Zweck ist eine dreidimensionale Strukturierung in Längsbereichen unterhalb der Lichtwellenlänge erforderlich. MPA bietet die Möglichkeit, genau definierte dreidimensionale Strukturen zu erzeugen, und ist daher ein attraktiver Ansatz für die Herstellung photonischer Kristalle. Darüber hinaus lassen

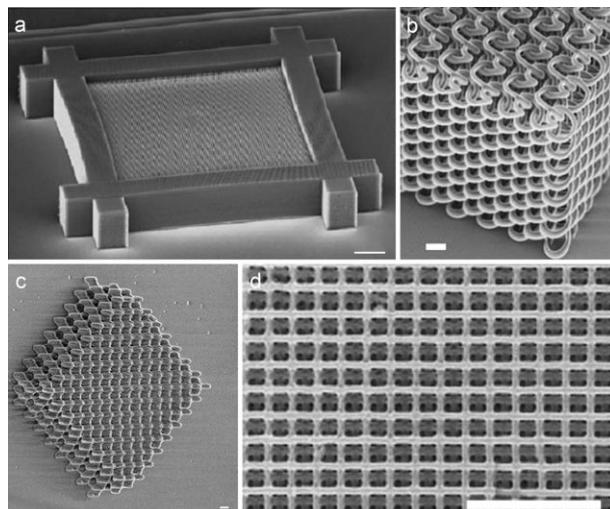


Abbildung 10. Beispiele für photonische Kristalle, die mit MPA hergestellt wurden. a) SU-8, photischer Kristall mit „Holzstoß“-Struktur und einer Bandlücke im NIR-Bereich (Maßstab 10 µm; Wiedergabe aus Lit. [142]). b) Photonischer Kristall mit einer Spiralarchitektur, hergestellt aus SU-8 (Maßstab 2 µm; Wiedergabe aus Lit. [149]). c) Titan-dotierter photischer Kristall (Maßstab 1 µm; Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von Juan-Ming Duan). d) Photonischer Kristall aus Silizium, der durch doppelte Strukturinversion hergestellt wurde (Maßstab 5 µm; Wiedergabe aus Lit. [154]).

sich mit MAP Defekte, Hohlräume oder Wellenleiter an beliebigen Stellen in den photonischen Kristallen platzieren; dies ist ein erheblicher Vorteil gegenüber anderen Techniken, mit denen nur periodische Strukturen erzeugt werden können (z. B. durch kolloidale Selbstorganisation^[23] oder holographische Strukturierung^[29]).

Die Herstellung photonischer Kristalle mit MAP wurde zuerst von Misawa et al.^[69] und Cumpston et al.^[54] im Jahr 1999 beschrieben; beide Arbeitsgruppen stellten „Holzstoß“-Strukturen her. Misawa et al. maßen in ihren Strukturen eine photonischen Bandlücke (PBG), die einer Wellenlänge von ungefähr 4.0 µm entsprach; bei Vergrößerung der Gitterkonstante trat die erwartete Rotverschiebung auf.^[69] Wegener und Mitarbeiter zeigten, dass sich mit SU-8 ein funktionsfähiger photonischer Kristall für Wellenlängen im Bereich von Telekommunikationsanwendungen herstellen lässt (Abbildung 10a).^[142] Diese photonischen Kristalle benötigten große Seitenwände, um ein Schrumpfen zu vermeiden. Sun et al. zeigten auch, wie man durch selektive Einführung von Defekten (fehlende „Balken“ im „Holzstoß“) einen resonanten Hohlraum in einem photonischen Kristall erzeugen kann.^[68] Braun und Mitarbeiter beschrieben den Einsatz von MAP zur Polymerisation von Strukturen in einem photonischen Kolloidkristall.^[147,148] Kürzlich wurden auch Kristalle mit komplexeren Strukturen erhalten, deren Elementarzellen eine Diamantstruktur^[140] oder eine Spiralstruktur (Abbildung 10b)^[149,150] aufwiesen; auch ein photonischer Kristall mit „Slanted-pore“-Struktur wurde beschrieben.^[150,151]

Die oben diskutierten Strukturen weisen zwar alle eine PBG auf, aber aufgrund der geringen Brechungsindexdifferenz zwischen dem Polymer und dem Umgebungsmedium beträgt die Transmissionsänderung in der Bandlücke meist weniger als 50 %. Um ein echtes „Stop-Band“ zu erzeugen, müssen Materialien mit größeren Brechungsindizes integriert werden. Der niedrige Brechungsindexkontrast ist ein ständiges Problem mit MAP hergestellter photonischer Kristalle. Ein Lösungsansatz besteht in der Entwicklung von Polymer-systemen mit einem hohen Brechungsindex. Beispielsweise zeigten Ober und Mitarbeiter, dass die kationische Polymerisation eines bromierten Epoxids oder eines Thiirans zu Materialien mit Brechungsindizes von 1.62 bzw. 1.68 führt.^[89]

Ein zweiter Ansatz zur Verbesserung des Brechungsindexkontrastes besteht in der Integration von Metalloxiden wie TiO₂. Derartige Oxide lassen sich einführen, indem man das Polymer vor der Mikrofabrikation dotiert; alternativ kann man an die Mikrofabrikation eine Befüllung mit nachfolgender „Inversion“ anschließen. Ein Beispiel für die erste Strategie wurde von Kawata und Mitarbeitern beschrieben: Sie dotierten ein SCR500-Harz mit Titan(IV)-ethoxid und konnten dann Strukturen mit erheblich verbesserten Bandlücken herstellen (Abbildung 10c).^[152] Chichkov und Mitarbeiter füllten dreidimensionale, aus SU-8 hergestellte Strukturen mit TiO₂ aus.^[153] Dazu wurde ein photonischer Kristall mit „Holzstoß“-Struktur in eine Lösung von Titan(IV)-isopropoxid in Ethanol gebracht; bei der anschließenden Reaktion mit Wasser bildete sich nanoporöses TiO₂ in den Poren des photonischen Kristalls. Das SU-8-Templat wurde dann durch Kalzinieren bei 600 °C entfernt, sodass man einen invertierten photonischen Kristall aus TiO₂ erhielt.

Ein ähnliches, aber komplexeres Inversionsschema wurde von Wegener und Mitarbeitern für die Herstellung eines photonischen Kristalls aus Silicium beschrieben (Abbildung 10d).^[154] Dabei handelt es sich um eine zweifache Inversion, die mehrere Schritte umfasst: die Mikrofabrikation eines SU-8-Templats, das Füllen mit SiO₂, das Entfernen der SU-8-Vorlage durch Kalzinieren, das Füllen der Siliciummatrix mit Disilan (Si₂H₆) und schließlich das Entfernen von SiO₂ mit HF. Der erhaltene photonische Siliciumkristall ist eine getreue Nachbildung des ursprünglichen Kristalls aus SU-8, doch der hohe Brechungsindex von Silicium (3.7) reduziert die Transmission in der Bandlücke bei $\lambda = 2.35 \mu\text{m}$ etwa um den Faktor 100. Wenn man die Gitterkonstante verkleinert, lässt sich die Wellenlänge bis in das Fenster für Telekommunikationsanwendungen bei 1.55 µm hinein verringern, was für einen photonischen Kristall aus SU-8 bereits gezeigt wurde.^[142] Dabei muss man beachten, dass SU-8 bei dem Fabrikationsprozess um 7.5 % schrumpft. Photonische Kristalle aus SU-8 müssen daher über Stützwände verfügen, um eine Deformierung der Gitterstruktur zu vermeiden.

5.2. Biologie

Eine Grundvoraussetzung für die Untersuchung von biologischen Mikrosystemen ist die Fähigkeit, mikrometergroße Strukturen herzustellen und zu steuern. Aktuelle Fortschritte bei der Strukturierung von Biopolymeren mit MPA und bei der Oberflächenmodifikation synthetischer Polymere, um diese biokompatibel zu machen, haben bereits zu bemerkenswerten Ergebnissen geführt; ein Beispiel ist die in Abschnitt 4.2 diskutierte Erzeugung von Gerüststrukturen in Zellen.^[127–130] Die Herstellung von Gewebegerüsten ist ein stark wachsender Bereich in der Mikrofabrikation mit MPA.

Eine weitere biologisch relevante Anwendung mit MAP hergestellter Systeme ist die Manipulation mikroskopischer Strukturen. Maruo, Ikuta und Korogi haben mikromechanische Systeme beschrieben, die mit optischen Fallen gesteuert werden können,^[95,155–157] unter anderem Mikropinzen und Mikronadeln. Optisch gesteuerte Mikropinzen bieten eine erheblich bessere Kontrolle als elektrostatische Pinzen, denn der Durchmesser ihrer Spitzen beträgt nur 250 nm, und sie können auf 15 nm genau positioniert werden. Darüber hinaus können mehrere Systeme gleichzeitig kontrolliert werden, wenn man den Steuerstrahl aufrastert. Optisch gesteuerte Systeme werden auch für weitere komplexe Anwendungen nützlich sein, zum Beispiel für Mikropumpen, Mikroventile und andere Komponenten von Mikrofluidiksystemen.^[155]

5.3. Elektronik

Mit MAP hergestellte Strukturen können erst seit kurzem mit leitfähigen Metallbeschichtungen versehen werden, sodass nur eine Anwendung im Bereich der Elektronik beschrieben wurde. Wir stellten mit MAP 100 µm große funktionsfähige Mikroinduktionsspulen her.^[123] Die Resonanzfrequenzen dieser Induktionsspulen liegen im GHz-Bereich

von Kommunikationssystemen; für Anwendungen in der magnetischen Kernresonanz kann man sie aber auch bis auf den MHz-Bereich verringern. Induktionsspulen haben in der Elektronik zahlreiche Anwendungen als Filter, Transformatoren und Schwingkreiskomponenten. Man kann sie auch zur Erzeugung von Magnetfeldern für mechanische Aktuatoren oder Sensoren einsetzen, beispielsweise bei der Magnetresonanz-Kraftmikroskopie.^[158, 159]

6. Massenproduktion

Ein Nachteil der MPA-Fabrikationstechniken besteht darin, dass es sich um serielle Prozesse handelt. Die Strukturen werden Voxel für Voxel erzeugt, und es ist eine sehr schwierige Aufgabe, die Produktion auf einen profitablen Maßstab zu skalieren. Dennoch wurden bereits erhebliche Fortschritte im Hinblick auf eine Massenproduktion erzielt.

6.1. Mehrpunktfabrikation

Wenn die Mikrofabrikation bei einer ausreichend geringen Laserleistung durchgeführt werden kann, besteht eine Strategie für die Massenproduktion darin, den Laserstrahl in viele Teilstrahlen aufzuspalten, sodass man viele Strukturen an verschiedenen Orten gleichzeitig erzeugen kann. Kawata et al. haben in diesem Sinne den Laserstrahl mit einem Mikrolinsenarray (MLA) geteilt.^[120, 121, 160] Wenn man das MLA vor das Objektiv platziert, werden mehrere hundert Brennpunkte erzeugt, von denen jeder zur MAP-Mikrofabrikation genutzt werden kann. Die Auflösung der Fabrikation ist an jedem Brennpunkt ähnlich der des Objektivs. Diese Methode ist gut geeignet für die Herstellung von periodischen Strukturen oder von Arrays aus identischen Strukturen. Allerdings muss ein verstärktes Lasersystem eingesetzt werden, damit an jedem Brennpunkt genügend Leistung zur Verfügung steht. Überdies kann eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung im MLA dazu führen, dass die Voxelgröße von Brennpunkt zu Brennpunkt variiert.

Mithilfe eines Modulators für räumliches Licht (spatial light modulator, SLM) ist ein System für die Mehrpunktfabrikation realisierbar, in dem die Intensität an jedem Brennpunkt unabhängig gesteuert werden kann. Mit einem derartigen System könnte man nichtperiodische Strukturen in einem hoch parallelisierten Prozess erzeugen. Bei Verwendung eines ausreichend effizienten Photoinitiators sollte es möglich sein, den Durchsatz um drei Größenordnungen zu erhöhen.

6.2. Interferenzlithographie

Einen anderen Ansatz für die Herstellung komplexer dreidimensionaler Strukturen bieten interferenzlithographische Methoden. Zwar können Interferenzmethoden auch für die Einphotonenabsorption genutzt werden,^[30, 31] mit MPA lässt sich aber die Auflösung erheblich verbessern. Am gebräuchlichsten ist die Mehrstrahlinterferenzlithographie

(multibeam interference lithography, MBIL).^[161–163] Bei dieser Methode werden drei oder mehr Laserstrahlen aus verschiedenen Richtungen auf einen Photolack gerichtet, wobei die Polarisation für jeden Strahl unabhängig gesteuert werden kann. Die Strahlen erzeugen ein komplexes dreidimensionales Interferenzmuster, mit dem der Photolack belichtet wird. Wenn ein verstärktes Lasersystem eingesetzt wird, lassen sich mit großen Strahlendurchmessern in kurzen Zeitabständen recht große Probenflächen belichten. MBIL erzeugt notwendigerweise periodische dreidimensionale Strukturen, die Methode ist daher gut geeignet für die Herstellung photonischer Kristalle. Wenn Defekte integriert werden sollen, kann man diese anschließend mit herkömmlicher MAP in die fertigen photonischen Kristalle einführen.

Rogers und Mitarbeiter haben eine alternative interferenzlithographische Technik entwickelt, die sie als Nahfeld-nanostrukturierung bezeichnen (proximity-field nanopatterning, PnP).^[161, 164, 165] Bei dieser Technik wird eine Reliefstruktur auf der Oberfläche eines Elastomers aus Polydimethylsiloxan (PDMS) erzeugt. Das PDMS wird dann in einen dicken Photolackfilm auf einem Substrat gepresst. Die Reliefstruktur im Elastomer wirkt wie eine Phasenmaske, die ein komplexes (aber vorhersagbares) dreidimensionales Interferenzmuster erzeugt, mit dem der Photolack belichtet wird. PnP wurde ursprünglich wie MBIL in der Einphotonenabsorption angewendet, aber die Auflösung lässt sich mit MPA beträchtlich verbessern.^[161] Ein Vorteil von PnP gegenüber MBIL besteht darin, dass die Reliefstruktur entlang der Oberfläche der Maske, die so groß wie ein Siliciumwafer sein kann, variabel ist. Daher müssen die hergestellten Strukturen zwar lokal zumindest quasiperiodisch sein, über Längenskalen von nur 10 µm können sie aber erheblich variieren.

6.3. Abformung

Eine weitere Strategie für die Massenproduktion besteht darin, mit MAP eine Vorlage herzustellen, die dann in einem Parallelverfahren vervielfältigt wird. Dieser Ansatz ist analog zur üblichen Photolithographie, die ebenfalls mit dem langsam, seriellen Vorgang der Maskenherstellung beginnt. Die Masken ermöglichen dann die schnelle parallele Strukturierung im Wafermaßstab.

Im Sinne dieses Konzepts haben wir den Einsatz einer weichen Lithographietechnik, der Mikrotransfer-Abformung (microtransfer molding, µTM),^[12] für die Vervielfältigung mit MAP hergestellter Strukturen erprobt.^[166] Bei der µTM-Technik wird PDMS an einer Vorlage polymerisiert, sodass man eine Gussform aus Elastomer erhält. Diese Form wird von der Vorlage getrennt, gefüllt und auf ein neues Substrat gepresst. Das eingefüllte Material wird dann ausgehärtet und wieder von der Form getrennt. Mit einer einzigen Vorlage können viele Formen hergestellt werden, von denen jeweils viele Abdrücke erzeugt werden können.

Zwar ermöglicht die µTM-Technik eine rasche Vervielfältigung mit MAP hergestellter Strukturen, aber man könnte annehmen, dass es erhebliche topologische Einschränkungen gibt. Zum Beispiel würde man erwarten, dass Strukturen mit großen Seitenverhältnissen schwer und Strukturen mit

Überhängen gar nicht aus der Form zu lösen sind. Die Elastizität von PDMS ermöglicht allerdings die Vervielfältigung von weitaus mehr Strukturen als zunächst vermutet.^[166] Abbildung 11 a zeigt als Beispiel eine Struktur mit zwei gegen-

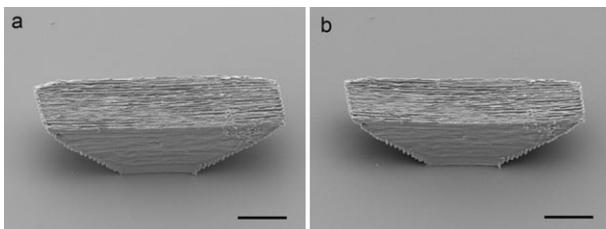


Abbildung 11. a) Eine durch MAP hergestellte Vorlage mit zwei gegenüberliegenden Überhängen (Öffnungswinkel 30°) und b) eine Kopie dieser Struktur, die mit μTM hergestellt wurde. Maßstab 10 µm. (Wiedergabe aus Lit. [166]).

überliegenden Überhängen mit Öffnungswinkeln von 30°. Es ist nicht nur möglich, die PDMS-Form von dieser Struktur zu lösen, sondern auch, wie Abbildung 11 b zeigt, die Struktur reproduzierbar zu vervielfältigen. PDMS lässt sich ausreichend gut verformen, um es von derartigen Strukturen abzulösen, und es nimmt danach wieder seine ursprüngliche Form an. Auf ähnliche Weise kann man auch Strukturen mit extrem großen Seitenverhältnissen vervielfältigen, zum Beispiel einen Mikroturm mit einer Höhe von 300 µm bei einem Querschnitt von nur 10 × 10 µm².^[166]

Mit μTM lässt sich zwar eine überraschende Vielfalt von Strukturen vervielfältigen, es ist aber nur eine „2.5-dimensionale“ Technik, denn sie versagt bei Strukturen mit geschlossenen Schleifen. Wollte man etwa einen Tunnel vervielfältigen, würde bei der Herstellung der Form das PDMS den Tunnel auffüllen und dort polymerisieren, sodass der Tunnel in der Form eingeschlossen wäre und nicht von ihr gelöst werden könnte. Um dieses Problem zu umgehen, haben wir kürzlich die membranunterstützte Mikrotransfer-Abformung (membrane-assisted microtransfer molding, MA-μTM) entwickelt.^[167] Dabei befindet sich eine dünne Membran in der Mitte des Tunnels der Vorlage, sodass das PDMS keine geschlossene Schleife bilden kann. Aufgrund seiner Elastizität lässt sich das PDMS dann noch von der Vorlage lösen. Flache PDMS-Oberflächen neigen dazu, sich bei Berührung zu verbinden; wenn man die Form vorsichtig zusammendrückt, bildet sich daher eine PDMS-Brücke in der Membranregion. Der weitere Prozess läuft dann wie gewohnt ab, wobei die Selbstadhäsion des PDMS gering genug ist, um die vervielfältigte Struktur einfach aus der Form zu lösen. Im Unterschied zur Vorlage enthält die Kopie nun eine geschlossene Schleife. Abbildung 12 a zeigt als Beispiel eine Spule mit fünf Windungen, wobei sich in jeder Windung eine Membran befindet. Ausgehend von dieser Vorlage wurde eine Kopie hergestellt, in der alle Windungen durchgängig sind (Abbildung 12 b). Die MA-μTM-Technik ermöglicht die Vervielfältigung von vielen Strukturen mit geschlossenen Schleifen, auch von Strukturen mit Umschlingungen.^[167] Wenn man die Form nicht zusammendrückt sondern dehnt,

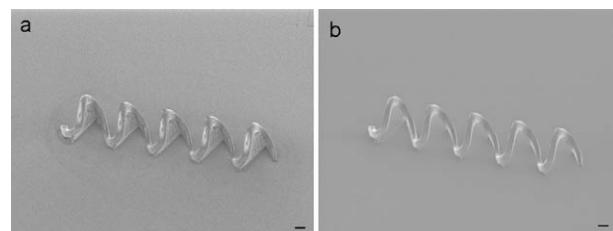


Abbildung 12. a) Vorlage für eine Mikrospline mit fünf Windungen, hergestellt mit MAP. In jeder Windung der Spule befindet sich eine Membran. b) Mit MA-μTM hergestellte Kopie der Spule. Die Membranen wurden nicht vervielfältigt, sodass man eine Struktur mit geschlossenen Schleifen erhält. Maßstab 10 µm. (Abdruck aus Lit. [167]).

kann man auch Strukturen herstellen, die Membranen enthalten.

Auch mit der MA-μTM-Technik können nicht alle dreidimensionalen Strukturen vervielfältigt werden. Für das Lösen der Form müssen einige topologische Vorgaben erfüllt sein,^[167] und die zu vervielfältigenden Strukturteile sollten mindestens dreimal größer als die Membrandicke sein. Komplexe Strukturen mit vielen kleinen geschlossenen Schleifen, z. B. photonische Kristalle, sind nicht geeignet für die Vervielfältigung mit MA-μTM. Dennoch erweitert diese Methode die Auswahl an Strukturen, die vervielfältigt werden können, erheblich; in Kombination mit einem Herstellungsverfahren für die Vorlagen im Wafer-Maßstab könnte MA-μTM den Weg zu einer schnellen Massenproduktion von Strukturen mit MAP ebnen.

7. Ausblick

Die vorgestellten Arbeiten spiegeln nur einen sehr kleinen Teil der Möglichkeiten wider, die in Zukunft durch die MPA-Mikrofabrikation zur Verfügung stehen werden. In diesem Abschnitt werden wir die wichtigsten Aufgaben der MPA-Mikrofabrikation diskutieren und auf einige Fortschritte eingehen, die bereits erkennbar sind.

7.1. Materialien

Viele Materialverbesserungen könnten für bestimmte Anwendungen der MPA-Mikrofabrikation nützlich sein, beispielsweise die Erhöhung des Brechungsindexkontrasts bei photonischen Kristallen. Im Folgenden werden wir uns auf allgemeinere Materialprobleme konzentrieren, die für ein breites Anwendungsspektrum bedeutsam sind.

Auch wenn es bereits viele hervorragende Photoinitiatoren für MAP gibt, ließen sich noch weitere Fortschritte erzielen. Ein idealer Photoinitiator sollte sehr gut löslich sein, sodass die Proben schnell präpariert werden können. Er sollte einen hohen TPA-Querschnitt bei 800 nm haben, sodass man einen Ti:Saphir-Laser für die Mikrofabrikation verwenden kann, und ferner eine hohe Ausbeute an reaktiven Radikalen liefern, sodass sich eine effiziente Fabrikation ergibt. Ein Photoinitiator, der alle diese Bedingungen erfüllt, würde viele neue Anwendungen ermöglichen.

Ein weiteres erhebliches Materialproblem ist das Schrumpfen der Polymerstrukturen während der Entwicklung. Damit die mit MAP erzeugten Strukturen den Waschprozess überstehen, müssen sie in hohem Maß vernetzt werden, was aber im Allgemeinen ein Schrumpfen zur Folge hat. Auch das Entfernen des nicht polymerisierten Materials durch ein Solvens führt zu einem Schrumpfen. Bei vielen Anwendungen kann man das Schrumpfen kompensieren, indem man die Ausgangsgröße entsprechend wählt; allerdings kann dies nahe am Substrat schwierig sein, da die Strukturen dort angebunden sind und nicht schrumpfen können. Bei manchen Anwendungen wie photonischen Kristallen besteht die einzige Möglichkeit zurzeit darin, ein stützendes Gerüst zu integrieren und so das Schrumpfen zu verhindern. Um dieses Problem zu lösen, wird man letztlich stark vernetzte Materialien entwickeln müssen, deren Volumen während des Entwicklungsprozesses weitgehend konstant bleibt.

Die Entwicklung neuer Strukturierungstechniken für weitere Verbindungsklassen wird die Anwendungsmöglichkeiten der MPA-Mikrofabrikation erheblich erweitern. Die oben diskutierten Techniken haben zwar den Einbau von Metallen in dreidimensionale Strukturen ermöglicht, aber Methoden zur Integration vieler anderer interessanter Materialien (oder auch nur von mehreren Metallen) an bestimmten Plätzen stehen noch aus.

7.2. Auflösung

Es ist sicher beeindruckend, dass mit MAP bei 800-nm-Licht Strukturen mit 100-nm-Auflösung hergestellt werden können. Für viele Anwendungen ist dennoch eine weitere Verkleinerung erforderlich, z.B. für die Herstellung von photonischen Kristallen mit größeren Bandlücken. Darüber hinaus wäre es vorteilhaft, wenn man kugelförmige Voxel erzeugen könnte (anstelle der prolaten Spheroide, siehe Abschnitt 3.2.1).

Die Chemie könnte einen Teil zur Lösung des Auflösungsproblems beitragen. Beispielsweise verringert offenbar der Zusatz von Radikalinhbitoren zu einem Harz die Voxelgröße (siehe Abschnitt 3.2.1).^[99] Eine weitere Verkleinerung der Voxel, allerdings wohl nur um 10 bis 20 %, könnte ein sorgfältiges Einstellen der Polymerisationsbedingungen ergeben. Ob man auch die Voxelform chemisch optimieren kann, ist bisher nicht klar.

Eine deutliche Verringerung des Voxelvolumens und eine signifikante Verbesserung der Voxelform werden sich am ehesten mit optischen Techniken erzielen lassen. Optische Ansätze für eine bessere Kontrolle des Anregungsvolumens, mit denen sich kleinere Verbesserungen der Voxelgröße erreichen ließen, umfassen die Optimierung der Brennweite des Objektivs,^[168] den Einsatz von ringförmigen Amplitudenfiltern^[169] und die Verwendung von radial polarisiertem Licht.^[170] Eine andere vielversprechende Technik, die im Zusammenhang mit der Fluoreszenzmikroskopie entwickelt wurde, ist die Depletion durch stimulierte Emission (stimulated emission depletion, STED).^[171] Bei der STED werden zwei Laserstrahlen eingesetzt: Der erste Laserstrahl regt die

Moleküle an, während der zweite Laserstrahl, der auf den langwelligen Teil des Absorptionsspektrums abgestimmt ist, durch stimulierte Emission den Übergang zurück in den Grundzustand erzwingt und dadurch die Fluoreszenz unterdrückt. Der Depletionsstrahl passiert eine Phasenmaske, die bewirkt, dass seine Intensität im Zentrum des fokalen Volumens verschwindet, sodass dort keine stimulierte Emission stattfindet. Auf diese Weise war es möglich, bei der Fluoreszenzmikroskopie mit sichtbarem Licht eine Auflösung von einigen Dutzend Nanometern zu erreichen.^[172] STED begünstigt auch die Erzeugung einer PSF, die deutlich eher kugelförmig ist als bei der Anregung mit einem fokussierten Laser in üblicher Weise.

STED sollte sich direkt in der MAP anwenden lassen. Bei typischen Radikalphotoinitiatoren führt die Anregung zunächst zur Bildung von Singulett-Diradikalen, und erst nach dem Intersystem Crossing tritt die Homolyse ein und die Polymerisation wird ausgelöst.^[173] Die Zeitspanne für das Intersystem Crossing liegt im Bereich von 100 ps, es steht daher sehr viel Zeit für die stimulierte Emission zur Verfügung, bevor die Polymerisation ausgelöst wird. Bei der Fluoreszenzmikroskopie sollten idealerweise mehr als 95 % der Moleküle durch stimulierte Emission in den Grundzustand zurückkehren, damit eine Verbesserung der Auflösung erreicht wird. Bei MAP müssen es nur genügend Moleküle sein, um die Polymerisationsschwelle zu unterschreiten; für eine deutliche Reduzierung der Voxelgröße könnte es daher bereits ausreichend sein, bei 10 % der Moleküle die stimulierte Emission zu induzieren. Letztlich könnte es mit STED möglich sein, 20-nm-Voxel mit 800-nm-Licht zu erzeugen.

7.3. Fabrikationssysteme

Kompaktere und kostengünstigere Systeme für die MPA-Mikrofabrikation sind ein wünschenswertes Ziel, das aber erst erreicht werden kann, wenn die in Abschnitt 7.1 diskutierten Materialverbesserungen umgesetzt sind. Darüber hinaus hängt es vom Fabrikationsziel ab, welche Verbesserungen vorgenommen werden sollten.

Für Untersuchungen im Labor ist es häufig erstrebenswert, ein Einpunktfabrikationssystem zur Verfügung zu haben, das nur aus einem Mikroskop, einem Laptop und einem kompakten Lasersystem besteht. Ein derartiges Fabrikationssystem hätte leicht auf einem Tisch oder einer Laborbank Platz. Der Einsatz von billigen Mikrolasern anstelle von ultraschnellen Ti:Saphir-Systemen für die MPA-Mikrofabrikation wurde bereits demonstriert (Abschnitt 3.1.2.1 und 4.2). Es sind auch kompakte ultraschnelle Lasersysteme mit einer Leistung von einigen Dutzend Milliwatt bei 800 nm erhältlich (allerdings zu einem etwas höheren Preis). Beide Laseroptionen wären sehr attraktiv, wenn hocheffiziente Photoinitiatoren kommerziell erhältlich wären.

Für industrielle Zwecke bietet sich ein Mehrpunkt-Fabrikationssystem an, das einen hohen Durchsatz ermöglicht. Ein derartiges System sollte man eher mit einem Ti:Saphir-Laser als mit einem verstärkten Lasersystem realisieren können, wenn ausreichend effiziente Photoinitiatoren eingesetzt werden. Die Entwicklung eines SLM-basierten Mehr-

punkt-Fabrikationssystems sollte dann die unabhängige und simultane Mikrofabrikation an 1000 oder mehr Punkten in einer Probe ermöglichen (siehe Abschnitt 6.1).

8. Schlussfolgerungen

Mehrphotonen-Mikrofabrikationstechniken ermöglichen die Herstellung beliebig komplexer dreidimensionaler Strukturen im Submikrometerbereich. Dank der Anstrengungen zahlreicher Arbeitsgruppen sind die grundlegenden Methoden für diese Technologie bereits zu einem großen Teil entwickelt. Es sind effiziente photopolymerisierbare Systeme mit einer breiten Palette von Eigenschaften erhältlich, und man kann viele verschiedene Materialien zusätzlich in die Mikrostrukturen integrieren. Auch wenn noch weitere Entwicklungsarbeit zu leisten ist, ist diese Technologie bereits so weit ausgereift, dass Anwendungen in den Mittelpunkt des Interesses rücken. Man kann erwarten, dass MAP-Techniken in naher Zukunft zu vielen weiteren funktionsfähigen Systemen führen werden. Sobald die Probleme bei der Massenproduktion gelöst sind, kann die Mehrphotonen-Mikrofabrikation auch industriell genutzt werden.

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AP	Alkalische Phosphatase
BME	2-Methoxy-1,2-diphenylethanon
BS	Rinderserumalbumin
GM	Goeppert-Mayer
ITX	2-/4-Isopropylthioxanthon
LIGA	Lithographie, Galvanoformung und Abformung
MA-μTM	Membranunterstützte Mikrotransfer-Abformung
MAP	Mehrphotonenabsorptionspolymerisation
MBIL	Mehrstrahlinterferenzlithographie
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
MLA	Mikrolinsenarray
MPA	Mehrphotonenabsorption
μTAS	Mikrototalanalysesysteme
μTM	Mikrotransfer-Abformung
NA	Numerische Apertur
PAG	Photosäurebildner
PDMS	Polydimethylsiloxan
PnP	Nahfeldnanostrukturierung
PSF	Punktspreizfunktion
PVP	Polyvinylpyrrolidon
SLM	Modulator des räumlichen Lichts
STED	Depletion durch stimulierte Emission
TPA	Zweiphotonenabsorption
TPFM	Zweiphotonenfluoreszenzmikroskopie
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Ein Teil unserer Arbeit wurde unterstützt von der National Science Foundation (ECS-0088438 und ECS-0210533). Wir danken unseren Kollegen, die zu den hier beschriebenen Er-

gebnissen unserer Arbeitsgruppe beigetragen haben: Prof. Michael J. Naughton, Prof. Malvin C. Teich, Prof. Bahaa E. A. Selah, Prof. Michael Giersig, Dr. Michael J. R. Previte, Dr. Zeynel Bayindir, Dr. Joel Moser, Linjie Li, Juliet Znovena, Daniel Lim, Huzhen Chen, Anne-Cécile Pons, Josefina Pons, Kevin O’Malley und Thomas Kempa.

Eingegangen am 28. September 2006

Online veröffentlicht am 24. Juli 2007

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] J. Elders, V. Spiering, S. Walsh, *MRS Bull.* **2001**, 26, 312.
- [2] M. Esashi, T. Ono, *J. Phys. D* **2005**, 38, R223.
- [3] K. Petersen, *Sens. Actuators A* **1996**, 56, 143.
- [4] P. Grabiec, K. Domanski, P. Janus, M. Zaborowski, B. Jaroszewicz, *Bioelectrochemistry* **2005**, 66, 23.
- [5] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, A. Manz, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 2623.
- [6] P. S. Dittrich, K. Tachikawa, A. Manz, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3887.
- [7] Semiconductor Industry Association, *The International Technology Roadmap for Semiconductors*, San Jose, **2005**.
- [8] Y. Wang, T. Miyamatsu, T. Furukawa, K. Yamada, T. Tominaga, Y. Makita, H. Nakagawa, A. Nakamura, M. Shima, S. Kusumoto, T. Shimokawa, K. Hieda, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, 6153, 61530A/1.
- [9] D. Ginger, S. H. Zhang, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 30; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 30.
- [10] S. Y. Chou, *MRS Bull.* **2001**, 26, 512.
- [11] M. Geissler, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1249.
- [12] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550.
- [13] G. M. Gratson, F. Garcia-Santamaría, V. Lousse, M. J. Xu, S. H. Fan, J. A. Lewis, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 461.
- [14] D. Therriault, R. F. Shepherd, S. R. White, J. A. Lewis, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 395.
- [15] T. C. Wang, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1534.
- [16] J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, K. M. Ho, *Nature* **2002**, 417, 52.
- [17] X. M. Zhao, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 837.
- [18] D. W. L. Tolfree, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, 61, 313.
- [19] J. Hruby, *MRS Bull.* **2001**, 26, 337.
- [20] P. Calvert, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3299.
- [21] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 203.
- [22] G. M. Gratson, M. J. Xu, J. A. Lewis, *Nature* **2004**, 428, 386.
- [23] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [24] A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 421.
- [25] U. Feldkamp, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1856.
- [26] J. A. Lewis, G. M. Gratson, *Mater. Today* **2004**, 7, 32.
- [27] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Muenchmeyer, Institut für Kernverfahrenstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, **1984**, S. 92.
- [28] W. Ehrfeld, E. W. Becker, *KFK-Nachr.* **1987**, 19, 167.
- [29] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, A. J. Turberfield, *Nature* **2000**, 404, 53.
- [30] S. Shoji, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 608.
- [31] S. Shoji, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2668.
- [32] S. Jeon, J. U. Park, R. Cirelli, S. Yang, C. E. Heitzman, P. V. Braun, P. J. A. Kenis, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 12428.

- [33] C. Duty, D. Jean, W. J. Lackey, *Int. Mater. Rev.* **2001**, *46*, 271.
- [34] D. Lim, Y. Kamotani, B. Cho, J. Mazumder, S. Takayama, *Lab Chip* **2003**, *3*, 318.
- [35] A. Bertsch, H. Lorenz, P. Renaud, *Sens. Actuators A* **1999**, *73*, 14.
- [36] A. Bertsch, S. Jiguet, P. Bernhard, P. Renaud in *Rapid Prototyping Technologies* (Hrsg.: A. Pique, A. S. Holmes, D. B. Dimos), Materials Research Society, Warrendale, PA, **2003**, S. 3.
- [37] S. Maruo, K. Ikuta, *Sens. Actuators A* **2002**, *100*, 70.
- [38] K. Ikuta, S. Maruo, T. Hasegawa, T. Adachi, A. Takahashi, K. Ikeda in *Rapid Prototyping Technologies* (Hrsg.: A. Pique, A. S. Holmes, D. B. Dimos), Materials Research Society, Warrendale, PA, **2003**, S. 193.
- [39] A. Bertsch, S. Jiguet, P. Renaud, *J. Micromech. Microeng.* **2004**, *14*, 197.
- [40] M. Goeppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, *9*, 273.
- [41] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229.
- [42] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb, *Science* **1990**, *248*, 73.
- [43] P. T. C. So, C. Y. Dong, B. R. Masters, K. M. Berland, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2000**, *2*, 399.
- [44] C. Soeller, M. B. Cannell, *Microsc. Res. Tech.* **1999**, *47*, 182.
- [45] C. E. Olson, M. J. R. Previte, J. T. Fourkas, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 225.
- [46] S. Svanberg in *Ultrafast Optics IV* (Hrsg.: F. Krausz, G. Korn, P. Corkum, I. A. Walmsley), Springer, New York, **2004**, S. 437.
- [47] G. Lemercier, J.-C. Mulatier, C. Martineau, R. Anemian, C. Andraud, I. Wang, O. Stephan, N. Amari, P. Baldeck, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1308.
- [48] H.-B. Sun, S. Kawata, *J. Lightwave Technol.* **2003**, *21*, 624.
- [49] S. Kawata, H.-B. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *208–209*, 153.
- [50] T. Baldacchini, J. T. Fourkas in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera), Dekker, New York, **2004**, S. 3905.
- [51] D. Yang, S. J. Jhaveri, C. K. Ober, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 976.
- [52] S. Wu, J. Serbin, M. Gu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 1.
- [53] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Bredas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Rockel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, *281*, 1653.
- [54] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature* **1999**, *398*, 51.
- [55] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I. Y. S. Lee, Z. Y. Hu, H. Rockel, S. R. Marder, J. W. Perry, *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1843.
- [56] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Roeckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9500.
- [57] Y. Lu, F. Hasegawa, T. Goto, S. Ohkuma, S. Fukuhara, Y. Kawazu, K. Totani, T. Yamashita, T. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 75.
- [58] M. P. Joshi, H. E. Pudavar, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 170.
- [59] R. Kannan, G. S. He, L. Yuan, F. Xu, P. N. Prasad, A. G. Dombroskie, B. A. Reinhardt, J. W. Baur, R. A. Vaia, L.-S. Tan, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1896.
- [60] B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Carlson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863.
- [61] O.-K. Kim, K.-S. Lee, H. Y. Woo, K.-S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 284.
- [62] G. S. He, T.-C. Lin, J. Dai, P. N. Prasad, R. Kannan, A. G. Dombroskie, R. A. Vaia, L.-S. Tan, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5275.
- [63] K. D. Belfield, K. J. Schafer, Y. Liu, J. Liu, X. Ren, E. W. Van Stryland, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 837.
- [64] C. Martineau, R. Anemian, C. Andraud, I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 291.
- [65] I. Wang, M. Bouriau, P. L. Baldeck, C. Martineau, C. Andraud, *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 1348.
- [66] S. Jockusch, I. V. Koptyug, P. F. McGarry, G. W. Sluggett, N. J. Turro, D. M. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11495.
- [67] K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 497.
- [68] H.-B. Sun, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Juodkazis, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1.
- [69] H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 786.
- [70] H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa, M. Miwa, R. Kaneko, *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 1110.
- [71] M. Miwa, S. Juodkazis, T. Kawakami, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. A* **2001**, *73*, 561.
- [72] K. D. Belfield, X. Ren, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, V. Dubikovsky, E. J. Miesak, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1217.
- [73] C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet, *Polymer* **2001**, *42*, 7551.
- [74] T. Baldacchini, H. Chen, R. A. Farrer, M. J. R. Previte, J. Moser, M. J. Naughton, J. T. Fourkas in *Commerical and Bio-medical Applications of Ultrafast Lasers*, Vol. 4633 (Hrsg.: G. S. Edwards, J. Neve, A. Ostendorf, J. C. Sutherland), Bellingham, WA, **2002**, S. 136.
- [75] T. Baldacchini, R. A. Farrer, J. Moser, J. T. Fourkas, M. J. Naughton, *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 11.
- [76] T. Baldacchini, C. N. LaFratta, R. A. Farrer, M. C. Teich, B. E. A. Saleh, M. J. Naughton, J. T. Fourkas, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 6072.
- [77] C. Mendonca, **2006**, Universidade de Sao Paolo, persönliche Mitteilung.
- [78] P. J. Campagnola, D. M. Delguidice, G. A. Epling, K. D. Hoffacker, A. R. Howell, J. D. Pitts, S. L. Goodman, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1511.
- [79] J. D. Pitts, P. J. Campagnola, G. A. Epling, S. L. Goodman, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1514.
- [80] C. Li, L. Luo, S. Wang, W. Huang, Q. Gong, Y. Yang, S. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 444.
- [81] Y. Lu, F. Hasegawa, S. Ohkuma, T. Goto, S. Fukuhara, Y. Kawazu, K. Totani, T. Yamashita, T. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1391.
- [82] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, *Nature* **2001**, *412*, 697.
- [83] S. M. Kuebler, M. Rumi, T. Watanabe, K. Braun, B. H. Cumpston, A. A. Heikal, L. L. Erskine, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, J. W. Perry, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2001**, *14*, 657.
- [84] T. Watanabe, M. Akiyama, K. Totani, S. M. Kuebler, F. Stellacci, W. Wenseleers, K. Braun, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 611.
- [85] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Frohlich, M. Popall, *Opt. Lett.* **2003**, *28*, 301.
- [86] K.-H. Haas, K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, *5*, 47.
- [87] C. A. Coenjarts, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5556.
- [88] Y. Boiko, J. M. Costa, M. Wang, S. Esener, *Opt. Express Opt. Expr.* **2001**, *8*, 571.
- [89] Y. Murakami, C. A. Coenjarts, C. K. Ober, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 115.

- [90] W. Zhou, S. M. Kuebler, K. L. Braun, T. Yu, J. K. Cammack, C. K. Ober, J. W. Perry, S. R. Marder, *Science* **2002**, 296, 1106.
- [91] W. H. Teh, U. Durig, G. Salis, R. Harbers, U. Drechsler, R. F. Mahrt, C. G. Smith, H. J. Guentherodt, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 4095.
- [92] W. H. Teh, U. Duerig, U. Drechsler, C. G. Smith, H. J. Guentherodt, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 054907/1.
- [93] X. Yin, N. Fang, X. Zhang, I. B. Martini, B. J. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3663.
- [94] K. K. Seet, S. Juodkazis, V. Jarutis, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 024106/1.
- [95] S. Maruo, K. Ikuta, H. Korogi, *J. Microelectromech. Syst.* **2003**, 12, 533.
- [96] S. M. Kuebler, K. L. Braun, W. Zhou, J. K. Cammack, T. Yu, C. K. Ober, S. R. Marder, J. W. Perry, *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, 158, 163.
- [97] T. Yu, C. K. Ober, S. M. Kuebler, W. Zhou, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 517.
- [98] H.-B. Sun, T. Tanaka, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3673.
- [99] K. Takada, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 071122/1.
- [100] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, H. Misawa, *Nanotechnology* **2005**, 16, 846.
- [101] T. Tanaka, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 312.
- [102] R. J. DeVoe, H. Kalweit, C. A. Leatherdale, T. R. Williams in *Multiphoton Absorption and Nonlinear Transmission Processes: Materials, Theory, and Applications* (Hrsg.: K. D. Belfield, S. J. Caracci, F. Kajzar, C. M. Lawson, A. T. Yeates), SPIE, Bellingham, WA, **2003**, S. 310.
- [103] H.-B. Sun, K. Takada, M.-S. Kim, K.-S. Lee, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1104.
- [104] C. A. Leatherdale, R. J. DeVoe in *Nonlinear Optical Transmission and Multiphoton Processes in Organics* (Hrsg.: A. T. Yeates, K. D. Belfield, F. Kajzar, C. M. Lawson), SPIE, Bellingham, WA, **2003**, S. 112.
- [105] A. Ashkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 4853.
- [106] H.-B. Sun, K. Takada, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3173.
- [107] Z. Bayindir, Y. Sun, M. J. Naughton, C. N. LaFratta, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, J. Stewart, B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 064105/1.
- [108] C. A. Clifford, M. P. Seah, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1666.
- [109] J. R. Swanson, C. M. Friend, Y. J. Chabal, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5028.
- [110] X. Xu, J. I. Steinfeld, *Appl. Surf. Sci.* **1990**, 45, 281.
- [111] D. Wexler, J. I. Zink, L. W. Tutt, S. R. Lunt, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13563.
- [112] T. Kempa, R. A. Farrer, M. Giersig, J. T. Fourkas, *Plasmonics* **2006**, 1, 45.
- [113] T. Tanaka, A. Ishikawa, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 081107/1.
- [114] A. Ishikawa, T. Tanaka, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 113102.
- [115] P.-W. Wu, W. Cheng, I. B. Martini, B. Dunn, B. J. Schwartz, E. Yablonovitch, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1438.
- [116] F. Stellacci, C. A. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, V. Alain, S. M. Kuebler, S. J. K. Pond, Y. Zhang, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 194.
- [117] K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1426.
- [118] T. Baldacchini, A.-C. Pons, J. Pons, C. N. LaFratta, J. T. Fourkas, Y. Sun, M. J. Naughton, *Opt. Express* **2005**, 13, 1275.
- [119] C. N. LaFratta, D. Lim, K. O'Malley, T. Baldacchini, J. T. Fourkas, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2038.
- [120] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, *Opt. Express* **2006**, 14, 800.
- [121] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 083110/1.
- [122] Y.-S. Chen, A. Tal, D. B. Torrance, S. M. Kuebler, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1739.
- [123] R. A. Farrer, C. N. LaFratta, L. Li, J. Praino, M. J. Naughton, B. E. A. Saleh, M. C. Teich, J. T. Fourkas, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1796.
- [124] S. Basu, P. J. Campagnola, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 572.
- [125] S. Basu, C. W. Wolgemuth, P. J. Campagnola, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 2347.
- [126] S. Basu, L. P. Cunningham, G. D. Pins, K. A. Bush, R. Taboada, A. R. Howell, J. Wang, P. J. Campagnola, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1465.
- [127] S. Basu, V. Rodionov, M. Terasaki, P. J. Campagnola, *Opt. Lett.* **2005**, 30, 159.
- [128] B. Kaehr, R. Allen, D. J. Javier, J. Currie, J. B. Shear, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, 101, 16104.
- [129] R. Allen, R. Nielson, D. D. Wise, J. B. Shear, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 5089.
- [130] B. Kaehr, N. Ertas, R. Nielson, R. Allen, R. T. Hill, M. Plenert, J. B. Shear, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 3198.
- [131] R. T. Hill, J. L. Lyon, R. Allen, K. J. Stevenson, J. B. Shear, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10707.
- [132] B. R. Harkness, K. Takeuchi, M. Tachikawa, *Macromolecules* **1998**, 31, 4798.
- [133] S. Wong, M. Deubel, F. Perez-Willard, S. John, G. A. Ozin, M. Wegener, G. von Freymann, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 265.
- [134] S. Klein, A. Barsella, H. Leblond, H. Bulou, A. Fort, C. Andraud, G. Lemercier, J. C. Muletier, K. Dorkenoo, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 211118/1.
- [135] R. Guo, S. Xiao, X. Zhai, J. Li, A. Xia, W. Huang, *Opt. Express* **2006**, 14, 810.
- [136] T. Sherwood, A. C. Young, J. Takayesu, A. K. Y. Jen, L. R. Dalton, A. T. Chen, *Photonics Technol. Lett. IEEE* **2005**, 17, 2107.
- [137] H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1411.
- [138] S. Yokoyama, T. Nakahama, H. Miki, S. Mashiko, *Thin Solid Films* **2003**, 438–439, 452.
- [139] R. A. Borisov, G. N. Dorofkina, N. I. Koroteev, V. M. Kozenkov, S. A. Magnitskii, D. V. Malakhov, A. V. Tarashishin, A. M. Zheltikov, *Appl. Phys. B* **1998**, 67, 765.
- [140] K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 2091.
- [141] F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostdorf, B. N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **2003**, 77, 229.
- [142] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 444.
- [143] R. Guo, Z. Li, Z. Jiang, D. Yuan, W. Huang, A. Xia, *J. Opt. A* **2005**, 7, 396.
- [144] M. Straub, L. H. Nguyen, A. Fazlic, M. Gu, *Opt. Mater.* **2004**, 27, 359.
- [145] S. Wu, M. Straub, M. Gu, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2005**, 46, 10246.
- [146] J. Serbin, M. Gu, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 221.
- [147] P. V. Braun, S. A. Pruzinsky, W. Lee, *PMSE Prepr.* **2005**, 92, 117.
- [148] S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1995.
- [149] K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis, H. Misawa, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 541.
- [150] K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkazis, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 221101.
- [151] M. Deubel, M. Wegener, A. Kaso, S. John, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1895.
- [152] X.-M. Duan, H.-B. Sun, K. Kaneko, S. Kawata, *Thin Solid Films* **2004**, 453–454, 518.
- [153] J. Serbin, A. Ovsianikov, B. Chichkov, *Opt. Express* **2004**, 12, 5221.

- [154] N. Tétreault, G. von Freymann, M. Deubel, M. Hermatschweiler, F. Perez-Willard, S. John, M. Wegener, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 457.
- [155] S. Maruo, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **2006**, *94*, 101.
- [156] S. Maruo, K. Ikuta, H. Korogi in *Three-Dimensional Nanoengineered Assemblies* (Hrsg.: T. M. Orlando, L. Merhari, D. P. Taylor, K. Ikuta), Materials Research Society, Warrendale, PA, **2003**, S. 269.
- [157] S. Maruo, K. Ikuta, H. Korogi, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 133.
- [158] A. Suter, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, *45*, 239.
- [159] J. A. Sidles, J. L. Garbini in *Challenges and Opportunities in Magnetic Resonance Force Microscopy* (Hrsg.: M. Sarikaya, H. K. Wikramasinghe, M. Isaacson), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1994**, S. 25.
- [160] J.-I. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 044102/1.
- [161] S. Jeon, V. Malyarchuk, J. A. Rogers, G. P. Wiederrecht, *Opt. Express* **2006**, *14*, 2300.
- [162] X.-M. Duan, H.-B. Sun, S. Kawata, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2004**, *17*, 393.
- [163] H.-B. Sun, A. Nakamura, S. Shoji, X.-M. Duan, S. Kawata, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2011.
- [164] S. Jeon, E. Menard, J. U. Park, J. Maria, M. Meitl, J. Zaumseil, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1369.
- [165] S. Jeon, V. Malyarchuk, J. O. White, J. A. Rogers, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1351.
- [166] C. N. LaFratta, T. Baldacchini, R. A. Farrer, J. T. Fourkas, M. C. Teich, B. E. A. Saleh, M. J. Naughton, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11256.
- [167] C. N. LaFratta, L. Li, J. T. Fourkas, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 8589.
- [168] C. J. R. Sheppard, M. Gu, *Appl. Opt.* **1991**, *30*, 3563.
- [169] M. Martinez-Corral, C. Ibanez-Lopez, G. Saavedra, *Opt. Express* **2003**, *11*, 1740.
- [170] S. Quabis, R. Dorn, M. Eberler, O. Glockl, G. Leuchs, *Opt. Commun.* **2000**, *179*, 1.
- [171] T. A. Klar, E. Engel, S. W. Hell, *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 066613/1.
- [172] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 8206.
- [173] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14952.