

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86105992.1

61 Int. Cl.: **C 25 D 1/02**
G 03 F 7/12

22 Anmeldetag: 30.04.86

30 Priorität: 09.07.85 DE 3524411

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.87 Patentblatt 87/5

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Weberstrasse 5 Postfach 3640
D-7500 Karlsruhe 1(DE)

72 Erfinder: Ehrfeld, Wolfgang, Dr.
Reutstrasse 27
D-7500 Karlsruhe 41(DE)

72 Erfinder: Hagmann, Peter, Dr.
Nagoldstrasse 9c
D-7514 Leopoldshafen(DE)

64 Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten.

67 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten mit trichterförmigen Vorkanälen und sich hieran anschließenden Düsenkapillaren unter Anwendung tiefenlithographischer und galvanischer Methoden. Durch die erfindungsgemäße Verwendung von mit trichterförmigen Vorkanälen versehenen metallischen Platten als Bestrahlungsmaske wird ein versatzfreier, fluchtender Übergang von den Vorkanälen zu den Düsenkapillaren erzielt, wobei als strahlungsempfindliches Material sowohl ein Negativ-Resist als auch ein Positiv-Resist eingesetzt werden kann.

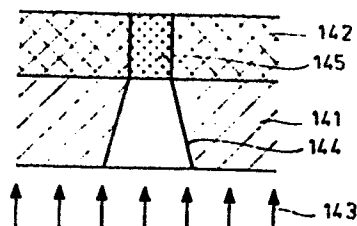


Fig. 1

- 1 -
Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten nach dem Oberbegriff von Anspruch 1.

5

Ein Verfahren dieser Art ist in der Patentanmeldung P 35 17 730.6 beschrieben und dargestellt.

Derartige Spinndüsenplatten werden für die Herstellung von Fasern benötigt, wobei der Ausgangsstoff aus organischem oder anorganischem Material in fließfähigem Zustand durch eine Vielzahl von Spinndüsenkanälen in den Platten hindurchgepreßt wird. Die Spinndüsenkanäle bestehen in den meisten Fällen aus Düsenkapillaren, durch die das Material als Faser austritt, und wesentlich weiteren Vorkanälen, denen das zu verspinnende Material zugeführt wird. Die Vorkanäle haben häufig die Form von Trichtern, die sich zu den Düsenkapillaren hin verjüngen, um schließlich in letztere überzugehen. Bei der getrennten Herstellung von Vorkanälen und Düsenkapillaren besteht die Gefahr, daß am Übergang in der Trennfuge ein unerwünschter Versatz auftritt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der gattungsgemäßen Art einen Weg aufzuzeigen, durch den ein kontinuierlicher Übergang von den Vorkanälen zu den Düsenkapillaren sichergestellt wird.

Diese Aufgabe wird mit den im Kennzeichen von Anspruch 1 enthaltenen Maßnahmen gelöst. Durch die Verwendung der

- 2 -

mit den trichterförmigen Vorkanälen versehenen metallischen
Platte als Bestrahlungsmaske wird ein versatzfreier,
fluchtender Übergang erzielt, wobei als strahlungsempfind-
liches Material sowohl ein Negativ-Resist als auch ein
5 Positiv-Resist eingesetzt werden kann. In Anspruch 2 wird
gezeigt, daß nach demselben Lösungsprinzip auch Düsenka-
pillaren in Form von rohrförmigen Ansätzen hergestellt
werden können. Spinndüsenplatten mit rohrförmigen Düsen-
kapillaren werden besonders vorteilhaft als Bauteile für
10 die Herstellung von Spinndüsenvorrichtungen für die Er-
zeugung von Hohl- oder Mehrkomponentenfasern eingesetzt.
Solche Spinndüsenvorrichtungen bestehen im allgemeinen
aus mehreren übereinander angeordneten Spinndüsenplatten.
Da nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Düsenkapilla-
15 ren sowohl in ihrem Einzelquerschnitt als auch in ihrer
gegenseitigen Lage mit äußerster Präzision und Gleichmäßig-
keit gefertigt werden können und die gegenseitige Justie-
rung von mehreren relativ großen Spinndüsenplatten zum
Zusammensetzen der Spinndüsenvorrichtungen kein größeres
20 Problem darstellt, ist die Herstellung von Hohl- oder
Mehrkomponentenfasern mit beliebigem Querschnitt und Auf-
bau möglich. Hierdurch lassen sich Fasern mit neuen und
ungewöhnlichen Verwendungszwecken herstellen. Anspruch 3
zeigt, wie vorzugehen ist, wenn auch die metallische Platte
25 mit den trichterförmigen Vorkanälen auf tiefenlithogra-
phisch-galvanischem Wege hergestellt werden soll.

Der mit der Erfindung erzielbare, kontinuierliche Übergang
von den Vorkanälen zu den Düsenkapillaren ist nicht nur
30 bei kreisförmigen Querschnitten, sondern auch bei profi-
lierten, z.B. sternförmigen Querschnitten der Düsenkapilla-
ren möglich.

- 3 -

Die einzelnen erfindungsgemäßen Verfahrensschritte werden im folgenden anhand der Figuren erläutert:

Die Figur 1 zeigt eine metallische Platte mit trichterförmigen Vorkanälen 144. Die Seite der Platte 141, an der die verjüngten Enden der Vorkanäle 144 münden, ist mit einer Schicht 142 aus einem strahlungsempfindlichen Negativ-Resistmaterial verbunden. Diese Schicht 142 wird partiell durch die Vorkanäle 144 hindurch mit Röntgenstrahlung 143 eines Elektronensynchrotrons bestrahlt, so daß schwer lösliche Bereiche 145 entstehen, deren Form derjenigen der Düsenkapillaren entspricht.

Danach werden die Vorkanäle 144 mit einem wieder entfernbaren Füllmaterial 152 gefüllt, das sich mit den Bereichen 145 verbindet (Fig. 2). Nach dem Entfernen der nicht bestrahlten Bereiche der Schicht 142 mit einem flüssigen Entwickler entstehen auf der Platte 141 säulenförmige Negativformen 151 der Düsenkapillaren. Nun wird auf der als Galvanikelektrode dienenden metallischen Platte 141 eine die Negativformen 151 einschließende Galvanikschicht 162 erzeugt (Fig. 3). Das Füllmaterial 152 und die Negativformen 151 der Düsenkapillaren werden nach dem Einebnen der Galvanikschicht 162 herausgelöst, so daß eine aus den Teilen 141 und 162 bestehende Spinndüsenplatte 163 entsteht, bei der sich die Düsenkapillaren 161 nahtlos an die trichterförmigen Vorkanäle 144 anschließen (Figur 4).

Im Falle der Verwendung eines Positiv-Resistmaterials als strahlungsempfindliche Schicht 142a werden zunächst die bestrahlten Bereiche 142b mit einem flüssigen Entwickler

- 4 -

entfernt (Figur 2a) und sodann die entfernten Bereiche und die Vorkanäle 144 mit einem wieder entfernbaren Füllmaterial 152a ausgefüllt, das schwerer löslich ist als das Positiv-Resistmaterial der Schicht 142a (Figur 2b). Darauf
5 werden die nicht bestrahlten Bereiche der Schicht 142a entfernt, so daß auch in diesem Falle säulenförmige Negativformen 151a der Düsenkapillaren auf der metallischen Platte 141 entsprechend Figur 2c entstehen. Die weiteren Schritte (Erzeugen und Einebnen der Galvanikschicht 162,
10 Fig. 3a, Entfernen des Füllmaterials 152a) entsprechen den vorbeschriebenen, so daß auch in diesem Falle eine Spinn-
düsenplatte 163 erzeugt wird, wie sie schematisch in Figur 4 gezeigt ist.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch anwenden für die Herstellung von Spinn-
düsenplatten mit rohrförmigen Düsenkapillaren. Auch in diesem Falle wird die metallische Platte 141 mit den Vorkanälen 144 als Bestrahlungsmaske benutzt (Figur 5), worauf die Schicht 142 nochmals partiell
20 von der gegenüberliegenden Seite aus bestrahlt wird. Bei Verwendung eines Negativ-Resistmaterials wird für die Bestrahlung mit der energiereichen Strahlung 181 (Fig. 6) eine Maske benutzt, deren Absorberstrukturen 182 den Außendurchmessern der rohrförmigen Ansätze der Düsenkapillaren
25 entsprechen, so daß die bestrahlten Bereiche 174 und 175 nicht bestrahlte rohrförmige Bereiche 183 der Schicht 142 umschließen. Nach dem Auffüllen der Vorkanäle 144 mit einem wieder entfernbaren Füllmaterial 191 werden die nichtbe-
30 strahlten rohrförmigen Bereiche 183 mit einem flüssigen Entwickler herausgelöst, so daß rohrförmige Hohlräume 192 entstehen (Figur 7). In diesen Hohlräumen 192 wird unter

- 5 -

Verwendung der Platte 141 als Elektrode eine Galvanikstruktur in der Form von rohrförmigen, metallischen Ansätzen 202 erzeugt (Figur 8). Sodann werden nach dem Einebnen der Galvanikstruktur das restliche Resistmaterial der Schicht 5 142 und das Füllmaterial 191 entfernt, so daß eine aus der Platte 141 mit den trichterförmigen Vorkanälen 144 und den rohrförmigen Düsenkapillaren 202 bestehende Spinndüsenplatte 211 entsteht (Figur 9).

10 Im Falle der Verwendung eines Positiv-Resistmaterials werden zunächst die bestrahlten, dem Innenraum der Düsenkapillaren entsprechenden Bereiche mit einem flüssigen Entwickler entfernt und durch ein strahlungsunempfindliches Füllmaterial 191a ersetzt, das auch die Vorkanäle 144 aus-
15 füllt (Figur 6a). Sodann erfolgt eine nochmalige partielle Bestrahlung der Schicht 142a mit energiereicher Strahlung 181 über eine Maske, deren Absorberstrukturen 182a Durchbrüche 182b aufweisen, die den Außendurchmessern der rohrförmigen Ansätze für die Düsenkapillaren entsprechen.

20

Auf diese Weise entstehen zwischen dem Füllmaterial 191a und dem nicht bestrahlten Resistmaterial der Schicht 142a rohrförmige, bestrahlte Bereiche 183a, die mit einem flüssigen Entwickler entfernt werden, so daß rohrförmige
25 Hohlräume 192a entstehen (Figur 7a). Die weitere Behandlung (Galvanisieren 202, Einebnen der Galvanikstruktur, Entfernen des Füllmaterials 191a und des restlichen Resistmaterials 142a) erfolgt analog der Beschreibung zu Figur 8 und 9.

30

Anhand der Figuren 10, 11 und 12 wird im folgenden gezeigt, daß auch die metallische Platte mit den trichterförmigen Vorkanälen auf tiefenlithographisch-galvanischem Wege her-

- 6 -

gestellt werden kann. Hierzu wird auf einer als Galvanik-
elektrode dienenden Platte 12 eine Schicht 121 aus einem
Negativ-Resistmaterial aufgebracht. Diese Schicht 121 wird
über eine in geringem Abstand angeordnete Maske 122 par-
5 tiell mit paralleler Röntgenstrahlung 123 eines Elektro-
nensynchrotrons bestrahlt. Während der Bestrahlung führt
die aus Maske 122, Resistschicht 121 und Platte 12 beste-
hende Einheit eine Taumelbewegung (Pfeile) relativ zur
Strahlrichtung aus. Die Durchbrüche 125 in der Absorber
10 struktur der Maske 122 haben einen Querschnitt, der dem der
Düsenkapillaren entspricht. Durch die Strahlung 123 ent-
stehen in der Resistschicht 121 Bereiche 124 mit trichter-
förmigen zur Platte 12 sich erweiterndem Querschnitt, die
aufgrund der Bestrahlung im Vergleich zu den nicht be-
15 strahlten Bereichen der Schicht 121 schwerer löslich sind.
Nach dem Entfernen der nicht bestrahlten Bereiche der Re-
sistschicht 121 mit einem flüssigen Entwickler entstehen
auf der Platte 12 Negativformen 131 der trichterförmigen
Vorkanäle. Nach dem galvanischen Abscheiden von Metall auf
20 der Platte 12 und dem Einebnen dieser Galvanikschicht 141
(Figur 11) werden die Platte 12 und die Negativformen 131
entfernt, so daß eine mit trichterförmigen Vorkanälen 144
versehene metallische Platte 141 gemäß Figur 12 entsteht.

25 Die Herstellung der metallischen Platte mit trichterförmigen
Vorkanälen kann auch bei Verwendung eines Positiv-Re-
sistmaterials auf tiefenlithographisch-galvanischem Wege
erfolgen. Die gemäß Fig. 10 während der Bestrahlung mit
einer Taumelbewegung entstandenen Bereiche werden in die-
30 sem Falle entfernt und durch ein Füllmaterial ersetzt.

Nach dem Entfernen des restlichen Resistmaterials mit ei-

-7 -

nem Entwickler erhält man so Negativformen der trichterförmigen Vorkanäle aus dem Füllmaterial, die entsprechend den Figuren 11 und 12 weiterbearbeitet werden. Bei trapezförmigen Vorkanälen kann an die Stelle einer Taumelbewegung eine Kippbewegung treten.

Werden geringere Ansprüche an die Qualität der Vorkanäle gestellt, so kann anstelle der Bestrahlung mit einer Taumelbewegung eine Bestrahlung mit stark divergenter Strahlung einer flächenhaften Strahlungsquelle treten.

Als Positiv-Resistmaterial wird PMMA verwendet, das nach der Bestrahlung in einem flüssigen Entwickler aus Butyldiglycol, Morpholin, Ethanolamin und Wasser gelöst wird.

Das Negativ-Resistmaterial ist auf Polystyrol-Basis aufgebaut, der hierfür erforderliche Entwickler besteht aus einem Gemisch aus Ketonen und höheren Alkoholen. Die galvanische Abscheidung von Metall erfolgt in einem chloridfreien Nickelsulfamatbad bei einer Temperatur von 52° C.

Weitere Badbestandteile sind Borsäure, die zur Pufferung des Elektrolyten bei pH = 4 dient, und ein Netzmittel zur Porenverhütung. Die Röntgenmaske besteht aus einem für Röntgenstrahlung weitgehend durchlässigen Maskenträger aus ca. 20 µm starkem Beryllium und einem für Röntgenstrahlung weitgehend undurchlässigen Absorber aus ca. 15 µm Gold. Als energiereiche Strahlung wird Synchrotronstrahlung mit einer charakteristischen Wellenlänge von $\lambda_c = 0,2$ nm verwendet. Das wieder entfernbare strahlungsunempfindliche Füllmaterial besteht aus einem Gemisch aus einem Epoxidharz und einem internen Trennmittel.

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, den 25.4.1986
PLA 8535 Gb/wk

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten mit
trichterförmigen Vorkanälen und sich hieran anschließen-
5 den Düsenkapillaren unter Anwendung tiefenlithographi-
scher und galvanischer Methoden, gekennzeichnet durch
folgende Schritte:
 - a) Herstellen einer mit trichterförmigen Vorkanälen
10 (144) versehenen, metallischen Platte (141);
 - b) Verbinden einer Schicht (142) aus durch energie-
reiche Strahlung in seinen Eigenschaften veränder-
barem Material (Resistmaterial) mit der Seite der
15 metallischen Platte (141), an der die verjüngten
Enden der Vorkanäle (144) münden;
 - c) Partielles Bestrahlen der Schicht (142) mit
energiereicher Strahlung (143) unter Verwendung
20 der metallischen Platte (141) als Maske;
 - d₁) Auffüllen der Vorkanäle (144) mit einem wieder ent-
fernbareren Füllmaterial (152) und Entfernen der
nicht bestrahlten Bereiche der Schicht (142) im
25 Falle der Verwendung eines Negativ-Resistmaterials,
so daß mit dem Füllmaterial (152) verbundene Ne-
gativformen (151) der Düsenkapillaren auf der me-
tallischen Platte (141) entstehen (Figur 2), oder

- d₂) Entfernen der bestrahlten Bereiche (142b) aus der Schicht (142a, Fig. 2a) und Auffüllen der entfernten Bereiche und der Vorkanäle (144) mit dem wieder entfernbaren Füllmaterial (152a, Fig. 2b) und anschließendes Entfernen der nicht bestrahlten Bereiche der Schicht (142a) im Falle der Verwendung eines Positiv-Resistmaterials, so daß ebenfalls Negativformen (151a, Fig. 2c) der Düsenkapillaren auf der metallischen Platte (141) entstehen;
- e) Erzeugen einer die Negativformen (151 bzw. 151a) der Düsenkapillaren einschließenden Galvanikschicht (162) auf der als Galvanikelektrode dienenden metallischen Platte (141), Einebnen der Galvanikschicht (162) und Entfernen des Füllmaterials (152) und der Negativformen (151, Fig. 3) im Falle d₁ bzw. Entfernen des Füllmaterials (151a und 152a, Fig. 3a) im Falle d₂, so daß eine aus der Platte (141) mit den trichterförmigen Vorkanälen (144) und der Galvanikschicht (162) mit den Düsenkapillaren (161) bestehende Spinndüsenplatte (163) entsteht (Figur 4).
2. Verfahren zum Herstellen von Spinndüsenplatten mit rohrförmigen Düsenkapillaren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- f₁) nach Schritt c) (Figur 5) nochmaliges partielles Bestrahlen der Schicht (142) mit energiereicher Strahlung (181, Fig. 6) über eine Maske, deren Absorberstrukturen (182) den Außendurchmessern der rohrförmigen Ansätze für die Düsenkapillaren

- 3 -

entsprechen, und Auffüllen der Vorkanäle (144) mit einem wieder entfernbaren Füllmaterial (191) im Falle der Verwendung eines Negativ-Resistmaterials, oder

5

f_2) nach Schritt c) (Figur 5) Entfernen der bestrahlten Bereiche und Auffüllen der entfernten Bereiche und der Vorkanäle (144) mit einem wieder entfernbaren, strahlungsunempfindlichen Füllmaterial (191a, Fig.

10

6a) nochmaliges partielles Bestrahlen der Schicht (142a) über eine Maske, deren Absorberstrukturen (182a) Durchbrüche (182b) aufweisen, die den Außendurchmessern der rohrförmigen Ansätze für die Düsenkapillaren entsprechen, im Falle der Verwendung eines Positiv-Resistmaterials;

15

g_1) Entfernen der nicht bestrahlten Bereiche (183) der Schicht (142) aus Negativ-Resistmaterial, so daß rohrförmige Hohlräume (192, Fig. 7) entstehen im Falle von f_1 , oder

20

g_2) Entfernen der über die Maske bestrahlten Bereiche (183a, Fig. 6a) der Schicht (142a) aus Positiv-Resistmaterial, so daß ebenfalls rohrförmige Hohlräume (192a, Fig. 7a) entstehen im Falle von f_2 ;

25

h) Erzeugen einer Galvanikstruktur (202) in den rohrförmigen Hohlräumen (192 bzw. 192a) Einebnen derselben und Entfernen des Füllmaterials (191 bzw. 191a) und des restlichen Resistmaterials (142 bzw. 142a) entsprechend Schritt e), so daß eine aus der Platte (141) mit den trichterförmigen Vorkanälen (144) und den rohrförmigen Düsenkapillaren (202) bestehende Spinndüsenplatte (211, Fig. 9) entsteht.

30

- 4 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Platte (141) mit den trichterförmigen Vorkanälen (144) ebenfalls auf tiefenlithographisch-galvanischem Wege gemäß folgenden Schritten hergestellt wird:
- 5
- i) Verbinden einer Schicht (121) aus durch energiereiche Strahlung in seinen Eigenschaften veränderbaren Material (Negativ-Resistmaterial) mit einer massiven Galvanikelektrode (12);
- 10
- j) Erzeugen von mit der massiven Galvanikelektrode (12) verbundenen Negativformen (131) der trichterförmigen Vorkanäle durch partielles Bestrahlen des Resistmaterials (121) mit energiereicher Strahlung (123) über eine Maske (122), wobei die Einheit aus Maske (122), Resistmaterial (121) und massiver Galvanikelektrode (12) gleichzeitig eine Taumel- oder Kippbewegung relativ zur Strahlrichtung ausführt (Fig. 10), und Entfernen des unbestrahlten Resistmaterials (121);
- 15
- 20
- k) Erzeugen einer die Negativformen (131) der trichterförmigen Vorkanäle einschließenden Galvanikschicht (141) auf der massiven Galvanikelektrode (12), Einleiten der Galvanikschicht (141, Fig. 11) und Entfernen der Negativformen (131);
- 25
- l) vollständiges oder teilweises Entfernen der massiven Galvanikelektrode (12, Fig. 12), so daß eine metallische Platte (141) mit trichterförmigen Vorkanälen (144) entsteht.
- 30

- 5 -

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche Strahlung die von einem Elektronensynchrotron erzeugte Röntgenstrahlung verwendet wird.

1/4

0209651

Fig. 1

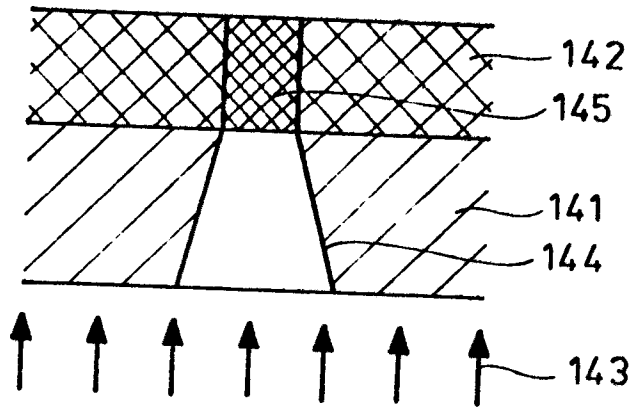


Fig. 2

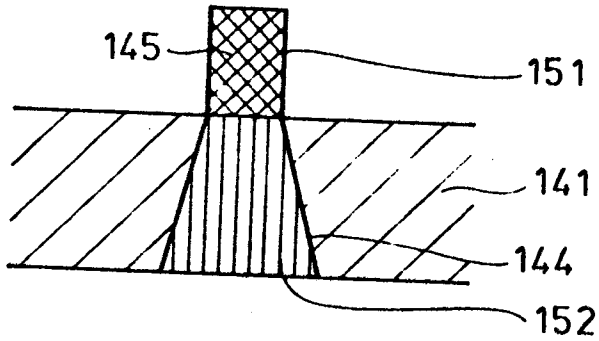


Fig. 2a

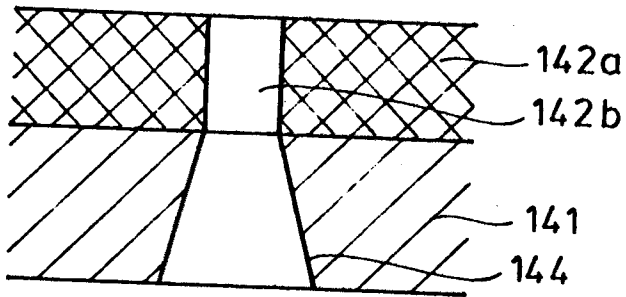


Fig. 2b

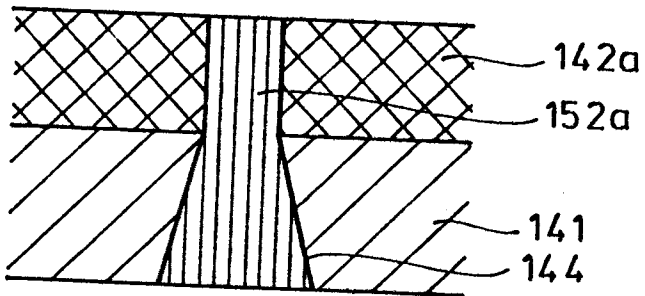
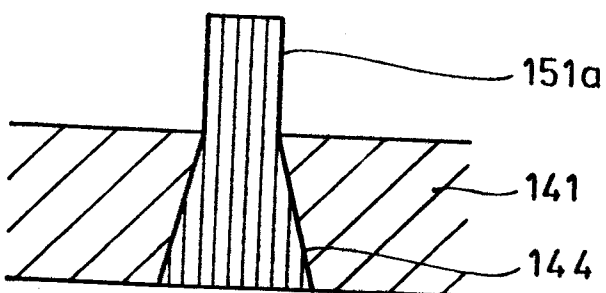


Fig. 2c



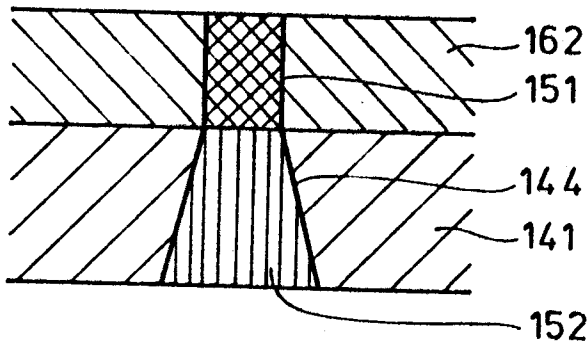


Fig. 3

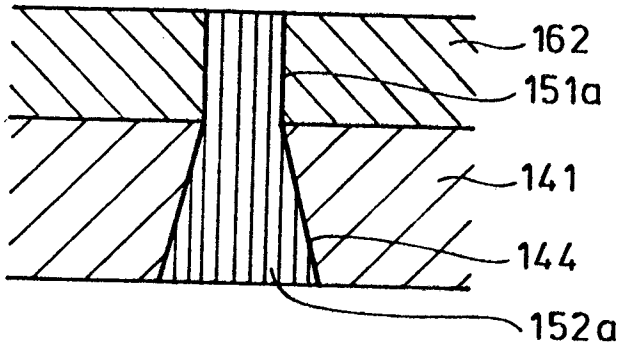


Fig. 3a

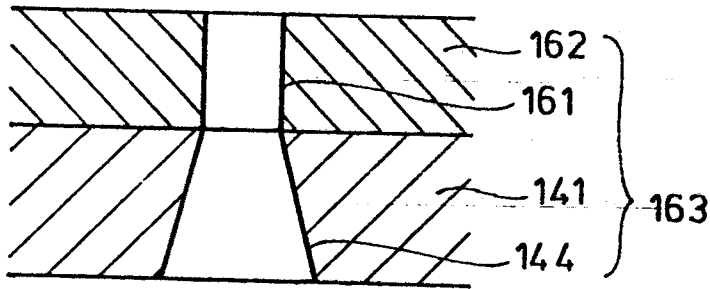


Fig. 4

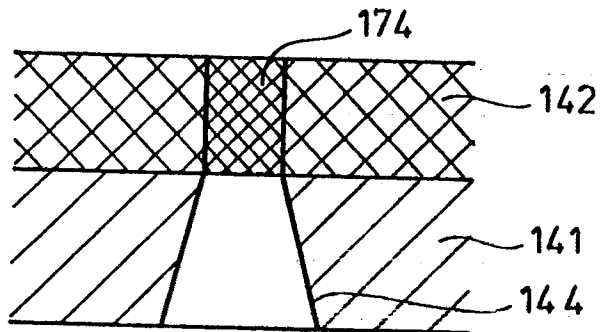


Fig. 5

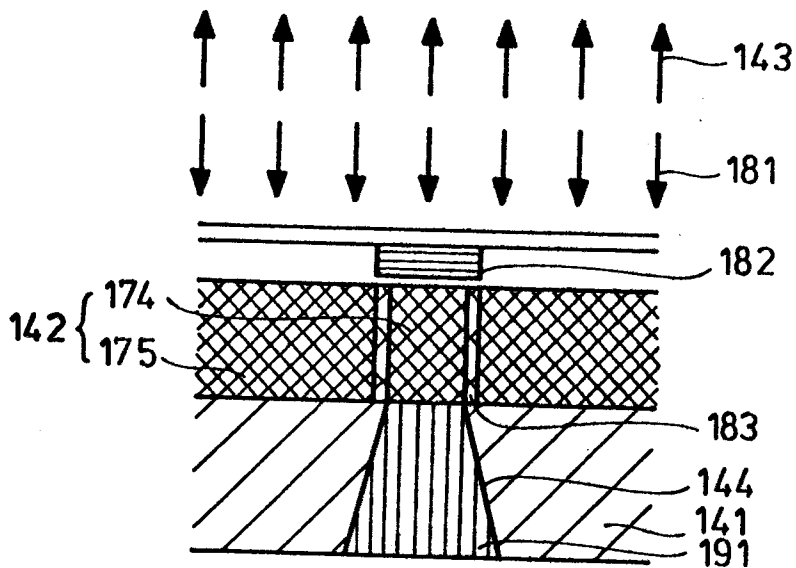


Fig. 6

0209651

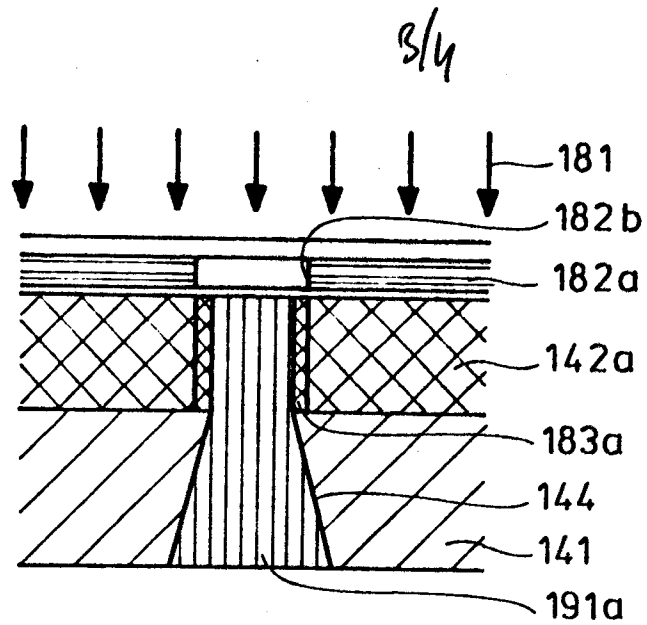


Fig. 6a

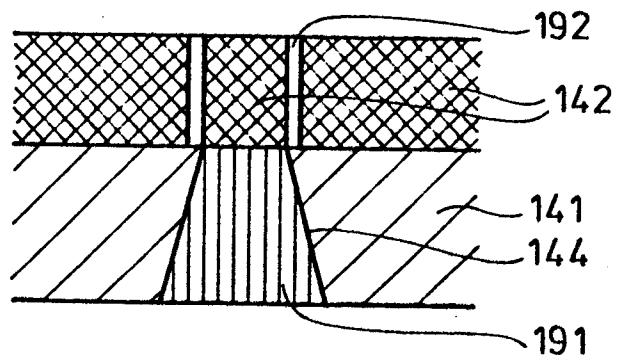


Fig. 7

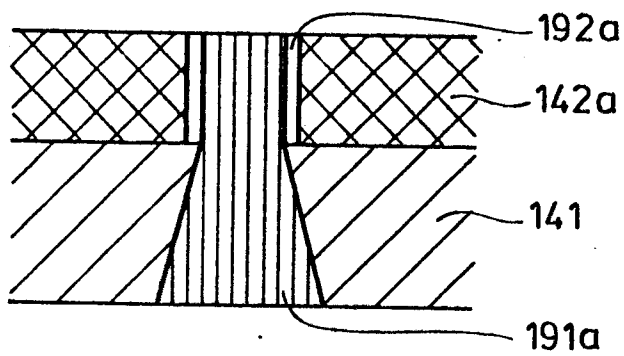


Fig. 7a

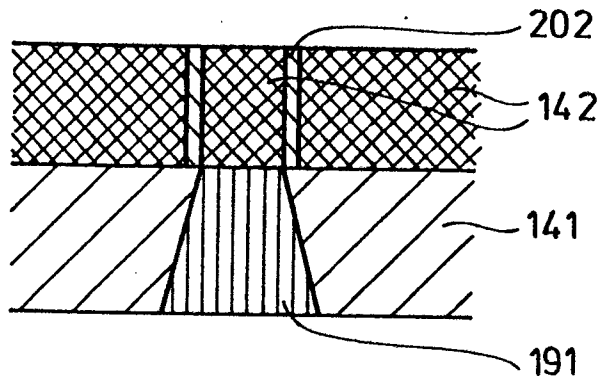


Fig. 8

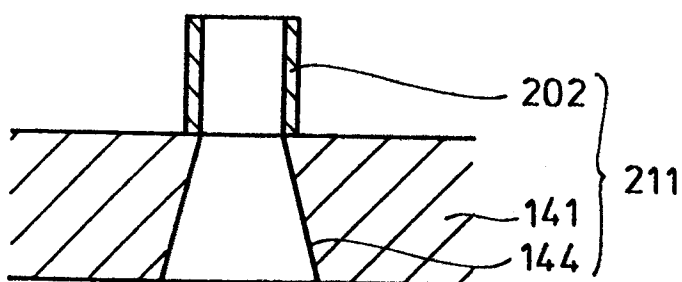


Fig. 9

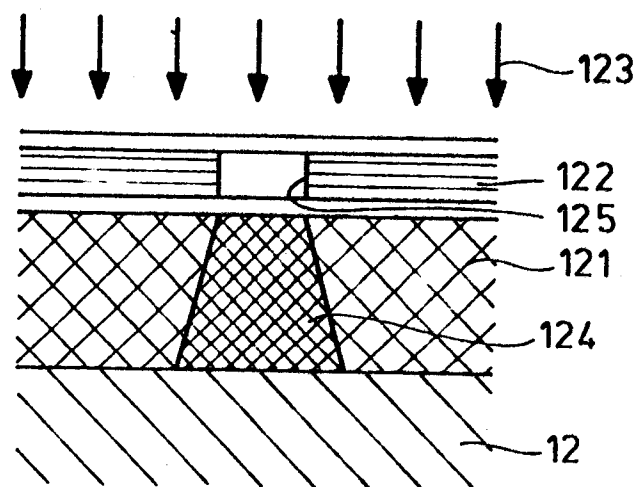


Fig. 10

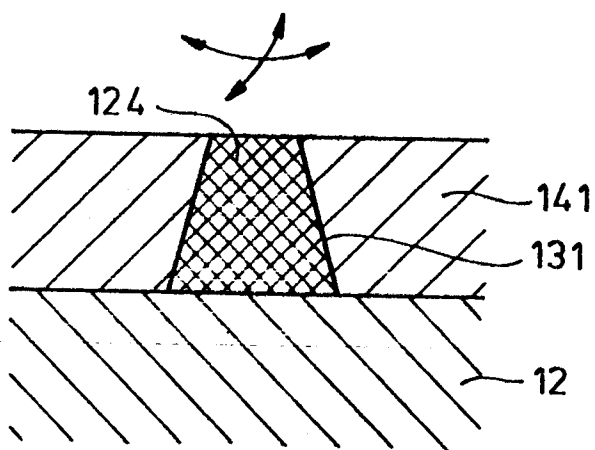


Fig. 11

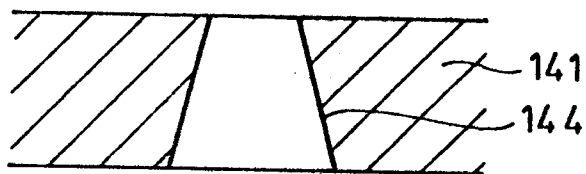


Fig. 12