

Mechanische Metamaterialien
Hohe Festigkeit und niedrige
Dichte durch Mikroarchitektur und
Materialdesign

**Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

**genehmigte
Dissertation
von**

Dipl.-Ing. Jens Bauer

Tag der mündlichen Prüfung:
09. Juli 2015

Hauptreferent: Prof. Dr. Oliver Kraft
Korreferent: Prof. Dr. Ralph Spolenak

Kurzfassung

Seit langem besteht das Bestreben leichte und doch feste Werkstoffe herzustellen, jedoch gelten Festigkeit und Dichte als eng miteinander verknüpft. Die leichtesten Vollmaterialien besitzen eine Dichte um 1 g/cm^3 ; nur zellulare Materialien wie Schäume erreichen wesentlich niedrigere Werte. Aufgrund ihrer stochastischen räumlichen Struktur, kann das geringe Gewicht von Schäumen nur mit einer überproportionalen Verschlechterung von Festigkeit und Steifigkeit erkaufte werden. Biologische zellulare Materialien besitzen eine optimierte Architektur. Sie sind hierarchisch strukturiert und aus nanometerkleinen Bausteinen aufgebaut, dies ermöglicht deutlich erhöhte Festigkeit aufgrund mechanischer Größeneffekte. Eine solch komplexe Strukturierung technischer Werkstoffe ist kaum realisierbar. Jedoch macht die Entwicklung neuartiger hochauflösender 3D-Druckverfahren in jüngster Vergangenheit die Herstellung zellulärer Metamaterialien mit mikroskopischer Architektur möglich. Optimiertes Strukturdesign erlaubt gegenüber stochastischer Strukturierung deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften. Die Miniaturisierung der Architektur eröffnet die Möglichkeit mechanische Größeneffekte auszunutzen. Diese sind bislang, insbesondere im Zusammenhang mit räumlichen Architekturen, noch nicht umfassend charakterisiert und verstanden. In dieser Arbeit ist die Entwicklung und mechanische Charakterisierung hochfester mechanischer Metamaterialien mit Mikroarchitektur, aus Al_2O_3 -Polymer-Nanokomposit, beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Festigkeit von Al_2O_3 mit sinkender Materialstärke stark zunimmt und unterhalb von 50 nm Dicke ein Plateau von etwa 5,5 GPa, im Bereich der theoretischen Festigkeit erreicht. Die hier entwickelten Architekturen erreichen bei Dichten deutlich unterhalb von 1 g/cm^3 Druckfestigkeiten von bis zu 280 MPa und übertreffen alle biologischen und technischen zellularen Materialien.

Abstract

It has been a long-standing effort to create materials with low density but high strength. However, strength and density are generally considered as strongly coupled. The lightest solid materials have a density in the range of 1g/m^3 ; only cellular materials, such as foams, can reach considerably lower values. Due to their stochastic structure the low weight of foams comes at the price of disproportional deterioration of stiffness and strength. Natural cellular materials, such as bone, have an optimized architecture. They are structured hierarchically and actually consist of nanometer-size building blocks, providing strongly enhanced strength by mechanical size-effects. Such complex hierarchical structuring of technical materials is hardly achievable. However, the recent development of novel high resolution 3D- printing technologies, allows for fabricating cellular metamaterials with optimally designed micro-topologies. Architectural design improves mechanical properties significantly compared to stochastic porosity. Miniaturization of the architectures offers to exploit material strengthening size-effects. However, these effects are not yet well understood and their interaction with structural behavior has not been characterized extensively. Here, the design, manufacturing and mechanical characterization of high-strength microarchitected mechanical metamaterials is presented. Structures made from alumina-polymer composite were produced. By tensile experiments of nanoscale bars the strength of alumina was found to strongly increase as the material thickness decreases. Below 50 nm thickness a plateau at about 5.5 GPa is reached, which is in the range of the theoretical strength. Exceeding all technical and natural cellular solids the presented mechanical materials reach compressive strengths up to 280 MPa with densities well below 1g/m^3 .

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis.....	vii
Einführung.....	1
1 Grundlagen	7
1.1 Zellulare Materialien	7
1.2 Architektur	10
1.2.1 Verspannte Fachwerke.....	11
1.2.2 Topologieoptimierung.....	14
1.3 Mechanische Größeneffekte.....	17
1.3.1 Theoretische Festigkeit.....	18
1.3.2 Bruchfestigkeit.....	20
1.3.3 Plastizität.....	25
1.4 Mikroarchitektur.....	26
1.4.1 3D Direct Laser-Writing.....	28
1.5 Ziele der Arbeit	31
2 Prozesse & Methoden	33
2.1 Strukturdesign	33
2.2 Herstellung	34
2.2.1 3D Laserlithographie.....	35
2.2.2 Überkritische Trocknung	40
2.2.3 Atomic Layer Deposition (ALD)	42
2.3 Charakterisierung.....	45
2.3.1 Nanoindentation	45
2.3.2 Finite Elemente Methode (FEM)	48

3	Mechanische Metamaterialien mit Mikroarchitektur.....	49
4	Materialcharakterisierung.....	59
4.1	Push-to-Pull Ansatz.....	59
4.1.1	Finite-Elemente Verifikation.....	68
4.2	Photopolymer (IP-Dip).....	70
4.3	ALD Al ₂ O ₃ -Dünnschichten.....	73
4.4	Diskussion.....	76
5	Strukturcharakterisierung.....	87
5.1	Druckbelastung.....	87
5.1.1	Experimentelle Ergebnisse.....	90
5.1.2	Finite Elemente Simulation.....	103
5.1.3	Diskussion.....	109
5.2	Zugbelastung.....	116
5.2.1	Experimentelle Ergebnisse.....	119
5.2.2	Finite Elemente Simulation.....	123
5.2.3	Diskussion.....	127
6	Zusammenfassung & Ausblick.....	133
	Literaturverzeichnis.....	145
	Anhang.....	157
	Materialcharakterisierung.....	157
	Strukturcharakterisierung.....	162

Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic Layer Deposition
UV	ultraviolett
3D-DLW	3D Direct Laser-Writing
PGMEA	Propylenglycolmonomethyletheracetat
DiLL	Dip-in Laserlithographie
SKO	Soft Kill Option
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
REM	Rasterelektronenmikroskop
TMA	Trimethyl-Aluminium
FEM	Finite-Elemente-Methode
DIC	Digital Image Correlation
CAO	Computer Aided Optimization

Einführung

Belastbare Materialien sind in der Regel schwer - leichte Materialien sind schwach. Die mechanischen Eigenschaften und die Dichte eines Werkstoffes gelten seit jeher als eng miteinander verknüpft. Kann es heute gelingen diese historische Barriere zu überwinden und leichte aber dennoch hoch belastbare Materialien herzustellen?

Technische Materialien werden heute nach chemischer Zusammensetzung und Struktur in Gruppen mit charakteristischen mechanischen, elektrischen, thermischen oder etwa optischen Eigenschaften eingeteilt. Im Allgemeinen kann zwischen Metallen, Kunststoffen, Keramiken und Gläsern, sowie Verbundwerkstoffen aus diesen drei Gruppen unterschieden werden.^{1,2} Wichtige mechanische Eigenschaften sind die Steifigkeit und die Festigkeit. Ein definiertes Maß für die Steifigkeit eines Werkstoffes ist der Elastizitätsmodul, E , der dessen Widerstand gegen elastische Verformung beschreibt und direkt mit den atomaren Bindungen in Zusammenhang steht. Die Festigkeit ist der Widerstand gegen Versagen, beispielsweise durch Bruch oder plastische Verformung. Diese kann selbst für das gleiche Grundmaterial in Abhängigkeit von der Mikrostruktur stark variieren.^{3,4}

Angetrieben vom Streben nach Verbesserung wuchs im Lauf der Geschichte die durch den Menschen genutzte Bandbreite an Werkstoffen stetig an. Waren einst Stein und biologische Materialien, wie Holz, die einzig verfügbaren Werkstoffe, ist die gegenwärtige Materialpalette und ihre Eigenschaftsvielfalt breit gefächert. Abb. I zeigt dies anhand der zunehmenden Ausdehnung der zugänglichen Eigenschaftskombinationen von Festigkeit und Dichte. Von der Steinzeit bis ins 20. Jahrhundert schaffte das Verlangen nach langlebigeren Werkzeugen und Waffen, später

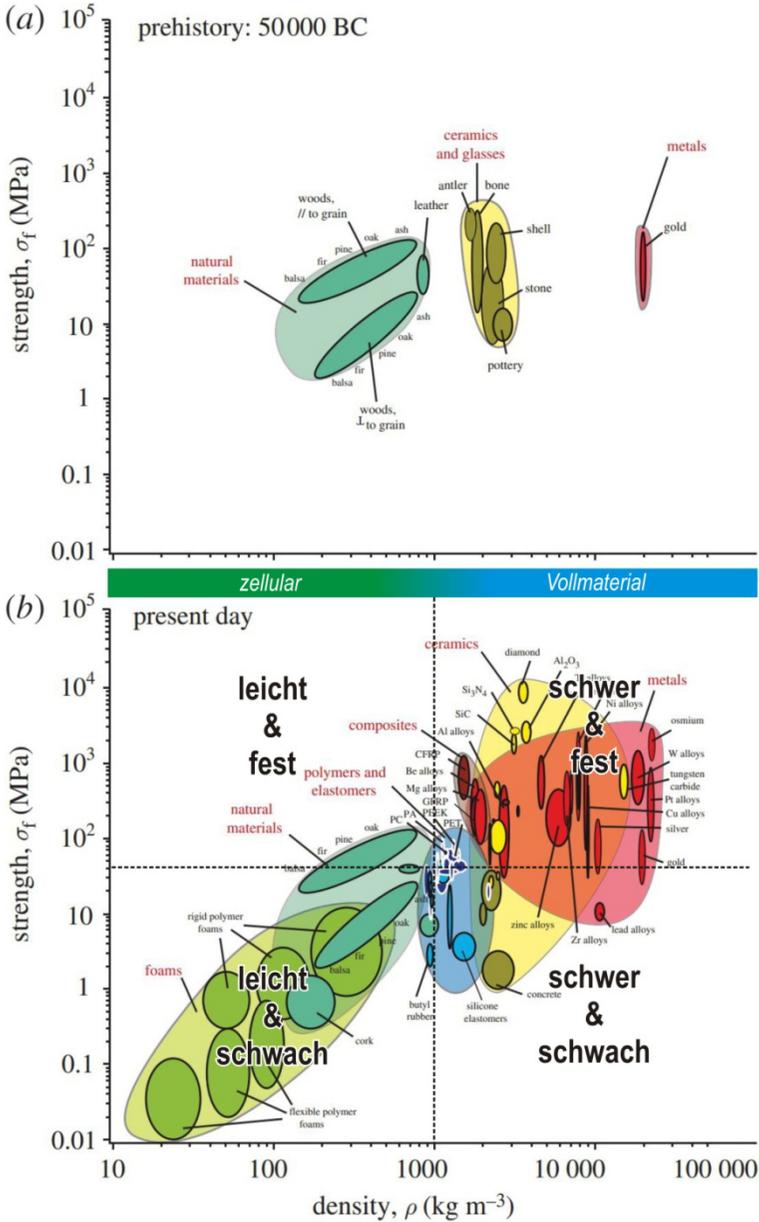


Abb. I: (a-b) Entwicklungsgeschichte der Materialien im Festigkeits-Dichte-Werkstoffauswahldiagramm. Festigkeit und Dichte sind in einem groben Trend linear gekoppelt. (b) Sehr schwere Materialien mit geringer Festigkeit oder hochfeste mit sehr niedriger Dichte existieren nicht. Der Großteil aller tatsächlichen Vollmaterialien ist schwerer als Wasser ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$), nur poröse bzw. zellulare Werkstoffe erreichen wesentlich geringere Dichten.⁵

nach komplexeren und größeren Tragstrukturen, sowie wirtschaftlicherem Transport von Gütern, Anreize vor allem für die Entwicklung von Materialien mit höherer Festigkeit.⁵ Spätestens seit dem Beginn der Luftfahrt war das Verhältnis von Festigkeit zu Dichte, die spezifische Festigkeit, eines Konstruktionswerkstoffes von großer Bedeutung und ist es heute, im Zeitalter von Leichtbau zum Zweck der Energie- und Ressourcen-Effizienz mehr denn je.

Die Eignung eines Werkstoffes für den Leichtbau ist maßgeblich durch die spezifische Steifigkeit sowie die spezifische Festigkeit bestimmt.^{2,6} Jedoch sind hohe Steifigkeit und Festigkeit nicht unwesentlich durch eine hohe Packungsdichte des atomaren Aufbaus bedingt. So ist es nicht verwunderlich, dass, wie eingangs vereinfacht formuliert, steife und feste Materialien tendenziell eine hohe Dichte besitzen und umgekehrt leichte Materialien verhältnismäßig schlechte mechanische Eigenschaften haben (Abb. I). Im Wesentlichen lassen sich, wenn auch innerhalb weiter Grenzen, alle heute bekannten Werkstoffe diesen beiden Extremen, beziehungsweise entsprechenden Zwischenwerten entlang einer diagonalen Verbindung in der doppelt-logarithmischen Auftragung, zuordnen.

Auf der Suche nach leichten und dennoch festen Materialien wurden im vergangenen Jahrhundert große Fortschritte an klassischen Leichtbauwerkstoffen wie Aluminiumlegierungen und Faserverbundwerkstoffen erzielt.⁶ Durch gezielte Manipulation der Chemie (Legierung, Pulverzusammensetzung gesinterter Materialien) und der Mikrostruktur (Kontrolle von Gefüge und Defektverteilung durch thermische oder mechanische Behand-

lung) konnte die Festigkeit oftmals beträchtlich gesteigert und auch die Dichte, beispielsweise von Verbundwerkstoffen, durch geschickte Materialkombination relativ niedrig gehalten werden.⁵ Doch die systematische Ausschöpfung dieser klassischen Methoden in der Vergangenheit lässt heute nur noch wenig Raum für weitere Steigerungen.⁵

Die leichtesten existierenden Vollmaterialien besitzen eine Dichte im Bereich um 1 g/cm^3 , überhaupt niedrigere Werte zu erreichen, kann nur durch die Einbringung von Hohlräumen erzielt werden (Abb. Ib). Die Entwicklung solcher porösen oder sogenannten zellularen Materialien^{1,7}, wie technischen Schäumen, ermöglichte die Eroberung eines neuen, weitreichenden Feldes von Eigenschaftskombinationen. Das geringe Gewicht von Schaummaterialien kann jedoch aufgrund ihrer zufälligen räumlichen Struktur nur mit einer überproportionalen Verschlechterung von Steifigkeit und Festigkeit erkaufte werden.^{1,7} Zelluläre Materialien mit periodischen Topologien können hingegen deutlich bessere mechanische Eigenschaften, die linear mit ihrer Dichte skalieren, erzielen.^{5,8} Zweidimensionale Wabenstrukturen sowie dreidimensionale Fachwerke können beispielsweise durch eine Kombination von Schneiden⁹ bzw. Falten¹⁰ und Fügen von dünnen Platten hergestellt werden. Aufgrund von Fertigungsrandbedingungen sind jedoch die Gestaltungsfreiheit, sowie die minimale Größe der einzelnen Strukturelemente beschränkt.¹¹

Die Natur zeigt, anhand zellulärer Materialien wie Knochen¹² und Holz¹³, wie mittels gezielter hierarchischer Strukturierung von der Makro- bis zur Nanoskala, hohe Festigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte erreicht werden kann und das obwohl die verwendeten Basismaterialien selbst eigentlich keine guten mechanischen Eigenschaften besitzen.^{14,15} Die Kombination von belastungsoptimiertem Strukturdesign¹⁶⁻¹⁸ und der Nutzung stark verfestigend wirkender mechanischer Größeneffekte, die in der Nanometer-Skala auftreten, ermöglichen herausragende mechanische Eigen-

schaften.^{15,19,20} Man spricht von einem Größeneffekt, wenn sich das charakteristische Verhalten eines Systems mit gegebenen inneren Größenverhältnissen aufgrund seiner absoluten Größe verändert.²¹ Die menschliche Intuition ist durch die aus unserem Alltag bekannten Größenverhältnisse konditioniert. Je nach Längenskala dominieren jedoch oft unterschiedliche Phänomene die charakteristischen Eigenschaften eines Systems. Entsprechend weicht dessen Verhalten von unserer intuitiven Erwartung ab und ist im Extremfall nicht mehr durch dieselben Gesetzmäßigkeiten beschreibbar. Physikalische Gesetze sind demnach weniger als allgemeingültig, sondern eher als Modelle, welche in einem bestimmten Größenbereich die Wirklichkeit zufriedenstellend beschreiben, zu verstehen.

Die systematische Nutzung mechanischer Größeneffekte²²⁻²⁵, wie sie in kontrollierten nanomechanischen Experimenten beobachtbar sind, durch komplexe, hierarchische Gestaltung von räumlicher Struktur und Material, wie es die Natur vormacht, blieb der Technik bislang nur schwer zugänglich.

Der Entwicklungsschub additiver Fertigungsprozesse²⁶ in jüngerer Vergangenheit mit neuartigen 3D Druckverfahren²⁷⁻³⁰ mit Auflösungsvermögen bis in die Nanometer-Skala, erlaubt es heute, bisherige fertigungsbedingte Schranken der Strukturierung zu überwinden. Dies ermöglicht die Entwicklung einer neuen Klasse sogenannter mechanischer Metamaterialien. Deren Eigenschaften sind durch ihre räumliche Struktur sowie maßgebend durch die mikroskopische Skalierungsgröße dieser Strukturierung bestimmt. Eine solche Miniaturisierung zellulärer Architekturen erlaubt es mechanische Größeneffekte auszunutzen und eröffnet so die Möglichkeit die klassische Kopplung von Festigkeit und Dichte zu brechen.^{11,31}

1 Grundlagen

1.1 Zellulare Materialien

Zellulare Materialien sind räumliche Netzwerke aus Schalen oder Stäben. Man unterscheidet zweidimensionale Honigwabenstrukturen, sowie dreidimensionale offen- und geschlossenzellige Schäume (Abb. 1.1). Wabenstrukturen werden durch Verkleben einzelner Schichten, Strangpressen oder Guss, seltener durch Extrusion hergestellt. Schäume können durch das Einbringen von Gasblasen im flüssigen oder pulverförmigen Zustand gefertigt werden. Von Kunststoffen, über Metalle bis hin zu Keramiken und Gläsern ist beinahe jedes Material schäumbar.¹

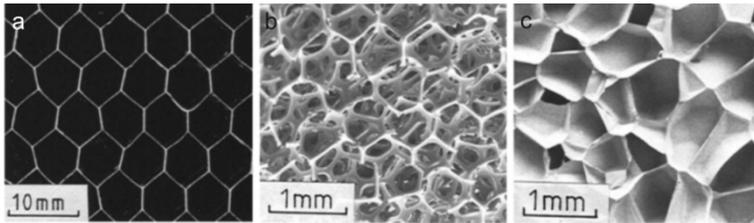


Abb. 1.1: Zellulare Materialien. (a) Honigwabe, (b) offenzelliger Schaum, (c) geschlossenzelliger Schaum.^{1(S. 19,21)}

Zellulare Materialien können, im Gegensatz zu anderen Werkstoffgruppen, nicht mehr allein als Material betrachtet, sondern müssen zusätzlich als räumliche Struktur verstanden werden. Aufgrund dieser besitzen sie eine besonders niedrige Dichte, die, genau wie ihr mechanisches oder thermisches Verhalten, in weiten Grenzen einstellbar ist. Ein Maß für den Grad der Porosität ist die relative Dichte, ρ^*/ρ_s , mit der Dichte des zellularen Materials, ρ^* , sowie des entsprechenden Vollmaterials, ρ_s .¹

Aufgrund ihrer zufälligen räumlichen Struktur ist das mechanische Verhalten von Schäumen von Biegung dominiert, was durch die damit verbundene inhomogene Spannungsverteilung aus Sicht der Gewichtseffizienz denkbar ungünstig ist (Abb. 1.2a).^{5,8} Bei reiner Zug oder Druckbelastung ist die Spannungsverteilung hingegen homogen (Abb. 1.2b). Unter Biegung besteht ein Spannungsmaximum in der Randfaser, wohingegen Material im Bereich der neutralen Faser kaum Last trägt.

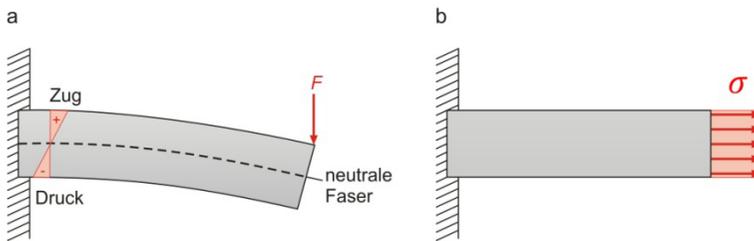


Abb. 1.2: Spannungsverlauf über den Querschnitt unter (a) Biegung und (b) Zug.

Offenzellige Schäume können als eine Anordnung kubischer Zellen modelliert werden, wobei benachbarte Zellen an ihren Kantenmitten verbunden sind (Abb. 1.3a). Unter elastischer Beanspruchung sind ihre mechanischen Eigenschaften durch Biegung der Zellbalcken bestimmt (Abb. 1.3b). Sinkt die relative Dichte nehmen Biegeanteile zu und die spezifischen Eigenschaften von Schäumen verschlechtern sich kontinuierlich. Ihre Festigkeit skaliert mit $(\rho^*/\rho_s)^{1.5}$, oder, in Abhängigkeit des Versagensmechanismus gar mit noch höheren Exponenten, ihre Steifigkeit mit $(\rho^*/\rho_s)^2$. Mit steigender relativer Dichte ($> 0,1$), bis hin zum Vollmaterial, gewinnen einfacher Zug und Druck an Signifikanz. Geschlossenzellige Schäume verhalten sich meist ähnlich, in der Mehrzahl sind die Zellwände sehr dünn und können, insbesondere unter Biegung, nur wenig Last tragen.^{8 1}

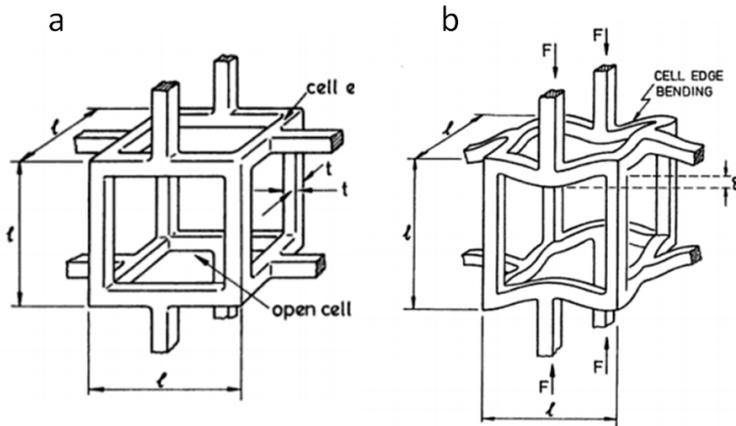


Abb. 1.3: Zellmodell zur Beschreibung des von Biegung dominierten mechanischen Verhaltens von Schäumen. (a) Lastfreier Zustand, (b) Verformung bei Belastung.^{1(S. 185)}

Unter Zug- und Druckbelastung variiert das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Schäumen, bedingt durch die jeweiligen charakteristischen Eigenschaften der räumlichen Struktur und des Basismaterials, sehr stark (Abb. 1.4). Nach eingangs linearem Verhalten sowohl unter Zug als auch Druck, folgt nach Überschreiten einer kritischen Spannung unter Druck ein schichtweiser Kollaps mit einem langegezogenen Plateau. In einer Kettenreaktion tritt hier, bei plastischem Material, die Bildung plastischer Gelenke an den Knotenpunkten der Zellen, beziehungsweise elastisch-plastisches Knicken der Druckstäbe ein. Bei sprödem Material kommt es zum Bruch durch Biegung oder elastisches Knicken, was etwas unetwiger als plastisches Versagen erfolgt und zu Sprüngen im Spannungs-Dehnungs-Verlauf führt. Sind alle Schichten versagt, verdichtet sich das Material unter fortgesetzter Belastung, wodurch die Spannung zunimmt. Unter Zug richten sich biegebelastete Zellstäbe bei plastischem Material durch plastische Gelenkbildung in Lastrichtung aus, was einen ähnlichen Effekt wie die Verdichtung unter Druck hat. Bei sprödem Material

entstehen an den schwächsten Stellen Risse und daraufhin spontanes Bruchversagen in einer Schicht.¹

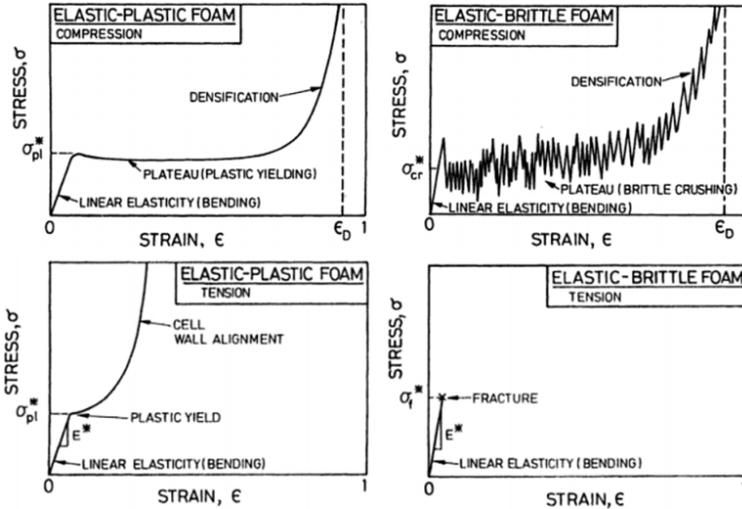


Abb. 1.4: Charakteristisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Schäumen unter Zug- und Druckbelastung für plastisch verformbares und sprödes Basismaterial.¹(S. 177, 182)

1.2 Architektur

Gezielte Gestaltung der Architektur zellularer Materialien ermöglicht, gegenüber stochastisch regelloser Topologie, stark verbesserte, individuell einstellbare mechanische Eigenschaften.¹¹ Die so zugängliche Vielfalt an Merkmalen reicht bis hin zu eigentlich antagonistischen Eigenschaftskombinationen wie hoher Steifigkeit bei gleichzeitig gutem Dämpfungsverhalten³² oder negativer Wärmedehnung und Querkontraktion³³. Man spricht hier von Metamaterialien. Die Eigenschaften dieser sind primär durch ihre räumliche Struktur und erst an zweiter Stelle durch die Eigenschaften ihres Basismaterials bestimmt.³⁴ Analog zu mechani-

schen, existieren auch optische^{35,36} und akustische³⁷ Metamaterialien.

Zellulare Topologien können in biege- und zugdominiert unterteilt werden. Im Gegensatz zu biegedominierten stochastischen Schäumen, skalieren Festigkeit und Steifigkeit einer Struktur mit zugdominierter Architektur linear mit der relativen Dichte.^{5,8} Bei einer relativen Dichte von 0,1 beispielsweise, ist die Festigkeit dreimal, die Steifigkeit zehnmal höher als die eines biegedominierten Schaumes.⁸

Ziel der Architektur im Hinblick auf zellulare Metamaterialien mit hoher spezifischer Festigkeit und Steifigkeit ist dementsprechend eine zugdominierte räumliche Struktur.^{5,8} Zur Gestaltfindung einer solchen Topologie existieren zwei verschiedene Ansätze auf die im Folgenden eingegangen wird.

1.2.1 Verspannte Fachwerke

Verspannte Fachwerke erzielen durch einen periodischen Aufbau aus dreieckförmigen Stabanordnungen, unabhängig von der Belastungssituation, zugdominiertes Verhalten.⁸ Es handelt sich dabei um einen systematischen Ansatz, der zwar in der Regel eine robuste Lösung liefert, die jedoch nicht unbedingt das Gewichtsoptimum darstellt.³⁸

Betrachtet man einen biegedominierten offenzelligen Schaum als gelenkig verbundenes Fachwerk, besteht dieser aus statisch unbestimmten, beispielsweise kubischen Einheitszellen. Eine solche Topologie erlaubt die Rotation der Streben um die Fachwerkknoten, man spricht von einem Mechanismus (Abb. 1.5a). Unter Belastung kann dieser keine Kraft aufnehmen und kollabiert. Durch das Einbringen einer diagonalen Verspannung wird das gezeigte Fachwerk statisch bestimmt (Abb. 1.5b). Die Streben können nicht mehr rotieren und stehen bei Belastung unter reiner

Zug- oder Druckspannung. Sind die Gelenke beider gezeigten Systeme starr und verhindern somit freie Rotation, werden die Streben des leeren Rechteckrahmens auf Biegung belastet, während im verspannten Rahmen weiterhin einachsiger Zug und Druck dominieren.⁸

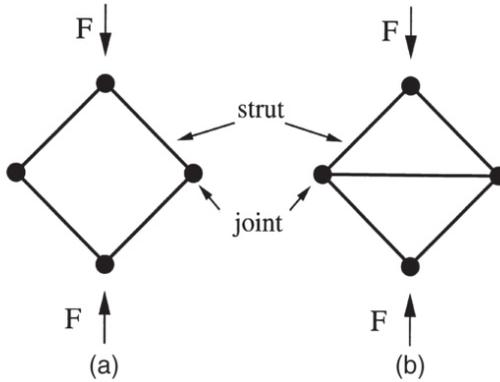


Abb. 1.5: (a) Statisch unbestimmter Mechanismus, (b) statisch bestimmte, zugdominierte Struktur.⁸

Die statische Bestimmtheit eines Systems ist eine Voraussetzung für zugdominiertes Verhalten, stellt jedoch keine hinreichende Bedingung dar. Sie ist nach Maxwell³⁹, für den Fall eines gelenkigen Fachwerks mit b Streben und j Knoten durch

$$2D: b \geq 2j - 3 \tag{1.1}$$

$$3D: b \geq 3j - 6 \tag{1.2}$$

gegeben. Das in (Abb. 1.6a) gezeigte Fachwerk ist statisch bestimmt, aufgrund des geringen Grades der Verspannung ist es

jedoch nur minimal zugdominiert. Je höher der Anteil verspannter Zellen umso mehr dominieren Zug und Druck in der Gesamtstruktur (Abb. 1.6b). Sind alle Zellen versteift (Abb. 1.6c) wird zugdominiertes Verhalten maximiert. Sind also die Einheitszellen einer Struktur zugdominiert, so gilt dies auch für die Gesamtstruktur, umgekehrt ist dies nicht zwangsläufig der Fall.⁸

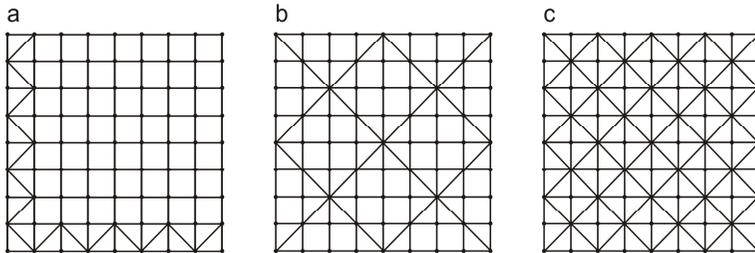


Abb. 1.6: (a) Statisch bestimmtes minimal verspanntes Fachwerk mit hohem Biegeanteil, (b) statisch überbestimmtes, teilverspanntes Fachwerk mit geringem Biegeanteil (c) vollständig verspanntes Fachwerk mit maximaler Zugdominanz.^{nach 8}

Nur vollständig aus Dreiecken aufgebaute Polyeder sind starr. In der Ebene ist das Dreieck das einzig starre Polygon. Statisch bestimmte dreidimensionale polyedrische Zellen sind Tetraeder, Oktaeder oder Ikosaeder (Abb. 1.7). In allen drei Fällen sind sämtliche Flächen der Zellen dreiecksförmig. Durch die periodische Anordnung von Einheitszellen, deren Flächen lediglich aus Dreiecken zusammengesetzt sind, kann zugdominiertes Verhalten einer Architektur maximiert werden.⁸ Doch auch innerhalb des Spektrums solcher zugdominierter Topologien existieren Qualitätsunterschiede. So besitzen zwar alle ein über der relativen Dichte lineares Skalierungsverhalten von Festigkeit und Steifigkeit, abhängig von der jeweiligen Belastungssituation können aber große relative Unterschiede auftreten. Verspannte Fachwerke stellen hierbei ohne Vorgabe von konkreten Lastbedingungen eine

gute Lösung dar, sind jedoch nicht für eine bestimmte Situation optimiert.

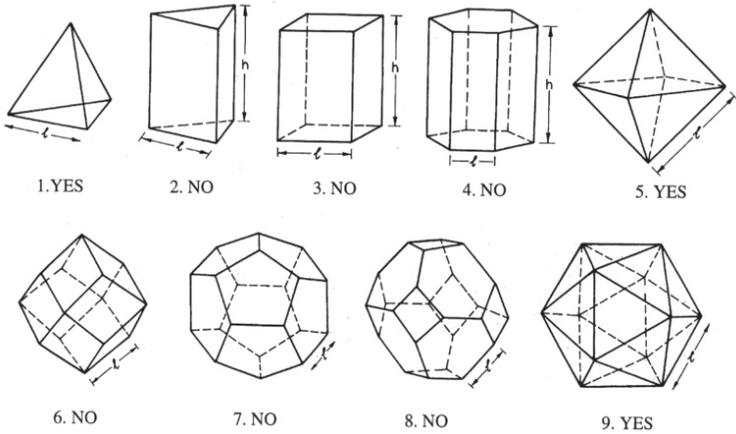


Abb. 1.7: Statisch bestimmte (Tetraeder (1), Oktaeder (5) und Ikosaeder (9)) und statisch unbestimmte Zelltopologien.^{1(S. 27)}

1.2.2 Topologieoptimierung

Die Topologieoptimierung^{38(S. 160-190),40(S. 669-757)-43} liefert, im Gegensatz zu verspannten Fachwerken, für eine bestimmte Belastungssituation zugdominierte, gewichtsminimale Strukturen. Unter abweichenden Bedingungen können diese jedoch biegedominiert sein und im Extremfall nur einen Bruchteil ihrer zugeordneten Belastbarkeit erreichen.

Die Topologie biologischer zellulärer Materialien^{15,16}, wie Holz¹³ und Knochen^{12,17,18}, ermöglicht bemerkenswerte spezifische mechanische Eigenschaften. Trabekuläre Knochen sind aus Stab- oder Schalenfachwerken aufgebaut, deren Architektur adaptiv zur vorliegenden Belastungssituation gewachsen ist (Abb. 1.8).^{17,18} Materialstärke und Orientierung einzelner Elemente sind durch

Betrag und Orientierung der anliegenden Last bestimmt. So ergibt sich eine optimierte Topologie, wobei jedes Strukturelement entsprechend dem orthogonalen Netzwerk wirkender Zug- und Druck- Hauptspannungstrajektorien ausgerichtet ist.

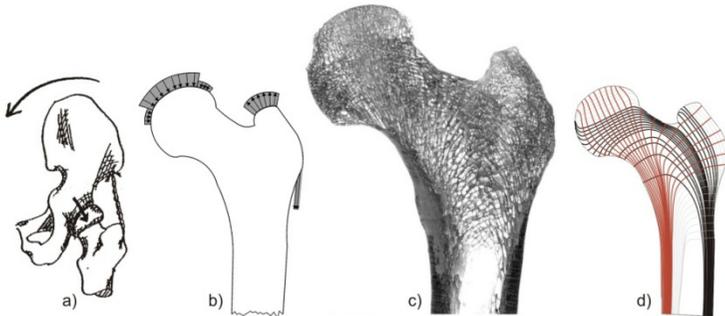


Abb. 1.8: Architektur eines menschlichen Oberschenkelknochens. (a) Belastungssituation und (b) angreifende Kräfte. (c) Längsschnitt der die trabekuläre Architektur im Inneren zeigt. (d) Wirkende Zug- (schwarz) und Druckhauptschspannungstrajektorien (rot).^{44(S. 14)}

Ein klassischer Ansatz der Topologieoptimierung, nach Michell⁴⁵, ist es Fachwerkstrukturen entlang von Hauptschspannungspfaden anzunähern. Der allgemeine Spannungszustand eines beliebig ausgerichteten finiten Elementes innerhalb eines belasteten Volumens kann mit Normal- und Schubspannungen beschrieben werden (Abb. 1.9a). Im Hauptschspannungssystem heben sich Schubspannungen gegenseitig auf (Abb. 1.9b), Zug und Druck sind entsprechend der Hauptnormalschspannungsrichtungen senkrecht zueinander orientiert.

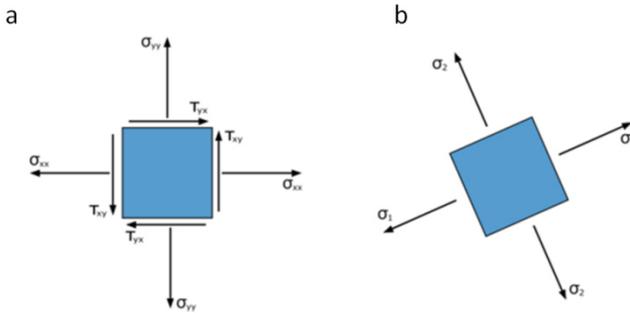


Abb. 1.9: (a) Allgemeiner ebener Spannungszustand. (b) Schubspannungsfreies Hauptspannungssystem.

Abb. 1.10 zeigt zwei Topologieentwürfe nach Michell. Ein Stabwerk entlang der, bei den gegebenen Belastungen innerhalb eines unendlich ausgedehnten Vollmaterialvolumens vorliegenden kontinuierlichen Netze (gestrichelte Linien) orthogonaler Zug- und Druckhauptspannungsrichtungen, stellt ein Gewichtsminimum dar. Ein reales Fachwerk kann durch diskontinuierliche Annäherung mit geraden Stäben entlang ausgewählter Lastpfade (durchgezogene Linien) erzeugt werden. Obgleich eine solche Struktur nicht aus Dreiecken aufgebaut sein muss, ist sie für diese Belastung zugdominiert,^{38(S. 175f)} jede Strebe verläuft entlang der lokal vorliegenden Hauptnormalenrichtung und erfährt keine Belastung durch Biegemomente.^{17(S. 161)}

Heute existiert eine Vielzahl, in der Regel rechnerbasierter Verfahren zur Topologieoptimierung, wobei nach verschiedensten Algorithmen iterativ Material aus einem vorgegebenen Bauraumvolumen entfernt bzw. Stäbe eines eingangs dichten Stabnetzwerkes sukzessive eliminiert werden.^{40(S. 669-757)-43,46,47}

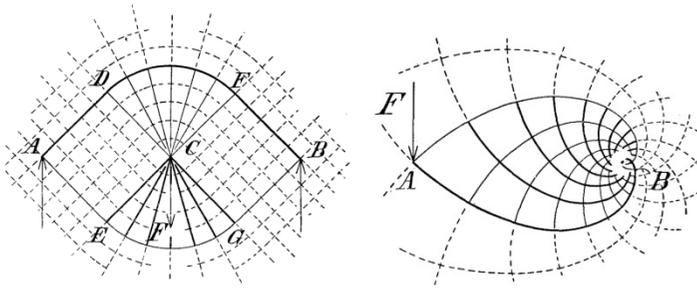


Abb. 1.10: Topologieentwürfe entlang von Zug- und Druck- Hauptspannungstrajektorien innerhalb eines belasteten Vollmaterialvolumens.⁴⁵

Neben der angesprochenen Spezialisierung durch die Topologieoptimierung auf einen bestimmten Lastfall, ist, besonders bei der Suche nach periodischen Strukturen, die Wahl der Randbedingungen problematisch. Ohne die Einschränkung dieser liefert die Topologieoptimierung sehr komplexe, in der Praxis oft nicht nutzbare Strukturen.⁴⁸ Für die Gestaltfindung zellulärer Architekturen, ist eine gewisse Feingliedrigkeit, die eine periodische Anordnung von Einheitszellgeometrien erlaubt, Grundvoraussetzung. Zwar sind hierbei die grundsätzlichen Belastungsverhältnisse einer Einheitszelle des Gesamtsystems bekannt, die exakte Anzahl und Positionen möglicher Lasteinleitungspunkte und Lagerpositionen, an den Bauraumgrenzen beispielsweise, sind aber nicht gegeben. Um eine sinnvolle Periodizität zu erzwingen müssen diese beschränkt werden, wodurch der Lösungsraum jedoch stark vorherbestimmt werden kann.

1.3 Mechanische Größeneffekte

Größeneffekte sind in allen Disziplinen der Physik zu finden und auf das ungleiche Skalierungsverhalten verschiedener physikalischer Größen zurückzuführen.²¹ Verändert man die Abmessungen eines Körpers linear, skaliert dessen Oberfläche entsprechend

quadratisch, das Volumen und die Masse in dritter Potenz (Abb. 1.11). So bestimmen im mikroskopischen Bereich Oberflächeneffekte, die im makroskopischen wenig relevant sind, viele Eigenschaften.

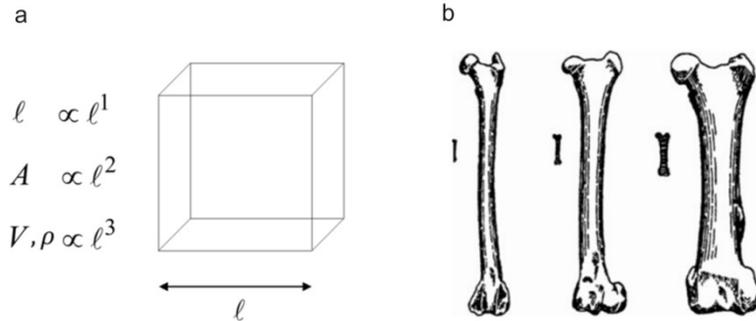


Abb. 1.11: (a) Skalierungsverhalten geometrischer und abgeleiteter Größen (b) Knochen in unterschiedlich massiver Ausführung entsprechend ihrer Größe. Die tatsächlichen Größenverhältnisse, der hier auf die selbe Größe skalierten Knochen sind in klein dargestellt.^{nach 21(s. 66)}

Kleine Objekte sind steifer als große, da sich mit der Masse die Belastung durch Eigengewicht und damit die Verformung exponentiell erhöht, genauso steigt die zusätzlich zum Eigengewicht ertragbare Last.²¹ Entsprechend erfordern große Konstruktionen im Verhältnis eine deutlich massivere Ausführung. Die Festigkeit unterliegt, über diese einfache geometrische Größenabhängigkeit hinaus, weiteren mechanischen Größeneffekten²²⁻²⁵, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

1.3.1 Theoretische Festigkeit

Die theoretische Bruchfestigkeit, σ_{th} , liegt in der Größenordnung von $E/10$.^{3(S. 409),25} Unter der Annahme eines idealen Kristalls tritt Versagen bei Zugbelastung durch das gleichzeitige Trennen aller Bindungen zweier Atomlagen ein (Abb. 1.12).^{3(S. 406-408),49(S. 53-55)}

Die hierfür nötige Spannung ist direkt von der Bindungsstärke zwischen den einzelnen Atomen abhängig. In Ruhelage ist das Material spannungsfrei und der Abstand zwischen den Atomen ist a_0 , bedingt durch das Gleichgewicht zwischen Anziehung und Abstoßung. Unter Zugspannung entfernen sich die Atomebenen zunächst elastisch und kehren bei Entlastung aufgrund der Anziehungskräfte in die Ruhelage zurück. Wird σ_{th} überschritten, können die Bindungen nicht mehr zurück federn und es kommt zum Bruch. Unter Annahme eines sinusförmigen Spannungsverlaufes in Abhängigkeit des Atomabstandes, a , und der Gültigkeit des Hookschen Gesetzes um a_0 , lässt sich die hierfür nötige Maximalspannung σ_{th} abschätzen. Die für den Bruch nötige Verformungsarbeit entspricht dem Integral des Spannungsverlaufes, also der Fläche unterhalb der Kurve. Vorausgesetzt, diese kann nicht kleiner sein als die durch den Bruch freiwerdende Oberflächenenergie, ergibt sich $\sigma_{th} \cong E/\pi$. Aufgrund der zahlreichen Annahmen, wobei vor allem die Abschätzung der Oberflächenenergie ein verhältnismäßig großes Fehlerpotential birgt,³ kann E/π als obere Grenze verstanden werden. Die theoretische Scherfestigkeit beschreibt die plastische Festigkeitsgrenze, sie lässt sich entsprechend beschreiben und kann mit $E/30$ abgeschätzt werden. Die Bestimmung der theoretischen Bruchfestigkeit auf einen konkreten Wert ist wenig zweckmäßig, vielmehr bewegt sich der als realistisch einzuschätzende Rahmen, mit der im Allgemeinen angewandten Abschätzung von $E/10$ in den großzügigen Grenzen von $E/30$ und E/π . Da reale Festkörper von einer Vielzahl an Imperfektionen, von Gitterbaufehlern und Versetzungen auf atomarer Ebene bis hin zu makroskopischen Poren und Rissen durchsetzt sind, wird Versagen tatsächlich lokal initiiert und tritt in der Regel schon bei beträchtlich niedrigerer Spannung ein.^{3,4}

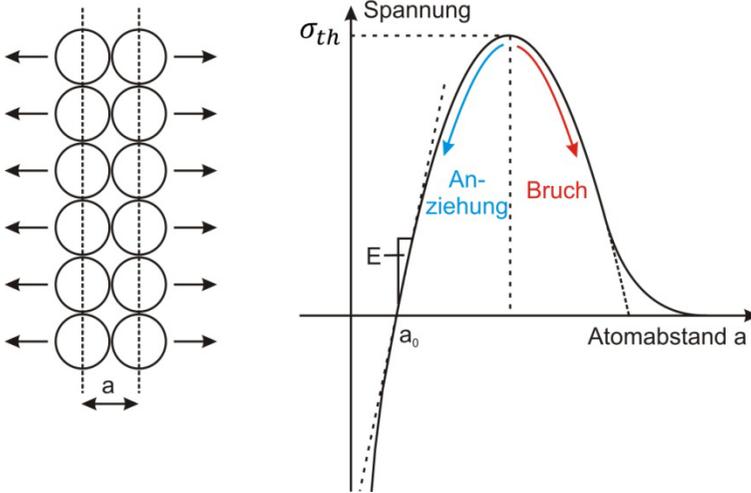


Abb. 1.12: Theoretische Trennfestigkeit zweier Atomlagen, schematischer Zusammenhang von Atomabstand und Spannung.^{nach 3(S. 406)}

1.3.2 Bruchfestigkeit

Die Bruchfestigkeit, σ_f , spröder Materialien, wie Keramiken kann nach Griffith⁵⁰ durch

$$\sigma_f = Y \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a_i}}$$

1.3

mit dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor, K_{IC} , welcher den Widerstand eines Materials gegen instabile Rissausbreitung angibt, einer gegebenen Risslänge bzw. Defektgröße, a_i , und der dimensionslosen Konstante erster Ordnung, Y , welche von der Geometrie und den Belastungsverhältnissen abhängt, beschrieben werden.^{3,49,51}

Im Gegensatz zu Metallen erlaubt der atomare Aufbau von Keramiken bei gemäßigten Temperaturen keine plastische Verformung (Abb. 1.13). Aufgrund der räumlich festen, abwechselnden Anordnung von positiver und negativer Ladung wird das Abgleiten der Atomlagen aufeinander durch die Abstoßung gleicher Ladungen behindert. In metallischen Verbindungen sind positiv geladene Metallionen durch elektrostatische Anziehung mit frei beweglichen Elektronen („Elektronenwolke“) in Gitterstrukturen angeordnet. Dies ermöglicht plastische Verformung durch das Abgleiten der Atomlagen mittels Versetzungsbewegung.³

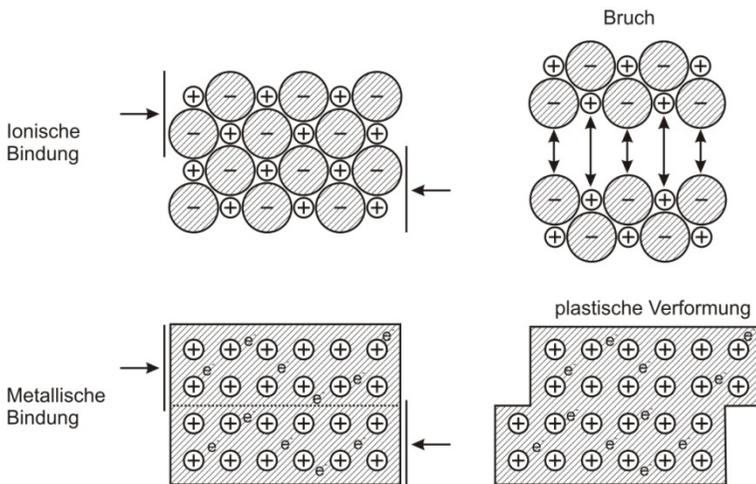


Abb. 1.13: Sprödes Verhalten ionischer Gitter und Duktilität metallischer Materialien sind bedingt durch den jeweiligen atomaren Aufbau.

An Imperfektionen, wie Rissen und Poren, treten bei Belastung Spannungsspitzen auf. In duktilen Materialien wie Metallen können diese durch lokale plastische Verformung abgebaut werden. In spröden Werkstoffen ist dies nicht möglich und es tritt frühzeitiges Versagen ein. Durch die statistische Verteilung der Größe und Orientierung von Materialdefekten unterliegt die Festigkeit gemäß Gl. 1.3 einer großen Streuung. Ein solches Versagen am

„schwächsten Glied“ des Werkstoffs, kann durch die Weibull Statistik beschrieben werden.⁵¹ Ein Maß für die Streuung der Festigkeit ist hierbei der Weibull Modul, m , wobei $m \rightarrow \infty$ eine perfekte deterministische Festigkeit und $m \rightarrow 0$ mögliches Versagen bei jeder angelegten Spannung bedeutet. Während m für duktile Materialien wie Stahl im Bereich von 100 liegt, erreichen die meisten technischen Keramiken lediglich Werte um 5 bis 10. Durch diese Rissanfälligkeit reagieren Keramiken zudem sehr unterschiedlich auf Zug- und Druckbelastungen. Werden unter Zug meist nur wenige hundert MPa erreicht, ist die Druckfestigkeit um das zehnfache höher.³

Knochen¹² und andere keramikartige hierarchisch strukturierte biologische Materialien wie Perlmutter²⁰ oder Zahnschmelz⁵² erreichen, trotz eigentlich wenig belastbarem Basismaterial, beachtliche Festigkeiten.^{14,15,19} Auf der niedrigsten Hierarchieebene bestehen diese natürlichen Materialien aus nur wenigen Nanometer dünnen, gerichtet angeordneten plattenartigen Grundbausteinen, welche durch eine duktile organische Matrix miteinander verklebt sind (Abb. 1.14). Durch diese „Ziegel und Mörtel“-Struktur werden zwei Effekte ausgenutzt.^{15,19,53} (I) Durch die Unterbrechung der lasttragenden Platten durch die weiche Matrix wird der Verlauf von Rissen umgelenkt und so deren Ausbreitung erschwert, wodurch die Bruchzähigkeit deutlich gesteigert werden kann. (II) Aufgrund ihrer geringen Abmessungen beträgt die Festigkeit der einzelnen Plattenbausteine ein Vielfaches der von vergleichbaren makroskopischen Platten ertragbaren Spannungen.

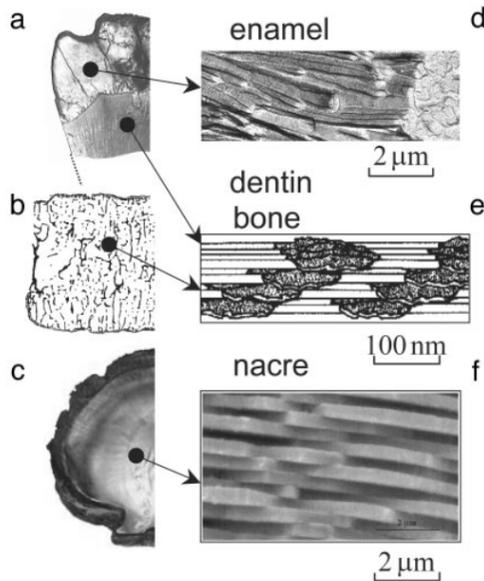


Abb. 1.14: Während der geordnete Komposit-Aufbau von (a) Zähnen, (b) Knochen und (c) Muscheln hohe Zähigkeit durch Spannungsumverteilung und Rissstopp-Mechanismen ermöglicht, werden durch Nanometer kleine Abmessungen der mineralischen Grundbausteine festigkeitssteigernde Größeneffekte ausgenutzt. (d) Zahnschmelz besteht aus 15-20 nm dicken etwa 1 μm langen nadelartigen, (e) Dentin und Knochen aus 2-4 nm dünnen und Perlmutt aus 200-500 nm starken plattenartigen Kristallen.¹⁹

Ein Defekt kann nie größer sein als ein Körper, in welchem er sich befindet. Für einen beliebiges Objekt mit den Abmessungen, l_i , gilt daher der Zusammenhang $a_i \propto l_i$ mit der Risslänge bzw. Defektgröße. Für eine Platte mit gegebener lateraler Abmessung, ist deren Dicke, t , die einzig veränderliche Abmessungsvariable. Mit der Annahme $a_i \propto t$ und Gl. 1.3 steigt somit die Bruchfestigkeit einer Schalenstruktur mit sinkender Dicke gemäß

$$\sigma_f \propto \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi t}}$$

1.4

an (Abb. 1.15). Nach Gl. 1.4 erreicht die Bruchfestigkeit bei einer gewissen kritischen Dicke, t^* , mit $\sigma_f \rightarrow \sigma_{th}$ gegeben durch

$$t^* \propto \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{th}} \right)^2$$

1.5

das theoretische Maximum σ_{th} . Jedoch ist die höchst mögliche Kerbspannung an einer Rissspitze σ_{th} , demnach müssten fehlerbehaftete Materialien eigentlich bei angelegten Spannungen unterhalb von σ_{th} versagen. Für kleinere Dicken als t^* muss folglich das Material als defekt-insensitiv betrachtet werden, was den Gültigkeitsverlust der klassischen Bruchmechanik impliziert.¹⁹

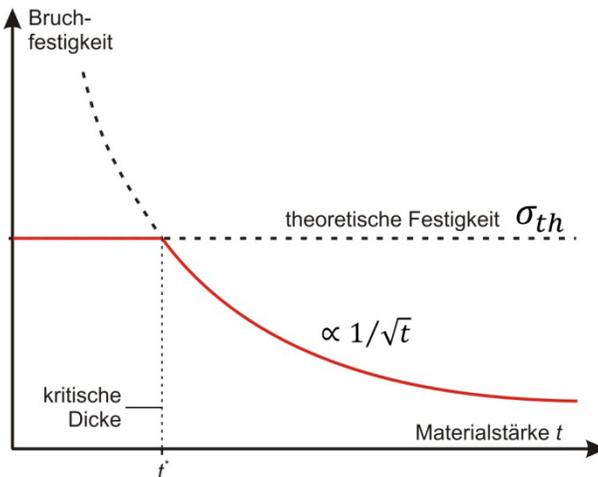


Abb. 1.15: Größeneffekt in der Bruchfestigkeit. Die Festigkeit steigt mit sinkender Materialstärke an und erreicht schließlich, im Nanometerbereich unterhalb einer kritischen Dicke, das theoretische Maximum.

Die kritische Dicke mineralischer biologischer Materialien wurde auf die Größenordnung um 30 nm abgeschätzt, was näherungsweise der tatsächlichen Materialstärke der Grundbausteine von Knochen oder Zahnschmelz entspricht.¹⁹

1.3.3 Plastizität

Plastizität in Metallen erfolgt mittels Versetzungsbewegung. Durch Korn- und Phasengrenzen oder bei hoher Versetzungsdichte durch Interaktion der Versetzungen untereinander, kann deren Bewegung gehemmt werden.^{3,4,24} Geometrische Einflüsse wie die Korngröße skalieren in kleinen Dimensionen ebenfalls mit den charakteristischen Abmessungen, l_i , eines Körpers und es ergibt sich in vielen Fällen der Zusammenhang

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{l_i}}$$

1.6

mit der Fließspannung σ_y , der makroskopischen Festigkeit, σ_0 , und dem Parameter, k .^{3,23} Insbesondere in Bereichen unterhalb der Größenordnung von 100 nm liegt jedoch oftmals ein schwächeres oder gar inverses Skalierungsverhalten vor.^{24,54,55} Der einfache Zusammenhang: Kleinere Abmessungen, kleinere Defekte, analog zur Bruchfestigkeit, wo die Versetzungsbewegung keine Rolle spielt, greift hier zu kurz. Viele mikrostrukturelle Einflüsse auf die Keimbildung und das Verhalten von Versetzungen sind nicht direkt von den äußeren Abmessungen abhängig.²³ Dennoch besteht, wenn auch nur eingeschränkt, nach Gl. 1.6 eine gewisse Analogie zur Bruchfestigkeit. So erzielen nahezu defektfreie Kupfer-Nanodrähte Spannungen im Bereich der theoretischen Scherfestigkeit, während aber Dünnschichten mit vergleichbaren

Abmessungen, jedoch hoher Defektdichte, deutlich geringere Werte erreichen.²³

1.4 Mikroarchitektur

Knochen scheinen ein ideales Vorbild für hochfeste und zugleich leichte zelluläre Materialien zu sein, sowohl was optimales Strukturdesign als auch die Fähigkeit mechanische Größeneffekte auszunutzen angeht. Dank der zunehmenden Kommerzialisierung additiver Verfahren ist die Herstellung künstlicher Materialien nach diesen Prinzipien greifbarer denn je. Prozesse mit nahezu völliger Formfreiheit und beachtlicher Detailgenauigkeit, wie selektives Lasersintern oder Elektronenstrahlschmelzen, ermöglichen optimale metallische oder keramische Architekturen.²⁶ Stereolithographie-Verfahren erlauben die Herstellung polymerischer Strukturen.²⁶ Mit den genannten Prozessen werden Auflösungsvermögen bis zu 100 µm erzielt,¹¹ doch das Abbilden komplexer biologischer Hierarchien, wobei nanoskalige Bausteine gezielt gestaltet und belastungsgerecht ausgerichtet sind, bleibt unerreichbar und somit auch die Nutzung mechanischer Größeneffekte auf diesem Wege.

Durch Mikroarchitektur, also der extremen Miniaturisierung optimaler Architekturen, ist es möglich Größeneffekte wirksam zu machen, auch ohne eine hierarchische Strukturierung, von der Komplexität biologischer Systeme.^{11,31} Um bei der Verwendung technischer Keramiken als Basiswerkstoff maximale größenbedingte Festigkeitssteigerungen zu erzielen,²⁵ müssen die Materialstärken der einzelnen Strukturelemente solcher mechanischer Metamaterialien in der Größenordnung von 10 nm liegen. In dieser Arbeit sei ein mechanisches Metamaterial so definiert, dass dessen Eigenschaften nicht nur durch seine Architektur, sondern auch maßgebend durch deren Skalierungsgröße bedingt sind.

Die Entwicklung hochauflösender Lithographie Verfahren ermöglichte in jüngerer Vergangenheit die Fertigung dreidimensionaler mikroskaliger Polymer-Architekturen. In Kombination mit Beschichtungsverfahren wie Atomlagen-Abscheidung⁵⁶ (Atomic Layer Deposition, ALD), chemischem Plattieren⁵⁷, galvanischer Abformung oder Sintern sind Mikroarchitekturen auf Basis metallischer^{58,59} und keramischer^{34,60} Materialien oder Kompositen⁶¹ herstellbar.

Self-propagating Photopolymer Waveguide Prototyping²⁷, ist ein Prozess mit hohem Durchsatz (> 5 mm Strukturhöhe, < 1 min). Hierbei wird ein flüssiges Photomonomer durch eine Maske mit ultraviolettem (UV) Licht belichtet, wodurch eine periodische Polymer Fachwerkstruktur entsteht. Es ist jedoch nur ein begrenztes Spektrum biegedominierter Topologien herstellbar. Das Auflösungsvermögen liegt im Bereich von 100 μm .⁵⁸ Durch chemisches Plattieren und anschließendes Entfernen der Polymerkernstruktur durch Ätzverfahren wurden beispielsweise Nickel-Hohlstrukturen extrem niedriger Dichte, mit Wandstärken von minimal 100 nm gefertigt.⁵⁸

Projection Micro-Stereolithography²⁸ ist ein Verfahren, das durch digitale Masken einen schichtweisen Aufbau beliebiger polymerischer Geometrien aus monomerischem Photoresist ermöglicht. Bei einer Auflösung bis zu 10 μm sind Millimeter große Volumen in Minuten herstellbar. Einbringen von Partikeln in den Photolack und Sintern nach der Lithographie ermöglicht die Herstellung von massiven keramischen Strukturen.³⁴ Wie beschrieben können metallische oder, mittels ALD, hohle keramische Fachwerke gefertigt werden.³⁴ Um jedoch Strukturinstabilität bei Wandstärken von lediglich 40-200 nm zu verhindern und dadurch Größeneffekte nutzen zu können, wären kleinere Verhältnisse von Stablänge und Durchmesser zu Wandstärke, also eine noch höhere Auflösung nötig. So dominieren größenunab-

hängige Effekte der Strukturinstabilität die Belastbarkeit der Architekturen, nicht aber die Materialfestigkeit selbst.³⁴

Verfahren auf Basis der Zwei-Photonen-Polymerisation wie 3D direktes Laserschreiben^{29,30} (3D Direct Laser-Writing, 3D-DLW) erlauben höchste Auflösung, unterhalb von 1 μm . In Kombination mit galvanischer Abformung wurden massive metallische Strukturen^{36,59} gezeigt, sowie mittels der genannten Beschichtungsverfahren ebenfalls keramische⁶⁰ Hohlstrukturen sowie Komposit⁶¹ gefertigt. Bei minimaler Detailgröße liegt das mit 3D-DLW in wirtschaftlicher Zeit herstellbare Materialvolumen jedoch im Bereich von nur etwa 1 mm^3 .

Die grundsätzliche Gegenläufigkeit von Produktionsgeschwindigkeit und Auflösungsvermögen bzw. Designfreiheit wird hier deutlich. Insbesondere 3D-DLW ist heute von einer großskaligen industriellen Anwendung noch weit entfernt. Für die Untersuchung nanomechanischer Effekte sowie deren Nutzbarkeit in mechanischen Metamaterialien, mit gezielt gestalteter mikroskopischer Architektur, ist es von den genannten Verfahren aber am besten geeignet.

1.4.1 3D Direct Laser-Writing

Beim 3D direkten Laserschreiben wird ein gepulster Laserstrahl durch ein Lichtmikroskop auf ein Substrat mit photosensitivem monomerischem Lack fokussiert, welcher im Fokuspunkt des Laserstrahles polymerisiert.^{30,62(S 25-28)} Abb. 1.16 zeigt die schematische Darstellung des kommerziellen Systems Photonic Professional (Nanoscribe GmbH), der Begriff 3D-DLW wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich bezugnehmend auf dieses System verwendet. Das Substrat ist hier auf einer Piezoaktor-Bühne (P-563.3CD; Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG) befestigt, die eine Positionierung mit 10-50 nm Genauigkeit erlaubt.⁶³ Durch Bewegung relativ zum Fokuspunkt können

dreidimensionale Geometrien aus polymerisiertem Lack geschrieben werden. Im anschließenden Entwicklerbad im Lösungsmittel Propylenglycolmonomethyletheracetat (PGMEA) wird der restliche monomerische Resist aufgelöst und die geschriebene polymerische Struktur verbleibt auf dem Substrat. Anders als bei solchen Negativlacken, werden bei der Verwendung von Positivlacken^{36,59} die belichteten Bereiche aufgelöst und es entsteht eine invertierte Geometrie.^{36,59}

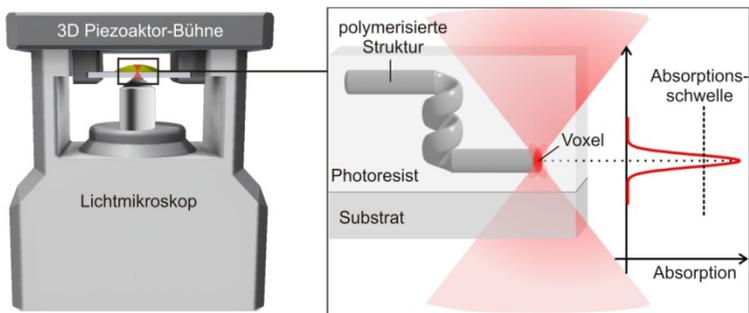


Abb. 1.16: Funktionsprinzip 3D Direct Laser-Writing (3D-DLW).⁶⁴

3D-DLW basiert auf dem Prinzip der Zwei-Photonen-Absorption⁶⁵. Zur normalen Ein-Photonen-Polymerisation der Moleküle des Photoresists wäre ein bestimmter Energieeintrag, entsprechend einer gewissen Lichtwellenlänge, nötig. Die hier verwendete Wellenlänge von 780 nm⁶⁶ ist jedoch genau doppelt so hoch wie diese und der Lack ist für das Laserlicht transparent. Bei ausreichender Lichtintensität kommt es durch simultane Absorption zweier Photonen mit jeweils nur 50% der nötigen Energiemenge, also dieser doppelten Wellenlänge, zur Zwei-Photonen-Polymerisation. Aufgrund der zeitgleichen Wechselwirkung zweier Photonen ist die Absorptionsrate vom Quadrat der Lichtintensität abhängig, während bei Ein-Photonen-Absorption ein linearer Zusammenhang besteht.⁶⁵ Entsprechend schnell sinkt die Photonendichte, mit zunehmendem Abstand vom Maximum unter die Absorptionsschwelle (Abb. 1.16). So findet Polymerisa-

tion lediglich im Volumen des Fokuspunktes, in Analogie zum zweidimensionalen Pixel, Voxel genannt, statt.^{30,62(S 25-28)} Davor und dahinter kann das Licht den Lack passieren ohne eine Reaktion hervorzurufen.

Abhängig von der genauen Anordnung von Objektiv, Substrat und Photoresist werden verschiedene Schreibkonfigurationen unterschieden (Abb. 1.17).^{33,64} Bei konventioneller Anordnung ist der Resist auf der Oberseite eines dünnen Glassubstrates; zwischen Linse und Substrat befindet sich ein Immersionsölfilm. Die Brechungsindizes von Öl, Substrat und Resist sind zwar aufeinander angepasst, stimmen jedoch nicht exakt überein. So kommt es aufgrund von Aberration mit wachsender Strukturhöhe zunehmend zu Auflösungs- und Leistungsverlust, was die ohne großen Qualitätsverlust herstellbare Strukturhöhe auf etwa 40 µm beschränkt.⁶⁴ Bei der Dip-in Laserlithographie (DiLL) ist der Resist an der Unterseite des Substrates angebracht und in direktem Kontakt mit der Objektivlinse, wodurch die beschriebene Problematik umgangen und somit eine höhere Auflösung ermöglicht wird. Begrenzungen der herstellbaren Strukturhöhe, aufgrund des Arbeitsabstandes des Objektives, fallen ebenfalls weg. Die Auswahl des Substrates ist unproblematisch, da die Belichtung nicht durch das Substrat hindurch erfolgt. Jedoch können nur flüssige Lacke verarbeitet werden.

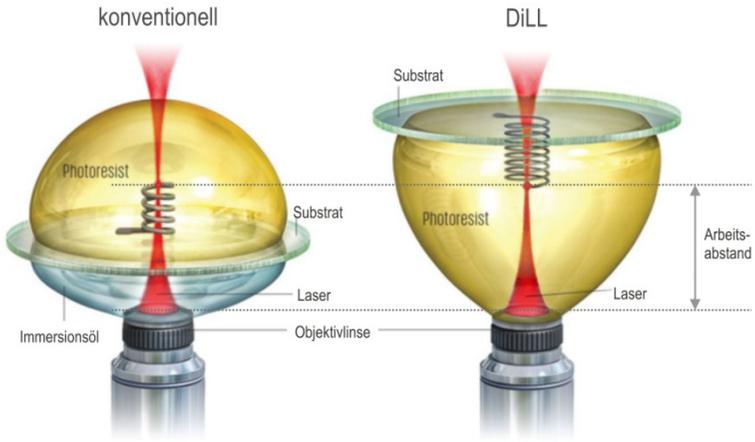


Abb. 1.17: Konventionelle Schreibkonfigurationen des 3D-DLW und Dip-in Laserlithographie (DiLL) im Vergleich.^{nach 67}

Die Auflösung des 3D-DLW ist durch die Abmessungen des rotationsellipsoiden Voxels charakterisiert. Je nach Brechungsindex des verwendeten Resist verändern sich sowohl die erreichbare laterale Breite sowie das Aspektverhältnis (Höhe/Breite). Der für die DiLL-Konfiguration entwickelte Negativ-Photoresist IP-Dip (Nanoscribe GmbH) mit einem Brechungsindex von 1,52⁶⁸ erreicht ein theoretisches Aspektverhältnis von 3,15⁶⁴. Seine laterale Auflösung wird mit ≤ 200 nm und typischerweise 150 nm, die vertikale Auflösung mit ≤ 1000 nm und typischerweise 800 nm angegeben.⁶⁶ Andere häufig verwendete Resiste sind die Negativ-Lacke SU-8^{30,69} und Ormocere⁷⁰ sowie positive AZ-Lacke^{36,59}, die jedoch in der Regel geringere Auflösungen bzw. größere Aspektverhältnisse erzielen.

1.5 Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es hochfeste und zugleich leichte mechanische Metamaterialien mit Mikroarchitektur zu entwerfen, herzu-

stellen und mechanisch zu charakterisieren. Zunächst sollen geeignete Topologien erzeugt werden. Auf Basis des 3D-DLW soll eine Fertigungsroute aufgebaut werden, wobei mittels geeigneter Verfahren durch Beschichtung oder Abformung der Polymerstrukturen mit keramischen oder metallischen Materialien von Größeneffekten in der Festigkeit profitiert werden soll. Der Einfluss dieser Effekte sowie ihre Nutzbarkeit durch die entwickelten Architekturen sollen experimentell sowie durch Finite-Elemente-Simulation des Strukturverhaltens charakterisiert werden.

2 Prozesse & Methoden

2.1 Strukturdesign

Neben dem systematischen Ansatz der Fachwerkverspannung wurde zur Gestaltfindung geeigneter Architekturen die rechnerbasierte Soft Kill Option^{41,42} (SKO) sowie die grafische Kraftkegelmethode^{47,71} angewandt.

Die SKO Methode erzeugt Strukturen nach einem Prinzip ähnlich dem beschriebenen lastadaptiven Wachstum trabekulären Knochens. Entsprechend einer Spannungsanalyse wird hier der Elastizitätsmodul in unterbelasteten Bereichen reduziert und an stark belasteten Stellen gegebenenfalls erhöht. Die inhomogene Verteilung des Elastizitätsmoduls führt iterativ zur Ausbildung von Strukturen in Bereichen mit hoher Spannung. Die hierfür nötige Referenzspannung dient dazu, hohe und niedrige Spannung voneinander abzugrenzen und wird mit jeder Iteration durch den Anwender sukzessive erhöht. Es kann eine gewisse Lösungsvielfalt generiert werden, deren Qualität auch von der Entwicklung der Referenzspannung über die Iterationen abhängig ist.^{41,42}

Ein Ansatz zur rein grafischen Gestaltfindung ist die Kraftkegelmethode. Abgeleitet von einer Einzelkraft in einem unendlichen elastischen Materialvolumen (Abb. 2.1a) wird angenommen, dass sich der Großteil der auf das Volumen wirkenden Last auf den Bereich innerhalb eines Kegels mit Öffnungswinkel von 90° konzentriert (Abb. 2.1b). Vor der Kraft herrscht dabei Druck, hinter der Kraft Zug.⁴⁷

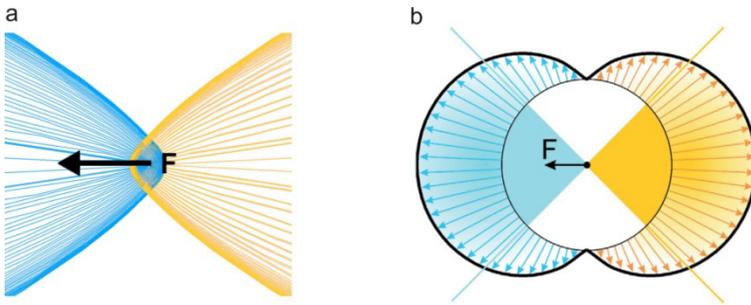


Abb. 2.1: (a) Einzelkraft in einer unendlichen elastischen Platte mit wirkenden Zug- (gelb) und Druckspannungstrajektorien (blau). (b) Annäherung des belasteten Bereiches durch Kraftkegel, die Pfeile zeigen Betrag und Orientierung der wirkenden Radialspannungen an.⁴⁷

Entlang der Kegelränder von Last- und Lagerkräften können für eine gegebene Belastung Strukturen erzeugt werden (Abb. 2.2). Drucktragende Streben sind blau, Zugstäbe gelb dargestellt. Hierbei gibt es oft mehrere Lösungen, wobei nicht alle möglichen Streben verwendet werden müssen. Genau wie durch die jeweilige Parameterwahl rechnerischer Optimierungen steigt auch hier die Qualität der Lösung mit der Erfahrung des Anwenders.^{47,71}

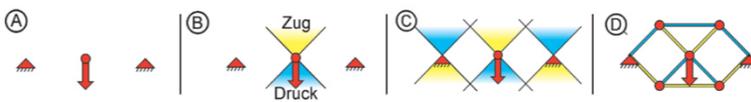


Abb. 2.2: (a) Strukturfindung mit der Kraftkegelmethode. (a) Last- und Lagerbedingungen, (b) Kraftkegel der angreifenden Kraft, (c) sowie der Lagerreaktionen, (d) Strukturentwurf.⁴⁷

2.2 Herstellung

Zur Herstellung zellulärer Keramik-Polymer-Verbundmaterialien mit Mikroarchitektur wurde in dieser Arbeit ein kombinierter Fertigungsprozess aus 3D-DLW in DiLL-Konfiguration mit dem

Photoresist IP-Dip, anschließender überkritischer Trocknung⁷² und keramischer Beschichtung durch ALD mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) entwickelt.

2.2.1 3D Laserlithographie

Bei der Strukturierung mittels 3D-DLW wird sowohl maximale Auflösung als auch größtmögliche Einstellungsgenauigkeit der Form einzelner Strukturelemente, sowie der gesamten Topologie gefordert. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, müssen einige prozessbedingte Randbedingungen berücksichtigt werden. Die im Folgenden beschriebenen Designgrundsätze und Fertigungsrandbedingungen wurden für die Dip-in Laser Lithographie mit dem Resist IP-Dip ermittelt. Das Verhalten unter Verwendung anderer Lacke oder Schreibkonfigurationen kann davon abweichen.

Es gibt zwei unterschiedliche Herangehensweisen, wie ein für den Schreibvorgang notwendiges Strukturmodell erstellt werden kann:¹¹ (I) Ausgehend von einem CAD-Modell kann die Geometrie automatisch in Schichten zerlegt werden (Slicing) und im Lithographie-Prozess entsprechend Schicht für Schicht abgerastert und aufgebaut werden. Auch wenn sicherlich ein einfacher Ansatz, bestehen auf diesem Wege jedoch kaum Einflussmöglichkeiten auf Schreibparameter und -strategie. (II) Erfordert eine Struktur eine komplexere Prozessführung, beispielsweise mit häufig variierenden Schreibparametern oder dreidimensionalen Schreibpfaden, ist es meist unumgänglich sämtliche Koordinaten aller zu schreibenden Linien und die entsprechenden Parameter manuell zu programmieren. In dieser Arbeit gezeigte Strukturen wurden ausschließlich auf diese Weise, mithilfe der Software MATLAB (The MathWorks Inc.) erstellt. Das unter anderem zu diesem Zweck zur Verfügung stehende Programm DeScribe (Nanoscribe GmbH) wurde in der Regel lediglich zur Visualisierung benutzt.

Zwei wichtige Schreibparameter sind die Laserintensität und die Schreibgeschwindigkeit. Zusammen bestimmen sie die UV-Licht-Dosis, also den Energieeintrag pro Fläche, der wiederum die Voxelgröße festlegt (Abb. 2.3).¹¹ Um die Abmessungen einer geschriebenen Linie zu kontrollieren müssen immer beide Größen berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit kann zudem aufgrund von Umwelteinflüssen, wie der Alterung von Resist und Laserquelle, oder schwankender Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur beeinflusst werden. Entsprechend schwer ist es Detailabmessungen exakt auf Maß herzustellen. In Anbetracht dessen ist es empfehlenswert, Produktions- und Evaluationszyklen möglichst kurz zu halten um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen. Die Laserintensität stellt hierbei eine relative Größe dar, bezogen auf die Leistung der Laserquelle, welche sich von Anlage zu Anlage stark unterscheiden kann. Die Übertragbarkeit ermittelter Intensitätsparameter auf andere Systeme ist nur mit einem, den unterschiedlichen Absolutleistungen entsprechenden, Skalierungsfaktor möglich. Um maximale Auflösung, mit möglichst kleinen Voxeln, zu erzielen, muss die Dosis minimal sein. Im Bereich der Absorptionsschwelle, unterhalb welcher keine Polymerisation mehr stattfindet, wird die beschriebene Abhängigkeit zwischen der Voxelgröße und den Stellparametern jedoch zunehmend nichtlinear und ist besonders schwankungsanfällig. Bei sehr hoher Dosis kann es hingegen zu explosionsartiger unkontrollierter Strukturbildung kommen. Vor allem mehrfach angefahrne Kreuzungspunkte sind hierbei gefährdet. Die Schreibgeschwindigkeit bestimmt zudem die Genauigkeit der Piezobewegung sowie gegenläufig dazu die Prozessdauer.

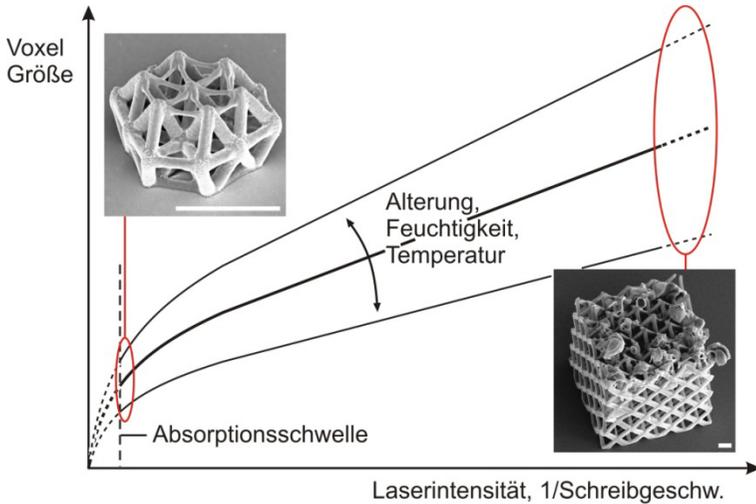


Abb. 2.3: Qualitative Abhängigkeit der Voxelgröße von der Laserintensität und der Schreibgeschwindigkeit, sowie äußeren Einflüssen. Maßbalken der rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen 5 µm

Aus mechanischer Sicht ist die Kontrolle der Querschnittsform bei Konstruktionselementen wie Profilen und Stäben vorteilhaft. In horizontaler Schreibrichtung ist der Querschnitt einer einzelnen Linie, aufgrund des Querschnittsverhältnisses (Höhe/Breite) des Voxels, jedoch stets elliptisch. Um beispielsweise Kreis- oder Rechteckquerschnitte zu ermöglichen müssen mehrere Linien mit geringem Versatz aneinander geschrieben werden (Abb. 2.4). Aus demselben Grund muss weiterhin der Einfluss der Schreibrichtung berücksichtigt werden, von horizontal zu vertikal wird der Linienquerschnitt kontinuierlich kreisförmiger (Abb. 2.4).¹¹

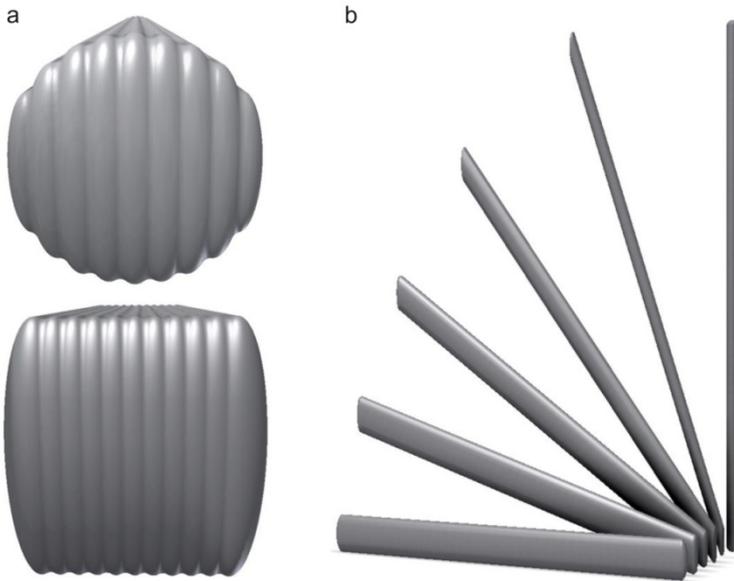


Abb. 2.4: Formgebungsmöglichkeiten und Randbedingungen von Profilquerschnitten im 3D-DWL Prozess. (a) Kreis- oder Rechteckquerschnitte angenähert durch Kombination mehrerer Linien. (b) Linienquerschnitt als Funktion seiner Orientierung.

Obwohl die Gestaltungsfreiheit der 3D Laserlithographie sehr hoch ist, sind auch ihr Grenzen gesetzt.¹¹ Bei Strukturen mit geschlossenzelliger Topologie beispielsweise ist das Entfernen des restlichen monomerischen Resists, innerhalb der Zellen, im Entwicklungsschritt problematisch. Die Zellwände können zudem nachträglich nicht mit anderen Materialien beschichtet werden. Besonders schlanke, ungestützte Linien können sich während des Schreibprozesses durch Drift verformen. In Abhängigkeit der Voxelgröße können an beiden Enden befestigte, einzelne Linien, mit einem Verhältnis von Voxelhöhe zu Länge in der Größenordnung um 10, ohne sichtbare Verformung geschrieben werden. Im Bereich der Absorptionsschwelle kann sich dieses Verhältnis jedoch stark verschlechtern. Wegen der hohen Viskosität des

Resistes verbleiben aber frei auskragende Linien oder gar völlig unverbundene Strukturen (Flying Features) für eine kurze Zeit an der geschriebenen Position. Von bereits geschriebenen Strukturen verdeckte Bereiche sind nur in begrenztem Maße ohne Qualitäts-einbußen beschreibbar. Das durch den Piezoaktor erreichbare Schreibfeld beträgt $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}^3$.⁶³ Größere Strukturen können nur in Kombination mit einer Motorbühne geschrieben werden, welche die Position des Piezoaktors verändern kann. Bei einer solchen Anordnung mehrerer Piezoschreibfelder (Stitching), kann es aufgrund der geringeren Verfahrensgenauigkeit der Motorbühne zu unerwünschtem Versatz der innerhalb der Schreibfelder erzeugten Strukturteile zueinander kommen.

Im flüssigen Zustand beträgt die Dichte von IP-Dip 1,16-1,19 g/cm^3 .⁷³ Mit zunehmendem Vernetzungsgrad der Ketten nimmt die Dichte zu. Entsprechend kommt es beim Entwicklungsschritt nach dem Lithographieprozess, zu einer Schrumpfung. Anhand der hier hergestellten Strukturen wurde für IP-Dip ein Schwund im Bereich von 5% festgestellt (siehe Anhang A4). Je nach verwendetem Resist und den angewandten Schreibparametern werden Werte von bis zu 20% berichtet.⁷⁰ Die Dichte von IP-Dip im festen Zustand wurde hier mit 1,2-1,4 g/cm^3 abgeschätzt, was den Literaturwerten^{1(s. 56),48} fester Epoxid basierter Resiste entspricht.

Strukturverzerrung aufgrund von ungleichmäßigem Schrumpfen (Abb. 2.5a) freistehender und der mit dem Substrat verbundenen Strukturteile, kann durch Designausgleich im Vorfeld oder durch eine Zwischenstruktur zur Entkoppelung vom Substrat (Abb. 2.5b) kompensiert werden.⁷⁰ Mit zunehmender Komplexität einer Geometrie ist der Ausgleich durch eine, der Schrumpfung entgegen gerichtete, Ausgangsverzerrung jedoch nichtmehr zufriedenstellend umsetzbar. Entkoppelnde Zwischenstrukturen sind im Hinblick auf eine mechanische Charakterisierung problematisch. Die hier vorliegende verhältnismäßig geringe Schrumpfung wurde

im Folgenden nicht berücksichtigt. Waben mit und ohne Zwischenstruktur erreichten die selbe Festigkeit.⁶¹

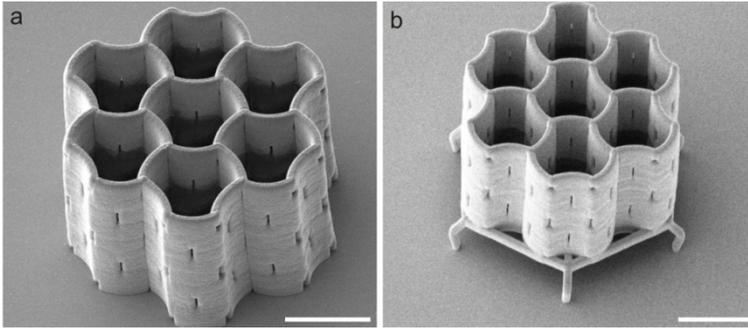


Abb. 2.5: (a) Verzug durch Schrumpfung freistehender Strukturteile im Entwicklungsprozess. (b) Durch eine Zwischenkonstruktion (Schrumpfspinne) sind Struktur und Substrat entkoppelt, gleichmäßiges Schrumpfen der Struktur wird ermöglicht. (Maßbalken 5 μm)

2.2.2 Überkritische Trocknung

Werden die geschriebenen Strukturen nach der Entwicklung aus dem Entwicklerbad in PGMEA, beziehungsweise dem nachgeschalteten Reinigungsbad in Isopropanol, entnommen, kommt es zur Lufttrocknung mit Trocknungsverzug (Abb. 2.6). Hierbei wird die Phasengrenze vom flüssigen (1) zum gasförmigen (4) Zustand überschritten. Es entstehen Grenzflächen und somit Oberflächenspannungen, die aufgrund der mikroskopischen Strukturkavitäten starke Kapillarkräfte verursachen. Durch die Filigranität, mit im Verhältnis zum Volumen extrem großen Oberflächen, kommt es je nach Geometrie zu starken Deformationen.⁷²

Durch Austausch des Mediums mit flüssigem CO_2 kann eine verzugfreie überkritische Trocknung bei niedrigen Drücken im Bereich der Raumtemperatur erfolgen (EM CPD300; Leica Mikrosysteme GmbH). Unter überkritischen Bedingungen (2), oberhalb

des kritischen Punktes, $P_c^{CO_2}$ (31°C, 74 bar), befindet sich eine Flüssigkeit in einem Metazustand, der weder flüssig noch gasförmig ist. Ein Übergang zur Gasphase (3) findet ohne die Bildung von Grenzflächen statt und Verzug wird vermieden. Aufgrund der hohen Drücke oder Temperaturen der kritischen Punkte anderer Medien, wie Wasser (374°C, 229 bar) oder Ethanol (241°C, 60 bar) sind diese zur überkritischen Trocknung polymerischer Mikrostrukturen nicht geeignet.^{72,75}

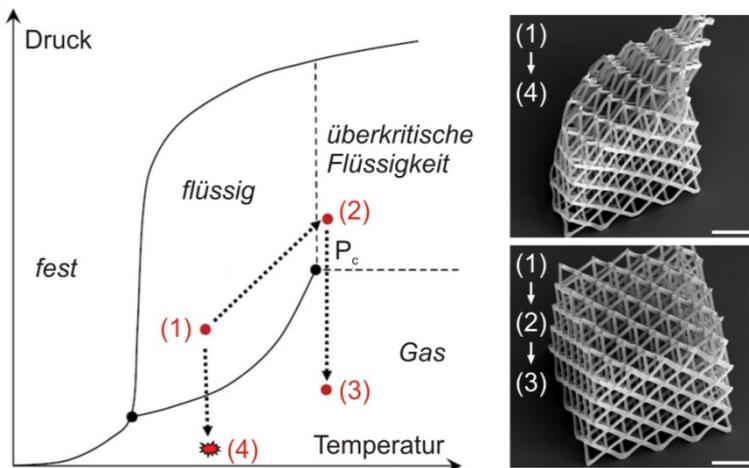


Abb. 2.6: Überkritische Trocknung. Lufttrocknung (1) → (4) mit Phasenübergang und Trocknungsverzug; überkritische Trocknung (1) → (2) → (3) ohne Phasenübergang und Deformation, (Maßbalken 10 µm).⁷⁵

Die Qualität des Trocknungsergebnisses hängt maßgeblich von der Vollständigkeit des Medienaustausches ab. Ist eine Struktur sehr verwinkelt oder besitzt sehr enge und lange Kavitäten wird dieser erschwert. Eine entsprechend hohe Anzahl an Austauschzyklen (>10), hohe Einlass- und Rührgeschwindigkeiten bei der Vermischung der Medien, sowie genügend lange Wartezeiten zwischen den Zyklen sind erforderlich. Bei zu hohen Geschwindigkeiten besteht die Gefahr, dass sich die Strukturen vom Sub-

strat ablösen. Lediglich von einer Seite zugängliche Kavitäten sind ab einer gewissen Länge, wie auch bereits bei der Entwicklung, besonders problematisch. Weitere Parameter, wie die zum Erreichen des überkritischen Bereichs nötige Heizrate, erwiesen sich als unkritisch.

2.2.3 Atomic Layer Deposition (ALD)

ALD ermöglicht die Abscheidung von Dünnschichten definierter Dicke, mit einer Wachstumsrate im Bereich von einer Monolage (Abb. 2.7). Durch die abwechselnde selbstbegrenzende Oberflächenreaktion zweier Precursor miteinander, erfolgt die Abscheidung auch bei verwinkelten Hinterschnedungen oder bis in tiefe Kavitäten hinein konform. ⁵⁶

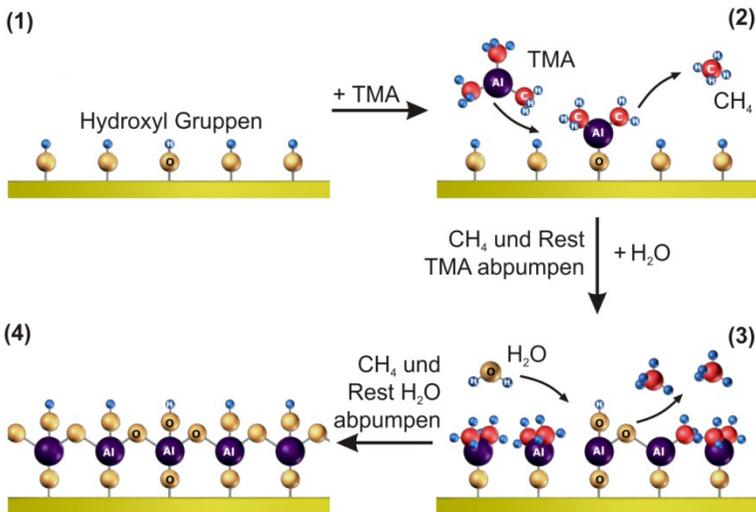


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des ALD Prozesses von Trimethyl Aluminium (TMA) und H₂O zu Aluminiumoxid (Al₂O₃).⁷⁶ (1) Oberflächen bilden in Atmosphäre durch Absorption von Wasserdampf Hydroxyl-Gruppen aus. (2) TMA Dampf wird in Prozesskammer gestoßen und reagiert unter Abspaltung von Methan (CH₄) mit den Hydroxyl-Gruppen

der Oberfläche bis zur vollständigen Passivierung der gesamten Oberfläche. (3) Reaktionsprodukte und überflüssiges TMA werden abgepumpt, dann wird H₂O-Dampf in die Kammer gestoßen und reagiert ebenfalls bis zur vollständigen Passivierung mit den Methylgruppen der neuen Oberfläche. Unter Abspaltung von CH₄ bilden sich Al-O-Brücken sowie eine neue Hydroxyl-Oberfläche aus. (4) Reaktionsprodukte und überflüssiges H₂O werden abgepumpt und ein neuer Abscheidezyklus kann erfolgen.⁵⁶

Kein anderes Verfahren ermöglicht eine Beschichtung dreidimensionaler Mikroarchitekturen mit vergleichbarer Qualität.¹¹ Die Materialbandbreite möglicher Schichtmaterialien ist weitgehend auf keramische Materialien beschränkt,⁵⁶ was die Untersuchung und Nutzung des von biologischen Materialien bekannten Größeneffektes der Bruchfestigkeit ermöglicht. Durch die Abscheidung von Aluminiumoxid (Al₂O₃) Dünnschichten, entstehen Verbundstrukturen bestehend aus Polymerkern und Keramikschale. Die Wahl von Aluminiumoxid war durch die etablierte und robuste Prozessierung sowie den aus dem makroskopischen bekannten, verhältnismäßig guten mechanischen Eigenschaften (Tabelle 1) bedingt.

Bei 90 und 250°C wurden 10 bis 200 nm dünne Schichten abgeschieden (Savannah 100; Ultratech/CambridgeNanotechALD). Durch die zyklische selbstlimitierte Abscheidungsreaktion ist die Schichtdicke exakt proportional zur Anzahl der abgeschiedenen Zyklen.^{56,77} Absolute Abweichungen von $\pm n$ nm, unabhängig von der nominell abgeschiedenen Dicke können daher ausgeschlossen werden. Durch Messung der exakten Abscheiderate pro Zyklus können auch prozentuale Fehler vernachlässigbar klein gehalten werden. Mittels optischer Vermessung Mikrometer dicker Schichten wurde eine Abscheiderate von 0,11 nm/Zyklus bestimmt, was mit Literaturangaben^{62(S. 37)} übereinstimmt. Da ALD Schichten amorph sind, ist ihre Dichte und entsprechend der Elastizitätsmodul geringer als bei dem jeweiligen Vollmaterial (Tabelle 1).⁷⁷ Mit steigender Prozesstemperatur nehmen diese Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten in der Regel zu.⁷⁷ Mit der Prozesstem-

peratur steigt gleichzeitig auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Entsprechend beträgt die verwendete Wartezeit zwischen den einzelnen Precursorausstößen bei 90°C 60 Sekunden, hingegen bei 250°C nur 5 Sekunden. Die Prozessdauer verkürzt sich somit durch Erhöhung der Temperatur signifikant, ist nach oben jedoch durch die Temperaturbeständigkeit der Polymerstruktur beschränkt. Durch die erhöhte Temperatur steigt der Vernetzungsgrad von Ip-Dip, wodurch dessen Festigkeit und Steifigkeit gegenüber unbehandeltem Polymer zunehmen und die Duktilität sinkt (Vgl. Kapitel 2.2.1).

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften von monolithischem Al₂O₃ und mittels ALD abgeschiedenen Dünnschichten im Vergleich (* abgeschätzter Wert).

	Dichte ρ [g/cm ³]	Steifigkeit E [GPa]	Festigkeit σ_{Druck} [GPa]	Festigkeit σ_{Zug} [MPa]	Zähigkeit K _{Ic} [MPa m ^{0.5}]
Vollmaterial	3,9 ^{1(S.84)}	380 ^{1(S.84)}	1,7-3 1(S.84), 3(S.489)	200-600 1(S.84), 3(S.489),78	3-5 ^{1(S.84)}
ALD 250°C	3* ⁷⁷	165±35 ⁷⁹	-	-	1,89 ⁸⁰
ALD 90°C	2,7 ⁷⁷	165±35 ⁷⁹	-	-	1,89 ⁸⁰

Weitere Stellparameter sind die Öffnungszeit der Ventile (Pulsdauer) der unter Überdruck stehenden Precursorbehälter, welche die Precursormenge bestimmt, der Stickstoff-Volumenstrom zur Reinigung der Prozesskammer, und die Temperatur der Precursor sowie der Zu- und Ableitungssysteme vor und nach der Reaktionskammer. Eine Pulsdauer von 15 ms, ein Stickstoff-

Volumenstrom von 20 sccm sowie Precursor- und Anlagentemperaturen von 80°C (Abscheidung bei 90°C) bzw. 150°C (Abscheidung bei 250°C) sind etablierte Parameter,^{62(S. 36f)} die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

2.3 Charakterisierung

Die mechanische Charakterisierung der hergestellten Strukturen erfolgte mittels Nanoindentation^{81,82}. Durch Finite-Elemente Simulation⁸³ wurden experimentelle Ansätze verifiziert und Einflussgrößen auf das Versagensverhalten untersucht.

2.3.1 Nanoindentation

Mit abgeflachten Indenterspitzen (Flat-Punch; \emptyset 50, 100 μm) wurden uniaxiale Druckversuche, sowohl ex situ als auch in situ, im Rasterelektronenmikroskop, durchgeführt und dabei Last und Verschiebung des Indenterkopfes aufgezeichnet (ex situ: Nanoindenter G200 XP, Agilent Technologies Inc.; in situ: InSEM, Nanomechanics Inc.).

Die verwendeten Systeme arbeiten lastgesteuert, eine Wegsteuerung kann nur indirekt durch Regeln der Last entsprechend der gemessenen Verschiebung erfolgen. Durch eine Anordnung aus Permanentmagnet und Spule wird die Kraft induktiv aufgebracht und die Verschiebung über den Kapazitätsunterschied eines Kondensators gemessen (Abb. 2.8).^{81,84}

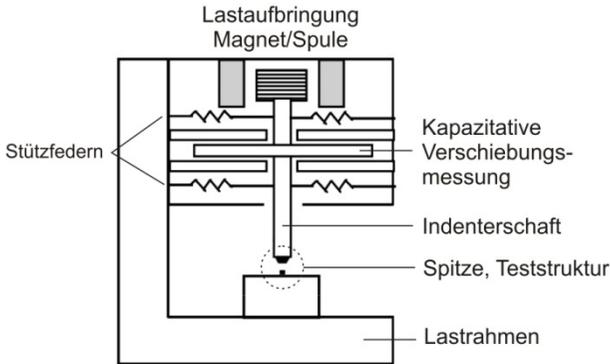


Abb. 2.8: Schematischer Aufbau eines Nanoindenters.⁸⁴

Für die Indentation ist die Kraftsteuerung zweckmäßig, für die Prüfung räumlicher Strukturen ist eine Wegsteuerung mit konstanter Totaldehnungsrate sinnvoller. Bei stetigem Last-Weg-Verlauf funktioniert eine indirekte Wegsteuerung hinreichend genau. Dynamische Prozesse mit abrupten Änderungen der Lastrate, beispielsweise bei Versagen einer zu testenden Struktur, können aufgrund der Trägheit dieses Regelkreises jedoch nicht schnell genug abgefangen werden und verursachen entsprechende Sprünge der Verschiebungsrates. Schichtweises Kollabieren, wie für spröde zelluläre Materialien charakteristisch (vgl. Kapitel 1.1) kann beispielsweise nicht zufriedenstellend abgebildet werden.

Bei sehr kleinen Lasten ($\ll 1$ mN) kann die automatische Extrapolation der tatsächlichen Kraft-Verschiebungskurve einer Teststruktur, auf Basis einer Kalibrierung im Vorfeld, fehlerhaft sein und muss manuell korrigiert werden. Zusätzlich zum eigentlichen Messwert fließen in die Bestimmung der Last die Steifigkeiten des Lastrahmens und der Stützfedern des Indenterschafes ein.⁸¹ Die Verschiebungsmessung ist von thermisch bedingtem Drift überlagert. Zur Korrektur werden die Driftrate sowie die Steifigkeit der Stützfedern graphisch ermittelt (Abb. 2.9). Be- und Entlastungskurve müssen vor und nach dem Kontakt identisch sein, was

durch entsprechende Korrektur der verwendeten Driftrate in [nm/s] erreicht wird. Je kürzer die Dauer eines Tests umso geringer ist dabei der absolute Messfehler in der Verschiebung. Wenn keine äußere Last anliegt, muss die Steigung in diesem Bereich gleich null sein. Dies wird durch die Anpassung des Kalibrierwerts der Stützfedersteifigkeit erzielt.

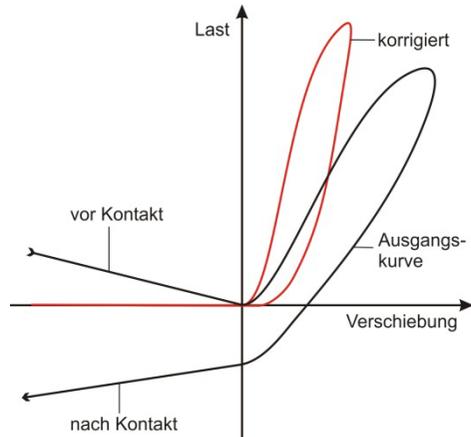


Abb. 2.9: Schematische Darstellung einer Kraft-Verschiebungskurve vor und nach manueller Korrektur der Driftrate und der Stützfedersteifigkeit. Vor und nach Kontakt mit dem Testkörper muss die ermittelte Last Null entsprechen. Unterschiede vor und nach der Korrektur sind stark überzeichnet dargestellt.

Durch unvermeidbare Ausrichtungsungenauigkeit sowie durch Verunreinigung mit Partikeln oder Fragmenten vorher getesteter Strukturen, besteht zu Beginn eines Tests zwischen Teststruktur und Indenterspitze nur lokal Kontakt. Als Folge ist der Kraft-Weg-Verlauf häufig zunächst nichtlinear und wird erst nach vollständigem Kontakt durch elastische Verformung linear.

2.3.2 Finite Elemente Methode (FEM)

Zur Verifikation und Ergänzung experimenteller Ergebnisse wurden Finite Elemente Simulationen durchgeführt (ANSYS Academic Research 13; Ansys Inc.). Die jeweiligen Modelle wurden aus Balken-, Schalen- oder Volumenelementen bzw. einer Kombination dieser aufgebaut. Das dreidimensionale Balkenelement Beam188 basiert auf der Balkentheorie nach Timoshenko und ist sowohl für lineare als auch nichtlineare Analysen mit großen Verformungen geeignet. Es besitzt zwei Knoten mit je sechs Freiheitsgraden sowie einem optionalen siebten Freiheitsgrad zur Quantifizierung eventueller Verwölbung. Das Schalenelement Shell181 besitzt vier Knoten mit je sechs Freiheitsgraden und ist zur Modellierung linearer und nichtlinearer Probleme an freistehenden Schalen oder im Komposit geeignet. Das Volumenelement Solid185 wurde in Kombination mit Shell181 verwendet und besitzt acht Eckknoten mit je drei translatorischen Freiheitsgraden. Solid186 ist ein Volumenelement höherer Ordnung und durch 20 Knoten mit je drei translatorischen Freiheitsgraden definiert. Durch die hier angewandte optionale Tetraederform ist es zur Modellierung komplexer Geometrien gut geeignet. Die erhöhte Steifigkeit gegenüber einem quaderförmigen Element ist in relevanten Bereichen durch eine angemessen feine Vernetzung zu berücksichtigen. ^{80(S. 139-152),82}

Entsprechend der Literaturangaben sowie später vorgestellten Messergebnisse wurde für alle Modelle linear elastisches Materialverhalten, mit den Elastizitätsmodulen $E_a=165 \text{ GPa}$ ⁷⁹, $E_p=2,34 \text{ GPa}$ und den Querkontraktionszahlen $\nu_a=0,26$ ^{86(S. 169)} und $\nu_p=0,41$ ^{4(S. 448),73} für Aluminiumoxid bzw. IP-Dip vorausgesetzt.

3 Mechanische Metamaterialien mit Mikroarchitektur

Mechanische Materialien mit gezielt gestalteter Architektur von mikroskopischer Skalierung herzustellen, eröffnet die Möglichkeit, mechanische Größeneffekte, die im Nanometerbereich auftreten, auszunutzen und somit bislang unerreichte Kombinationen von hoher Festigkeit und niedriger Dichte zu ermöglichen.^{11,31} Es bleibt auch heute eine Herausforderung, extreme größenbedingte Verfestigung²²⁻²⁵, wie sie in kontrollierten nanomechanischen Experimenten beobachtet werden kann, über Längenskalen zu transportieren und sie für makroskopische Anwendungen zugänglich zu machen, wie es die Natur anhand von festen, aber dennoch zähen Materialien^{14,15,19} wie Knochen zeigt. Durch die Mikroarchitektur zellularer Materialien, sind die Abmessungen einzelner Strukturelemente, wie etwa Fachwerkstäbe, so klein, dass im verwendeten Basismaterial eine größenbedingte Zunahme der Festigkeit zu erwarten ist. Durch periodische Anordnung der Zelltopologien können dennoch deutlich größere Objekte hergestellt werden, ohne dass dieser Effekt verloren geht.¹¹

Um den Größeneffekt in der Bruchfestigkeit keramischer Materialien zu nutzen, wurden in dieser Arbeit, mittels 3D-DLW hergestellte Polymer-Mikroarchitekturen mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) Schalen beschichtet. Der Polymerkern ist zum einen prozessbedingt notwendig, zum anderen ist durch die Materialpaarung, ähnlich wie im Komposit der Knochen, gegenüber reiner Keramik eine verbesserte Zähigkeit zu erwarten.¹⁵ Durch die funktionale Anordnung, mit der steifen und festen Al_2O_3 -Schale in der Randfaser, nimmt diese Zug und Druck auf, während der Polymerkern das instabile Durchschlagen^{40(S. 63-84)} der Keramikschalen verhindert.

Bei der Gestaltfindung von Architekturen, die den Größeneffekt möglichst effizient ausnutzen sollen, ist neben der Gewichtseffizienz unter statischer Belastung insbesondere die Prävention instabiler Strukturversagens, wie Knicken und Beulen,^{40(S. 561-639)} zu berücksichtigen. Für technische Keramiken ist nach Gl. 1.5 maximale Verfestigung bei Abmessungen in der Größenordnung von 10 nm zu erwarten; dementsprechend ist eine sehr filigrane Strukturierung notwendig. Die Auflösungsgrenze des 3D-DLW ist jedoch etwa 100-mal höher.⁷³ Eine Gestaltung mit, im Verhältnis zur Strukturgröße, massiven Schalen, wodurch Instabilität unkritisch wäre, ist unter diesen Voraussetzungen nicht möglich. Um die Eigenschaften der Al_2O_3 -Schalen möglichst effizient zu nutzen, gilt es die lasttragende Oberfläche zu maximieren. Geschlossenzellige Schalenstrukturen lassen keine Beschichtung im Inneren zu, womit sich die Suche dabei auf offenzellige Fachwerke und Wabenstrukturen beschränkt.

Alle entwickelten Zelltopologien wurden für eine einachsige Druck- bzw. Zugbelastung optimiert. Ist ein makroskopischer Körper aus einer Anordnung einer Vielzahl mikroskopischer Zellarchitekturen aufgebaut, wirken, unabhängig von der Komplexität der globalen Beanspruchung, auf die einzelnen Zellen lediglich einfacher Zug und Druck oder Schub.⁸³ Bei uniaxialer Druckbelastung gelten für ein beliebiges Volumenelement im Inneren die in (Abb. 3.1) gezeigten Randbedingungen; mit umgekehrten Krafrichtungen sind diese äquivalent auch für uniaxialen Zug gültig.

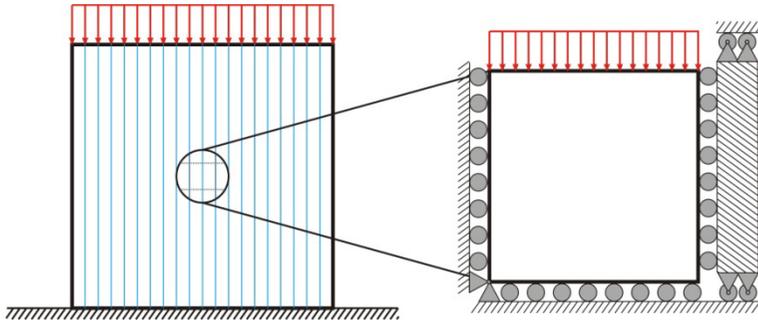


Abb. 3.1: Körper unter Uniaxialdruck mit den wirkenden Hauptspannungstrajektorien (blau) sowie die entsprechenden Last- und Lagerbedingungen eines finiten Elementes im Inneren.

Für die gezeigte uniaxiale Belastung realisiert eine zweidimensionale Wabenstruktur das Gewichtsoptimum und erfüllt gleichzeitig nötige Anforderungen der Strukturstabilität. Da lediglich eine Hauptspannung mit vertikalen, über den gesamten Körper gleichmäßig verteilten Trajektorien existiert, besteht, sofern Vollmaterial ausgeschlossen wird, nach Michell eine gewichtsoptimale Topologie aus einer Anordnung vertikaler Stäbe. Deren axiale Verbindung spielt für die statische Belastbarkeit keine Rolle. Bei einer Wabenstruktur ist das gesamte Material in Hauptspannungsrichtung angeordnet, jedoch wird Knicken durch die lateralen Verbindungen unterbunden. Bei zu geringen Wandstärken kann dennoch Schalenbeulen⁴⁰(S. 561-639) auftreten. Weiterhin besteht eine stark ausgeprägte Anisotropie, unter abweichenden Lastrichtungen liegt je nach Art der Konstruktion eine deutlich reduzierte Belastbarkeit vor.

Zur Gestaltfindung offenzelliger Fachwerkstrukturen wurde die rechnerische SKO-Methode^{41,42}, die grafische Kraftkegelmethode^{47,71} sowie der systematische Ansatz der Fachwerkverspannung^{8,38} angewandt. Gegenüber zweidimensionalen Waben ermöglichen Fachwerke eine unidirektionale Porosität sowie ein isotropes Strukturverhalten.

Abb. 3.2 zeigt ausgewählte Designvorschläge von SKO und der Kraftkegelmethode im Vergleich. Der zur Verfügung stehende Bauraum entspricht der Fläche des in Abb. 3.1 betrachteten Elementes. Die vorgegebenen Last- und Lagerkräfte sind durch die gezeigten Kraftkegel dargestellt. Um Fachwerkstrukturen zu erzeugen wird die horizontale Gleitlagerung durch Einbringen zusätzlicher Kräfte in Richtung des Freiheitsgrades realisiert.^{71(S. 51)} Ansonsten würden die Methoden lediglich die Triviale Lösung vertikaler Stäbe in Hauptspannungsrichtung liefern, durch die Querdehnung des gesamten Körpers muss das betrachtete Volumen jedoch auch Horizontalkräfte aufnehmen können. Alle hieraufgeprägten Kräfte besitzen denselben Betrag.

Die Ergebnisse der Topologieoptimierung mit SKO und der Kraftkegelmethode variieren mit der Verteilung der Lager- und Last-einleitungspunkte. Für die Anordnung mit je drei Krafteinleitungen an jeder Seite des Bauraumes (Abb. 3.2a) kann die einfachste Lösung der Kraftkegelmethode durch die direkte Verbindung, gleicher, zueinander geöffneter Kegel, deren Kegellinien sich schneiden, erzeugt werden (a1).^{71(S. 44-46)} Schräg gegenüber liegende Kegel, die ebenfalls zueinander geöffnet sind, wurden hier nicht verbunden. Entlang der Kegelränder können zusätzliche Streben erzeugt werden, so dass eine einfache (a2) oder doppelte (a3) diagonale Verspannung entsteht. Auch die SKO Methode bildet direkte Streben zwischen den gegenüberliegenden Krafteinleitungen aus (a4), diagonale Verspannungen (a6) werden frühzeitig eliminiert, a6 zeigt ein Vorstadium von a4. Da die Orientierung der Diagonalen nicht der direkten Kraftflussrichtung entspricht, sind sie aus Sicht einer statischen Beanspruchung weniger effizient. Im Hinblick auf die Strukturstabilität ist die Verspannung jedoch vorteilhaft.³⁸ SKO liefert weiterhin auch Designvorschläge, die direkte Streben durch die Bauraumfläche vermeiden und stattdessen eine Abspannung entlang des Bauraumrandes bevorzugen (a5). In einer periodischen Anordnung der Topologie

entspricht das Design jedoch dem Vorschlag (a4) mit spindelförmigen, direkten Streben in Speichenausführung.

Bei ungleicher Anzahl von vertikalen und horizontalen Krafteinleitungspunkten (Abb. 3.2b-c) liefert die Kraftkegelmethode prinzipiell ähnliche Lösungen wie bei symmetrischer Anordnung. Erhöht man die Anzahl der Vertikalkräfte werden die Strukturen in Vertikalrichtung enghemmaschiger, bei gegenüber (a1) unveränderter Dimensionierung kann (b1) höhere Vertikallasten tragen. Die Topologie wird also für eine Vertikallast (Hauptspannungsrichtung in Abb. 3.1) optimiert, dabei steigt die Anisotropie. Alternativ zu b1 können weitere Lösungen mit diagonalen Verspannungen erzeugt werden. Bei erhöhter Anzahl der Horizontalkräfte können beispielsweise dreieckig verspannte Fachwerke ohne Vertikalen erzeugt werden (c1). Die SKO Methode kombiniert für asymmetrische Lagerverhältnisse die Randabspannung mit direkten Streben (b2, c2), wobei sich die Topologie bei höherer Referenzspannung auf die Randabspannung reduziert. b2 und c2 sind identisch und lediglich um 90° zueinander verdreht, auch b1 und c1 gelten durch Drehung für den jeweils anderen Fall.

Von den hier betrachteten Lagersituationen abweichende Anordnungen würden vermutlich keine völlig neuen Lösungen generieren. Eine Verdichtung der Krafteinleitungspunkte bei gleichbleibender Verteilung führt im Fall der Kraftkegelmethode zu einer periodischen Anordnung der gezeigten Lösungen, während SKO Variationen der Randabspannung (a5) liefert. Eine ungleichmäßige Verteilung entlang der Bauraumkanten würde asymmetrische Strukturen generieren, was im Hinblick auf die notwendige Periodizität unbrauchbare Lösungen darstellt. Für die SKO-Methode hat weiterhin der Betrag der aufgeprägten Kräfte einen Einfluss auf das Ergebnis. Eine Ungleichverteilung dieser würde sich in erster Linie in der Materialstärke der jeweiligen Strukturteile niederschlagen, aber auch eine gewisse Variationsbreite, von den hier gezeigten Lösungen abweichender Topologien, generieren.

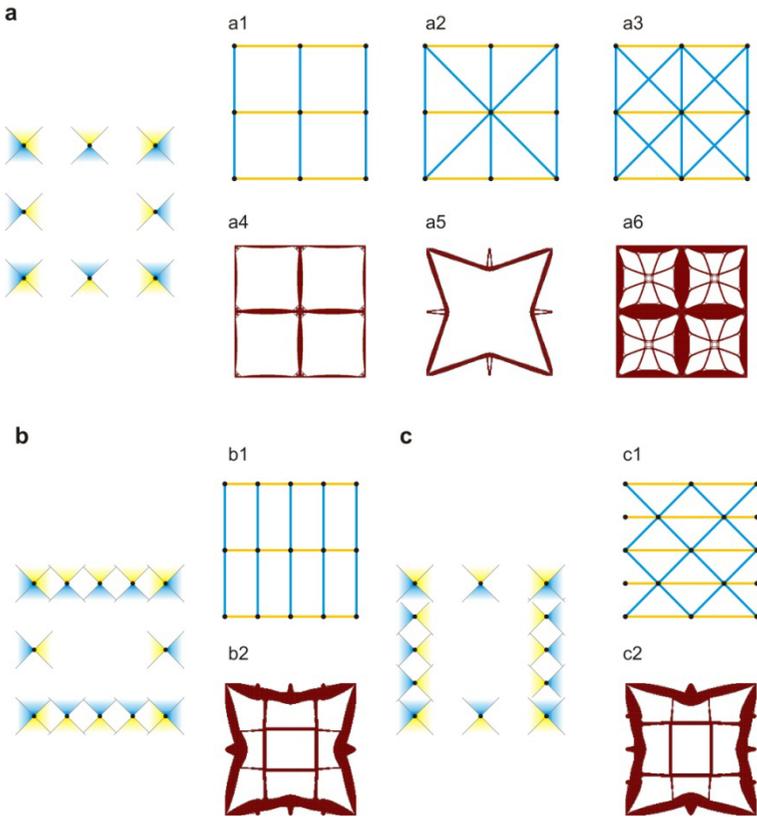


Abb. 3.2: Designvorschläge der SKO- und der Kraftkegelmethode im Vergleich. Für die Lagersituationen a-c sind ausgewählte Topologien dargestellt.

Auf Basis der beschriebenen Optimierungsvorschläge wurden die in Abb. 3.3 gezeigten Mikroarchitekturen entworfen. Die verschiedenen zweidimensionalen Designvorschläge der Topologieoptimierung wurden dabei auf räumliche Zellen übertragen. Wie der Vergleich der diskutierten Designvorschläge bestätigt, ist im Hinblick auf eine statische Belastung Hauptspannungsdesign mit möglichst hohem Materialanteil in Lastrichtung

vorteilhaft.⁴⁵ Verspannungen sind aus Sicht der Topologieoptimierung sekundär, können aber erzeugt werden. In der Realität gilt es abzuwägen, wie hoch die Gefahr instabiler Strukturversagens ist und entsprechend den Grad der notwendigen Verspannung, wie in Abb. 3.2 gezeigt, zu wählen.

Von Design I-VI verändert sich die Topologie von maximaler Hauptspannungsoptimierung hin zu maximaler Dreiecksverspannung. Bei uniaxialer Vertikalbelastung sind alle gezeigten Strukturen zugdominiert. Unter statischer Beanspruchung nimmt das erzielte Verhältnis von Festigkeit zu Dichte von I nach VI immer mehr ab. Umgekehrt sinkt jedoch auch die Anisotropie, unter abweichender Belastung werden die Entwürfe von VI nach I zunehmend biegedominiert. Genauso fällt durch die fehlende Verspannung der Widerstand gegen instabiles Strukturversagen wie Knicken ab. Die Wabenstruktur I stellt hierbei einen Sonderfall dar, da unter Vertikallast eine sehr hohe Stabilität besteht. Durch leichte Vorkrümmung der Wabenwände wird das Schalenbeulen zusätzlich erschwert.^{40(S. 69-71)} Die aufgezwungene Vorzugsrichtung wird hier durch den Querschnitt benachbarter Wände versperrt und Schalenbeulen erfolgt durch Durchschlagen in die andere Richtung. In der Natur ist eine vergleichbare Optimierung von der Vorkrümmung der Außenmembran des Bananenblattstieles bekannt.⁴⁷ Die hexagonal-prismatische Struktur II maximiert für eine Fachwerkstruktur den Ansatz der Hauptspannungsoptimierung durch die minimal mögliche Anzahl horizontaler Streben. Die Topologie kann vom Designvorschlag der Kraftkegelmethode bei verdichteter Vertikallagerung (b1) abgeleitet werden. Ähnlich wie die Vorkrümmung der Wabenschalen sind die Vertikalstreben spindelförmig ausgeführt um die Knicklast zu erhöhen.^{40(S. 572f)} Ausgehend von einer kubischen Zellstruktur wurden von III nach V zunehmend diagonale Verspannungen eingebracht. Das Tetraederfachwerk VI ist eine klassische Lösung der Fachwerkverspannung, kann aber auch auf Basis der Kraftkegellösung c1 erzeugt werden.

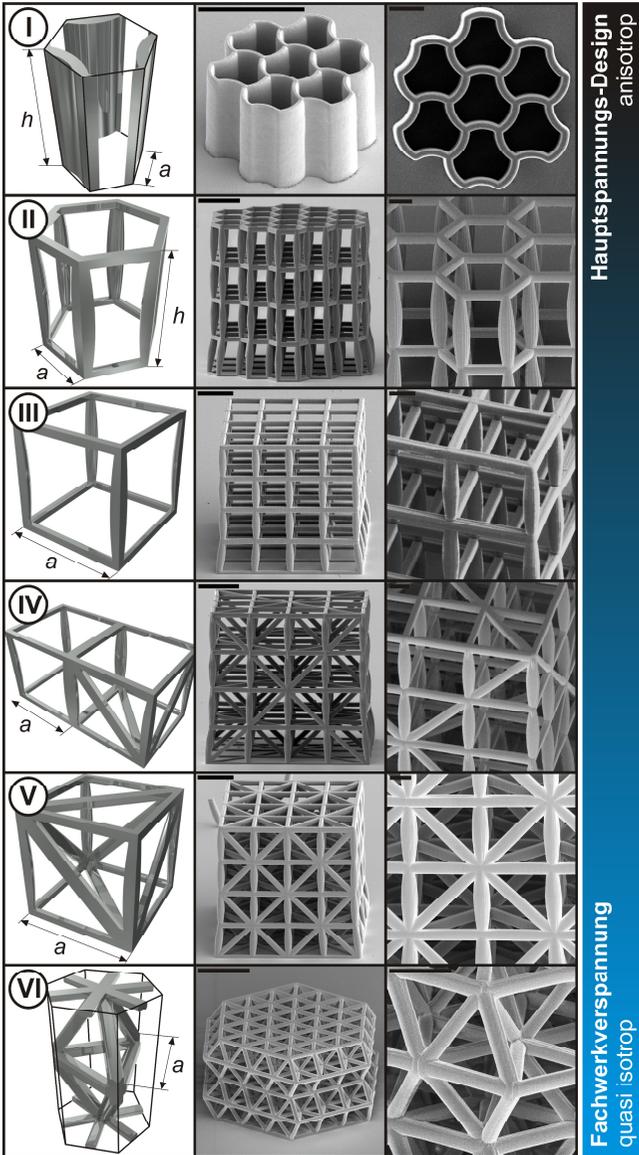


Abb. 3.3: Entwickelte Mikroarchitekturen, (links) Einheitszellmodelle mit Kantenlänge, a , und Höhe, h , sowie REM Aufnahmen. (Mitte) Gesamtstrukturen, Maßbalken 10 μm . (rechts) Detailansicht, Maßbalken 3 μm .

Die entwickelten Architekturen wurden teilweise in mehreren Skalierungsgrößen hergestellt, wobei die programmierte Kantenlänge, a , der Einheitszellen 1,5-3 μm (Waben) bzw. 2,5-10 μm (Fachwerke) und deren Höhe, h , 5-10 μm betrug. Es wurden rechteckige und runde Querschnitte mit Abmessungen der Polymerkerne im Bereich von 0,5-1,5 μm implementiert (siehe Anhang A3). Alle Abmessungen sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 im Anhang gegeben.

4 Materialcharakterisierung

Um die Festigkeit der Aluminiumoxid-Beschichtung in Abhängigkeit ihrer Dicke, sowie die Eigenschaften des Photopolymers IP-Dip ohne den Einfluss der Architektur zu charakterisieren, wurde ein Verfahren zur Nano-Zugstabprüfung mit Belastungsumkehr (Push-to-Pull) entwickelt. Um größtmögliche Vergleichbarkeit zwischen Einzelstab und Verhalten im Fachwerksystem herzustellen, sollten die verwendeten Prüfstäbe ähnliche Abmessungen wie die Streben der gezeigten Fachwerkstrukturen besitzen. Der hohe experimentelle Aufwand in der Handhabung von Proben mit Abmessungen von wenigen Mikrometern erschwert eine Prüfung auf konventionelle Weise jedoch drastisch.

Eine Push-to-Pull Konstruktion lenkt eine anliegende Drucklast in eine Zugbelastung auf einen integrierten Prüfkörper um. Mitte des 20. Jahrhunderts für Versuche an makroskopischen Proben entwickelt,⁸⁷ fand das Verfahren aufgrund des hohen Herstellungs- und Materialaufwandes jedoch kaum Anwendung.⁸⁸ In jüngerer Vergangenheit wurde die Methode zur Prüfung mikroskaliger Proben aufgegriffen, wodurch experimenteller Aufwand und Fehler durch Probenmontage und Lastaufbringung signifikant reduziert werden konnten.⁸⁸

4.1 Push-to-Pull Ansatz

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ansatz zur Push-to-Pull Prüfung nanoskaliger Polymer bzw. Keramik-Polymer-Verbund Zugstäbe (Abb. 4.1), mittels 3D-DLW entwickelt.⁸⁹ Hierzu werden hexagonale Rahmen mit integrierten horizontalen Prüfstäben aus dem Photopolymer IP-Dip gefertigt. Für Versuche mit Keramik-Polymer-Verbundmaterial werden die polymerischen Kernstruk-

turen durch ALD mit Aluminiumoxid-Dünnschichten von 10 bis 100 nm Dicke beschichtet. Mittels Nanoindentation mit Flat-Punch-Spitze wird der hexagonale Rahmen an der Stirnfläche auf Druck belastet und somit der Prüfstab auf Zug beansprucht (Abb. 4.1a).

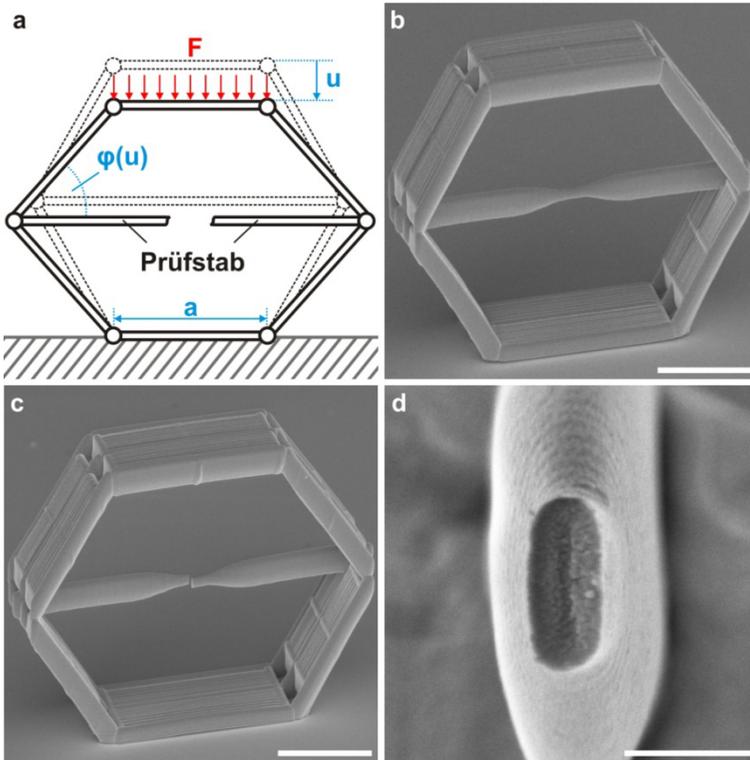


Abb. 4.1: Zugversuche an nanoskaligen Proben mittels Push-to-Pull Verfahren. (a) Durch Druckbelastung der hexagonalen Rahmenkonstruktion, der Kantenlänge, a , mit der Kraft, F , wird der integrierte Prüfstab auf Zug beansprucht. F und die Verschiebung, u , werden aufgezeichnet, $\varphi(u)$ ist der Winkel zwischen Prüfstab und Rahmen. REM Aufnahmen (b) vor und (c-d) nach dem Test einer mit 10 nm Al_2O_3 beschichteten Struktur (Maßbalken: 5 μm (b-c) 500 nm (d)).

Es werden die Last, F , und die Verschiebung, u , des Indenters aufgezeichnet. Um das Verhalten eines gelenkigen Fachwerkes anzunähern ist der hexagonale Rahmen deutlich tiefer gestaltet als der Prüfstab; Aussparungen sowie leichte Verjüngungen an den Verbindungsstellen ermöglichen maximale Beweglichkeit (Abb. 4.1b). Die Prüfstäbe versagen ohne sichtbare Beschädigung des hexagonalen Rahmens (Abb. 4.1c-d). Ihre Knochenform stellt dabei sicher, dass Bruch im verjüngten Mittelteil mit Abmessungen im Bereich von 500 nm Höhe und 200 nm Breite (Abb. 4.1d) auftritt und somit Kerbspannungseinflüsse im Anbindungsbereich zum Rahmen keinen Einfluss haben. Für eine quantitative Analyse wurden Tests mit verschiedenen Geometrien und Materialkompositionen durchgeführt:

1. Leere hexagonale Rahmen ohne Prüfstab, mit und ohne Beschichtung.
2. Push-to-Pull Strukturen ohne Beschichtung zur Bestimmung der Eigenschaften des Polymers.
3. Push-to-Pull Strukturen mit Al_2O_3 -Beschichtung (10-100 nm Dicke) zur Bestimmung der Schichteigenschaften.

Die Verbindungsknoten des Rahmens und der Prüfstab wirken bei kleiner Verformung^{83(S. 153f)} wie eine Parallelschaltung elastischer Federn. Bei Bruch der Komposit-Prüfstäbe war u im Bereich von 300-400 nm, was etwa 2% der Ausgangshöhe der Rahmenkonstruktion entspricht. Unter diesen Bedingungen ist die Voraussetzung kleiner Verformungen gegeben. Um den Einfluss der Knotensteifigkeit auf die gemessene Kraft zu eliminieren, können Last-Verschiebungskurven der Rahmen ohne Prüfstab von denen tatsächlicher Push-to-Pull Versuche subtrahiert werden. Somit kann die Push-to-Pull Konstruktion als ideal gelenkig verbundenes Fachwerk behandelt werden, welches der Lastdifferenz, ΔF , ausgesetzt ist. Abb. 4.2 zeigt die Last-Verschiebungskurven eines

Push-to-Pull Mechanismus, eines leeren Rahmens sowie des extrapolierten ideal gelenkigen Systems für reines Polymer. Nach dem Bruch des Prüfstabes sind die Kurven der Push-to-Pull Struktur und des leeren Rahmens identisch. Die im Prüfstab anliegende Kraft, F_t , ergibt sich zu

$$F_t = \frac{\Delta F}{\tan \varphi(u)}$$

4.1

mit dem Winkel zwischen Prüfstab und Rahmen, $\varphi(u)$, gegeben durch die Linearisierung für kleine Winkel

$$\varphi(u) = \varphi_0 - a \sin(u/2a)$$

4.2

mit dem Ausgangswinkel $\varphi_0=60^\circ$ und der nominellen Kantenlänge des hexagonalen Rahmens $a=10 \mu\text{m}$. die Linearisierung der Winkelbeziehung 4.2, sowie Schrumpfungseffekte der nominellen Rahmenabmaße, welche im Folgenden nicht berücksichtigt werden, sind im Anhang A1 diskutiert.

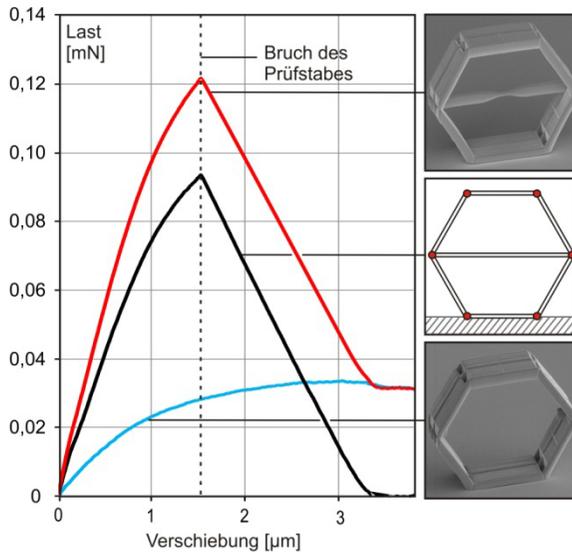


Abb. 4.2: Durch Subtraktion der an leeren Rahmen gemessenen Last-Verschiebungs-Kurven (blau) von der tatsächlicher Push-to-Pull Versuche (rot), kann der Steifigkeitseinfluss der Verbindungsknoten des hexagonalen Rahmens eliminiert werden. Die berechnete Lastdifferenz, ΔF (schwarz), beschreibt das Verhalten eines ideal gelenkig gelagerten Systems. Es sind Kurven für unbeschichtetes Polymer dargestellt.

Die Spannung im Prüfstab, σ_t , ergibt sich zu

$$\sigma_t = \frac{F_t}{A_1}$$

4.3

mit der Querschnittsfläche des Mittelstückes des Prüfstabes, A_1 , entsprechend

$$A_1 = \frac{\pi}{4} w_1^2 + w_1(h_1 - w_1)$$

4.4

mit der Stabbreite, w_1 und der Stabhöhe, h_1 , durch eine Anordnung eines Rechtecks und zwei Halbkreisen angenähert (Abb. 4.3a). Für σ_t gilt der Zusammenhang

$$\sigma_t = f_a \sigma_a + (1 - f_a) \sigma_p$$

4.5

wobei σ_a und σ_p die Spannungen in der Al_2O_3 -Schale bzw. im Polymerkern sind, f_a ist der Al_2O_3 -Anteil im Querschnitt. Alle gemessenen Zahlenwerte (siehe Anhang A2) der relevanten Abmessungsgrößen (Abb. 4.3) sind in Tabelle 2 im Anhang gegeben.

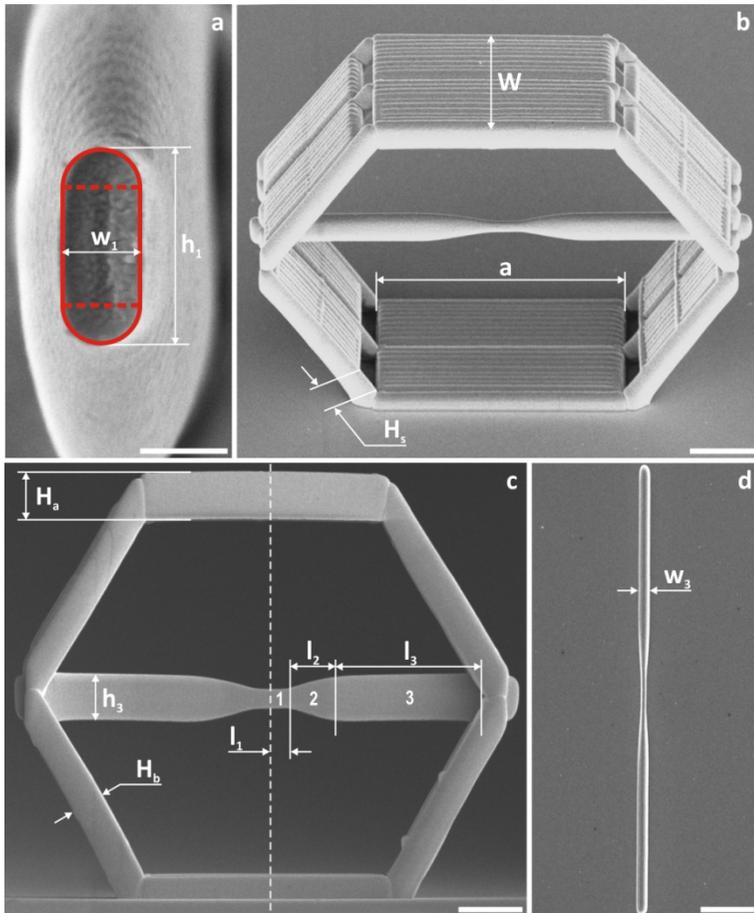


Abb. 4.3: Abmessungsgrößen des Push-to-Pull Mechanismus. (a) Querschnitt des Prüfstabmittelstücks, (b) Schrägsicht, (c) Vorderansicht, (d) Draufsicht Prüfstab ohne Rahmenstruktur.

Dehnung und Elastizitätsmodul können mit den Abmessungen des Prüfstabes über trigonometrische Beziehungen bestimmt werden. Unter Annahme der hexagonale Rahmen sei ideal steif, ergibt sich die Gesamtverlängerung einer Spiegelhälfte des Stabes, Δs , im ideal gelenkigen System in Abhängigkeit von u zu

$$\Delta s = a \cos \varphi(u) - a/2$$

4.6

Das Verhalten des aus drei Abschnitten bestehenden Prüfstabes (Abb. 4.3c) kann durch eine Reihenschaltung dreier Zylinderstäbe beschrieben werden (Abb. 4.4). Der näherungsweise trapezförmige Querschnittsverlauf der Verjüngung (2) wird hierbei durch einen Zylinder mittleren Querschnitts ersetzt. Die Gesamtverlängerung des Prüfstabes setzt sich aus der Summe der Einzelverlängerungen entsprechend

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3 = \varepsilon_1 l_1 + \varepsilon_2 l_2 + \varepsilon_3 l_3$$

4.7

zusammen.

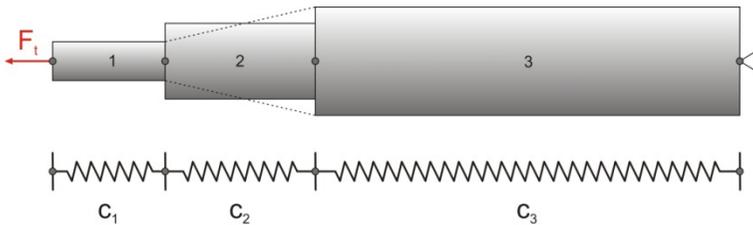


Abb. 4.4: Spiegelhälfte eines Prüfstabes als Reihenschaltung dreier Zylinderelemente mit unterschiedlicher Federsteifigkeit

Zwischen der anliegenden Kraft, F_t , und der Gesamtverlängerung, Δs , besteht der Zusammenhang

$$F_t = c \Delta s$$

4.8

mit der Gesamtfedersteifigkeit des Stabes, c . Durch die Reihenschaltung der drei Stabelemente kann c durch

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} + \frac{1}{c_3}$$

4.9

mit den Federkonstanten, c_i , der Stabsegmente 1-3 beschrieben werden. Mit

$$c_i = \frac{E_i A_i}{l_i}$$

4.10

wobei A_i die gemessene Querschnittsfläche und l_i die gemessene Länge des jeweiligen Abschnitts ist und Gl. 4.8, folgt:

$$\frac{\Delta s}{F_t} = \frac{l_1}{A_1 E_1} + \frac{l_2}{A_2 E_2} + \frac{l_3}{A_3 E_3}$$

4.11

Zusammen mit

$$E_i = f_{ai} E_a + (1 - f_{ai}) E_p$$

4.12

können die Elastizitätsmodule der Al_2O_3 Schicht E_a und des Polymerkerns E_p bestimmt werden. Vorausgesetzt nichtlineares Verhalten wie Plastizität ist auf den dünnsten Stabquerschnitt (1) beschränkt, ergibt sich die Dehnung ε_1 zu

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta s - F_t \left(\frac{l_2}{A_2 E_2} + \frac{l_3}{A_3 E_3} \right)}{l_1}$$

4.13

4.1.1 Finite-Elemente Verifikation

Das beschriebene Superpositionsverfahren zur Bestimmung der Last im Prüfstab wurde mittels Finite-Elemente Simulation verifiziert. Hierzu wurden Modelle eines Push-to-Pull Mechanismus mit (*real*) und ohne (*leer*) Prüfstab sowie eines ideal gelenkig verbundenen Systems (*ideal*) verglichen (Abb. 4.5). Der Polymerkern des Prüfstabes wurde mit Volumenelementen (solid185) modelliert, dessen Oberflächenknoten ideal mit der, mittels Schalenelementen (shell181) implementierten, Keramikbeschichtung verbunden sind. Innerhalb des hexagonalen Rahmens wurden beide Materialien als ebenfalls ideal verbundene Schalen modelliert. Translatorische und rotatorische Freiheitsgrade koinzidenter Knoten der Verbindungsstellen, an den Enden der Rahmenschalen, sind im *realen* und im *leeren* Modell gekoppelt. Im *idealen* Modell, mit gelenkigen Fachwerkknoten sind lediglich die translatorischen Freiheitsgrade gekoppelt. In allen Modellen sind die Knoten der vertikalen Spiegelachse in horizontaler Richtung sowie die Eckknoten der unteren horizontalen Rahmenschale in vertikaler Richtung eingespannt. Zur Belastung wurde eine Verschiebung auf die Eckknoten der oberen Rahmenschale eingebracht. Die Elementgröße im Hexagon Rahmen war $H_s/8$ und betrug etwa $(h_i - w_i)/30$ im Prüfstab (Vgl. Abb. 4.3). Um den Rechenaufwand zu minimieren wurden die Modelle entsprechend der vorliegenden Symmetrien auf 1/8 der in (Abb. 4.5a-b) gezeigten Struktur reduziert.

Es zeigte sich eine hohe Genauigkeit des Superpositionsverfahrens, welches in Abhängigkeit der Beschichtungsdicke 2.8-4.9 % niedrigere Werte als das tatsächlich gelenkig verbundene *ideal* Modell liefert. Für alle drei Modelle wurden bei einer Verschiebung von 300 nm die vertikalen Reaktionskräfte in Abhängigkeit von der Schalendicke der Al_2O_3 -Schicht berechnet und die Differenz von *real* und *leer* Modell mit den Werten des *ideal* Modells verglichen (Abb. 4.5c). Für die Abmessungen der Polymer-

Kernstruktur wurden die innerhalb der Polymer-Versuche gemessenen Werte verwendet (siehe Tabelle 2 im Anhang). Weiterhin wurden die berechneten Reaktionskräfte bei der mittleren Verschiebung bei Bruch, für die jeweilige Beschichtungsdicke der experimentellen Versuche, mit den gemessenen Bruchlasten, sowie die entsprechende Lastdifferenz, ΔF , mit den Werten des *ideal* Modells, verglichen (Abb. 4.5d). Auch hier konnte eine gute Übereinstimmung gezeigt werden. Für jede Schichtdicke wurden die entsprechenden Abmessungen der Experimente angewandt (siehe Tabelle 2 im Anhang). Eckverrundungen der Rahmenstruktur wurden in allen Modellen vernachlässigt.

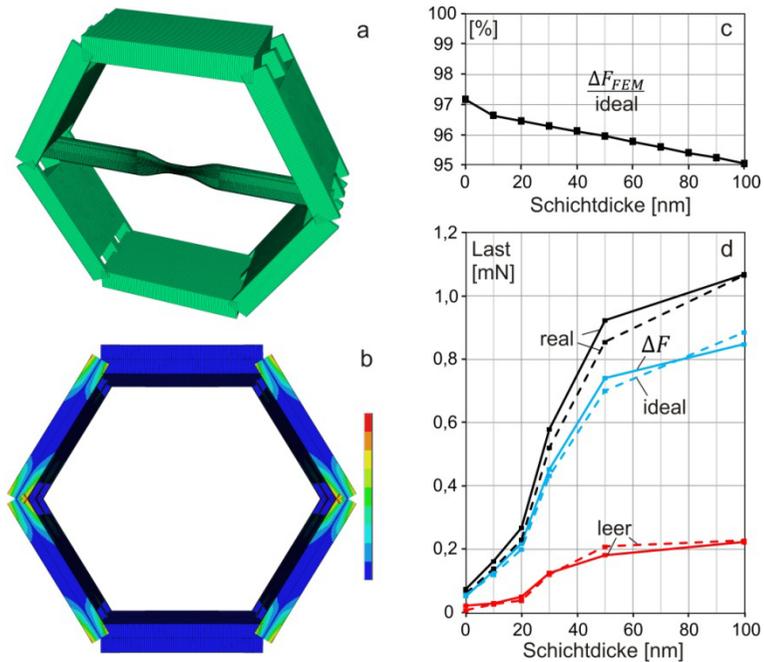


Abb. 4.5: Mittels FE-Simulation wurde der Superpositionsansatz zur Bestimmung von Last und Spannung im Prüfstab verifiziert. Modell eines Push-to-Pull Mechanismus (a) mit und (b) ohne Prüfstab. (c) Vergleich der Lastdifferenz ΔF_{FEM} von *real* und *leer* Modell mit dem *ideal* gelenki-

gen Modell in Abhängigkeit von der Al_2O_3 -Schichtdicke. (d) Experimentell gemessene Bruchlasten (durchgezogene Linien) im Vergleich mit den bei entsprechender Verschiebung berechneten Reaktionskräften (gestrichelte Linien).

4.2 Photopolymer (IP-Dip)

Um die Festigkeit der keramischen Beschichtung zu charakterisieren müssen zunächst die mechanischen Eigenschaften des Polymerkerns bekannt sein. Wie die meisten in der Lithographie eingesetzten UV-aushärtenden Lacke^{26(S. 66f)} ist IP-Dip ein Gemisch auf Epoxidharzbasis. Seine mechanischen Eigenschaften sind bislang allerdings noch nicht charakterisiert worden. Chemisch besteht jedoch große Ähnlichkeit zum weitverbreiteten Resist SU-8^{69,90}, welcher hier zu Vergleichszwecken herangezogen wird.

Wenn keine Beschichtung aufgebracht wurde ergibt sich nach Gl. 4.3 die Spannung im Material, σ_p , direkt aus F_t . Entsprechend vereinfacht sich Gl. 4.11 zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls, E_p zu

$$E_p = \frac{F_t}{\Delta s} \left(\frac{l_1}{A_1} + \frac{l_2}{A_2} + \frac{l_3}{A_3} \right) \tag{4.14}$$

und die Dehnungsbestimmung nach Gl. 4.13 zu

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta s - \frac{F_t}{E_p} \left(\frac{l_2}{A_2} + \frac{l_3}{A_3} \right)}{l_1} \tag{4.15}$$

Der Grad der chemischen Vernetzung und damit die mechanischen Eigenschaften in der Lithographie eingesetzter duroplastischer Lacke ist durch Prozessbedingungen wie der Höhe der UV-Licht Dosis bei der Belichtung, aber vor allem durch eine dem Entwicklungsprozess nachgeschaltete thermische Aushärtung (Post-Exposure Bake) bedingt.⁹⁰ Die mechanischen Eigenschaften gehen von zäh-viskos, ohne thermische Aushärtung in spröde-elastisch, bei maximaler Vernetzung über. Festigkeit und Steifigkeit steigen hierbei mit zunehmender Vernetzung an, wohingegen die Duktilität abnimmt. Abb. 4.6 zeigt den Einfluss der Aushärtungstemperatur und -dauer auf das Spannungs-Dehnungsverhalten von IP-Dip (a) und SU-8 (b). Die hier für IP-Dip ermittelten Kurven zeigen qualitativ ein vergleichbares Verhalten, zu den anhand von 130 μm dicken und 5 mm breiten Zugbändern⁹⁰ bestimmten Daten von SU-8. Unbehandelte IP-Dip Proben zeigen zäh-duktilen Charakter, mit einer oberen Streckgrenze von 30 MPa und einer Zugfestigkeit um 100 MPa, die Totaldehnung bei Bruch liegt im Bereich von 40-50%. Der Kurvenverlauf der ausgehärteten Proben ist hingegen über weite Teile linear elastisch, mit einer Streckgrenze von etwa 330 MPa und einer Zugfestigkeit um 550 MPa. Trotz der hohen Spannungen nimmt die Totaldehnung bei Bruch nur wenig ab und liegt deutlich oberhalb von 30%. Durch die Annahme in Gl. 4.13 bzw. 4.15, jegliche plastische Verformung sei auf den verjüngten Mittelteil des Prüfstabes konzentriert, ist die in Abb. 4.6a gezeigte plastische Dehnung von etwa 20% (durchgezogene Linie) jedoch als eine obere Grenze zu verstehen. Als untere Grenze kann die Verteilung der plastischen Dehnung auf alle Stababschnitte entsprechend ihrer Steifigkeit, c_i , angenommen werden (gestrichelte Linie). Die gezeigte Festigkeit von SU-8 ist sowohl im unbehandelten als auch im ausgehärteten Zustand wesentlich geringer als die von IP-Dip, in der Literatur werden Festigkeiten bis zu 130 MPa⁹¹ angegeben. Mit der Festigkeitszunahme durch die Aushärtung geht ein deutlicher Rückgang der Totaldehnung bei Bruch, ausgehend von über

30% im unbehandelten Zustand, auf weniger als 5% bei maximaler Vernetzung, einher. Der Elastizitätsmodul von IP-Dip wurde auf $1,5 \pm 0,2$ GPa im unbehandelten und $2,34 \pm 0,08$ GPa im ausgehärteten Zustand bestimmt, was gut mit Werten von SU-8^{90,91} übereinstimmt. Für SU-8 wird eine Sättigung der Vernetzungsaktivität nach etwa 20 min Backzeit, sowie oberhalb von 200°C kein weiterer Anstieg von Festigkeit und Steifigkeit durch Aushärtung angegeben.⁹⁰ Vergleichbares Verhalten vorausgesetzt, liegen die hier für ausgehärtetes Material bestimmten Werte ebenfalls im Bereich des Festigkeits- und Steifigkeitsmaximums von IP-Dip. Eventuelle Ausgangsunterschiede aufgrund von Probe zu Probe abweichender UV-Licht Dosen bei der Herstellung werden somit egalisiert.

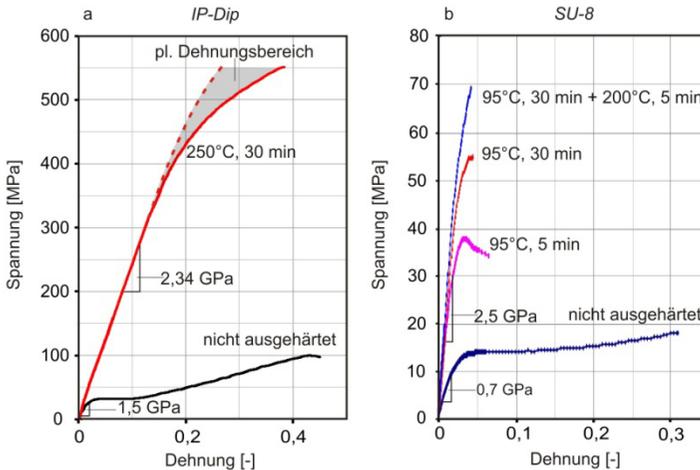


Abb. 4.6: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von IP-Dip in Abhängigkeit des Aushärtungszustandes. (a) Festigkeit und Steifigkeit von IP-Dip sind nach einem Post-Exposure Bake deutlich höher als vor der Wärmebehandlung, es sind gemittelte Kurven aus mindestens fünf Versuchen dargestellt. Durchgezogene Linie: plastische Dehnung auf Verjüngung des Prüfstabes konzentriert (Obergrenze). Gestrichelte Linie: Plastische Dehnung auf alle drei Prüfstababschnitte entsprechend ihrer Steifigkeit verteilt (Untergrenze). (b) Vergleichskurven SU-8.⁹⁰

Weiterhin konnte eine für Polymere typische Dehnratenabhängigkeit^{4(S.173-175),89} des mechanischen Verhaltens von IP-Dip gezeigt werden. Im Zustand ohne thermische Aushärtung nehmen Festigkeit und Steifigkeit mit steigender Dehnrates zu Abb. 4.7. Im ausgehärteten Zustand ist die Dehnratenabhängigkeit deutlich abgeschwächt.

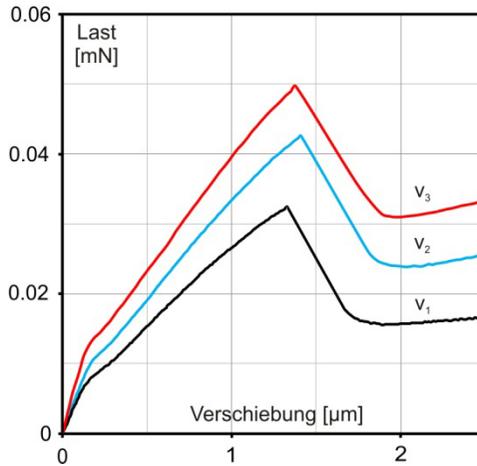


Abb. 4.7: Dehnratenabhängigkeit von IP-Dip (nicht ausgehärtet). Last-Verschiebungskurven dreier, mit unterschiedlicher Verschiebungsrate ($v_1 < v_2 < v_3$) getesteter, Push-to-Pull Strukturen.

4.3 ALD Al₂O₃-Dünnschichten

Aluminiumoxid-Dünnschichten wurden bei 250°C mittels ALD abgeschieden. Um Eigenschaftsunterschiede durch Temperatureinfluss zwischen den Tests auszuschließen, dienten Polymer Versuche, die in Vakuum, ebenfalls bei 250°C, für 30 min ausgehärtet wurden, als Referenz. Um auch dehnratenbedingte Abweichungen zu vermeiden wurden alle Tests mit einer konstanten Verschiebungsrate von 100 nm/s durchgeführt. Abb. 4.8a zeigt

Spannungs-Verschiebungs-Kurven von Komposit-Stäben aller getesteter Beschichtungsdicken sowie eines Versuches an einer Polymerprobe. Mit Ausnahme der Krümmung der Kurven unterhalb von etwa 100 nm (in der Regel aufgrund von Ausrichtungsungenauigkeiten, (siehe Kapitel 2.3.1) zeigen alle Kurven linear-elastisches Verhalten.

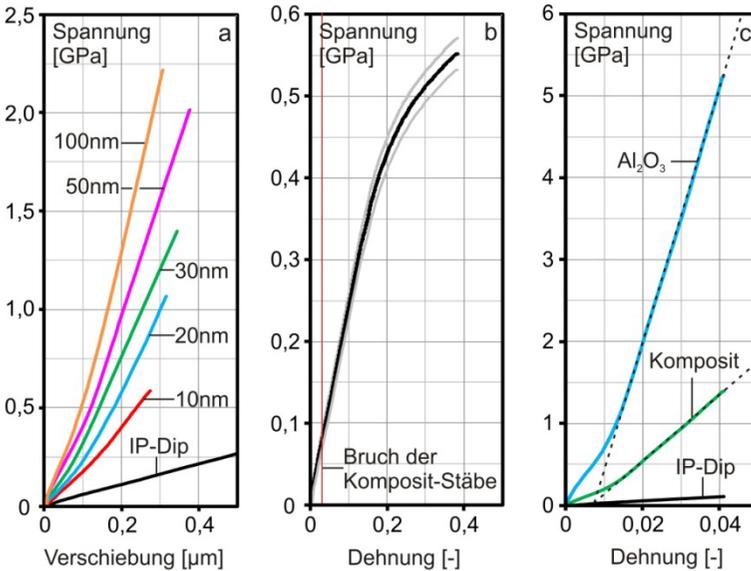


Abb. 4.8: Spannung und Dehnung der Al₂O₃-Schicht können mit Hilfe von Polymer-Referenzversuchen ermittelt werden. (a) Spannungs-Verschiebungs-Kurven für verschiedene Al₂O₃-Schichtdicken. (b) Gemittelte Spannungs-Dehnungs-Kurve von IP-Dip (in Vakuum ausgebacken: 250°C, 30 min) mit der Standardabweichung von 5 Tests (graue Kurven). (c) Gemessene Spannungs-Dehnungs-Kurven eines Komposits und von IP-Dip, sowie die daraus errechnete Kurve der Al₂O₃-Schicht (30 nm).

Um σ_a zu bestimmen kann Gl. 4.5 zu

$$\sigma_a = \frac{\sigma_t - (1 - f_a)\sigma_p}{f_a}$$

4.16

umgestellt werden. Da Bruch bei sehr kleinen Dehnungen auftritt, für die sich auch das Polymer elastisch verhält (Abb. 4.8b), kann für beide Materialien linear elastisches Verhalten angenommen werden. Die Spannung im Polymer, σ_p ist über die Beziehung

$$\frac{\sigma_t}{E_1} = \frac{\sigma_p}{E_p}$$

4.17

gegeben und wird anhand der Referenzversuche ohne Al_2O_3 Beschichtung ermittelt. Bei einer Dehnung entsprechend der Bruchdehnung der Komposit-Stäbe lag σ_p im Bereich von 80 ± 20 MPa (Abb. 4.8b). Mit $E_p = 2,34$ GPa sowie den Gleichungen 4.11 und 4.12 wurde der Elastizitätsmodul der Al_2O_3 -Schichten, E_a , zu 165 ± 35 GPa bestimmt, was mit Literaturangaben⁷⁹ für ALD Al_2O_3 übereinstimmt. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines Komposit-Stabes (Al_2O_3 Schichtdicke 30 nm, $f_a = 25\%$) ist in Abb. 4.8c dargestellt.

Die mittlere Bruchfestigkeit von Al_2O_3 in Abhängigkeit der Schichtdicke ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die Zugfestigkeit von ALD Al_2O_3 liegt in der Größenordnung von 3 bis 5 GPa, was 10-mal höher ist als Werte für konventionell gebräuchliches Aluminiumoxid, die im Bereich von 200 MPa bis 600 MPa liegen (Vgl. Tabelle 1). Mit sinkender Schichtdicke nimmt die Festigkeit von Werten um 3,5 GPa bei 100 nm bis auf über 5 GPa bei 50 nm stark zu. Im Rahmen der gemessenen Streuung ist die Festigkeit der Al_2O_3 -Schichten zwischen 10 und 50 nm konstant und liegt bei etwa 5,2 GPa, was mit einem Elastizitätsmodul von 165 GPa sehr nahe bei $E/30$ ist. Auffallend niedrig ist die Streuung der Werte innerhalb der Testreihen. Weibull Parameter, m , bis zu 69 wurden mittels F_t , bei Bruch durch die Maximum-Likelihood-

Methode^{51(S. 88-90)} mit einem Vertrauensniveau von 90% bestimmt. Es sei jedoch angemerkt, dass die Anzahl der Tests pro Schichtdicke für eine verlässliche Bestimmung von m zu niedrig war. Die Zahlenwerte aller experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 2 im Anhang gegeben.

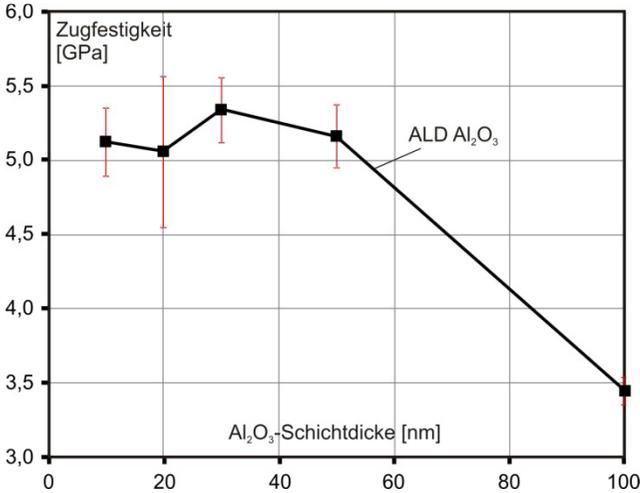


Abb. 4.9: In der Nanoskala steigt die Bruchfestigkeit von Al₂O₃ von 3,5 GPa bei 100 nm Schichtdicke auf Werte bis zu 5,5 GPa unterhalb von 50 nm stark an. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung auf Basis von mindestens fünf Tests an.

4.4 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass der entwickelte Ansatz zur Push-to-Pull Zugprüfung nanoskaliger Stäbe ein effizienter Weg zur Bestimmung der Festigkeit keramischer Dünnschichten von 10-100 nm Dicke ist. Die mechanische Charakterisierung von Schichten mit solch geringer Dicke geht im Allgemeinen mit großen experimentellen Schwierigkeiten einher. Probenherstellung und Handhabung sind oftmals problematisch und mit hohem Aufwand

verbunden, der Einfluss makroskopischer Substrate wie etwa in der Dünnschicht Nanoindentation⁹³ oder bei Substratbiegeversuchen⁹⁴ kann sich signifikant auf die Messergebnisse auswirken.⁷⁹ Je dünner dabei die zu untersuchende Schicht umso größer werden die genannten Problematiken. Nach bestem Wissensstand konnte die Festigkeit von Aluminiumoxid-Schichten mit Dicken unterhalb von 75 nm bislang nicht charakterisiert werden. Die Möglichkeit mittels 3D-DLW große Probenstückzahlen mit hoher Reproduzierbarkeit herzustellen sowie die Vielfalt möglicher Schichtmaterialien und das einfache Testverfahren mittels standardisierter Nanoindentation, qualifizieren den hier entwickelten Push-to-Pull Ansatz als eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung potentiell für die Mikroarchitektur geeigneter Materialien sowie von Dünnschichten im Allgemeinen.

Die exakte Abschätzung des Elastizitätsmoduls mittels Push-to-Pull ist problematischer als die Bestimmung der Festigkeit. Messfehler sowie Unsicherheiten im Bezug auf die exakten geometrischen Abmessungen multiplizieren sich hier, insbesondere da mehrere Materialien involviert sind. Hierdurch ergibt sich die relativ große Unsicherheit von ± 35 GPa in E_a . Mittels in situ Dehnungsmessung des verjüngten Prüfstababschnittes durch digitale Bildkorrelation könnte diese voraussichtlich deutlich reduziert werden. Die Berechnung von σ_a bei Bruch ist hingegen wesentlich genauer. Da E_a um einen Faktor von etwa 70 größer ist als E_p , ist die mögliche Schwankungsbreite in der für das Polymer berechneten Spannung bei Bruch, σ_p , entsprechend kleiner. Für Schichtdicken von 30 nm und mehr fällt σ_p zudem aufgrund des steigenden Al_2O_3 -Anteils kaum noch ins Gewicht.

Von der Makro- bis zur Nanoskala kann die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von der Materialstärke durch verschiedene Skalierungsgesetze beschrieben werden (Abb. 4.10), für Aluminiumoxid können drei Bereiche unterschieden werden.

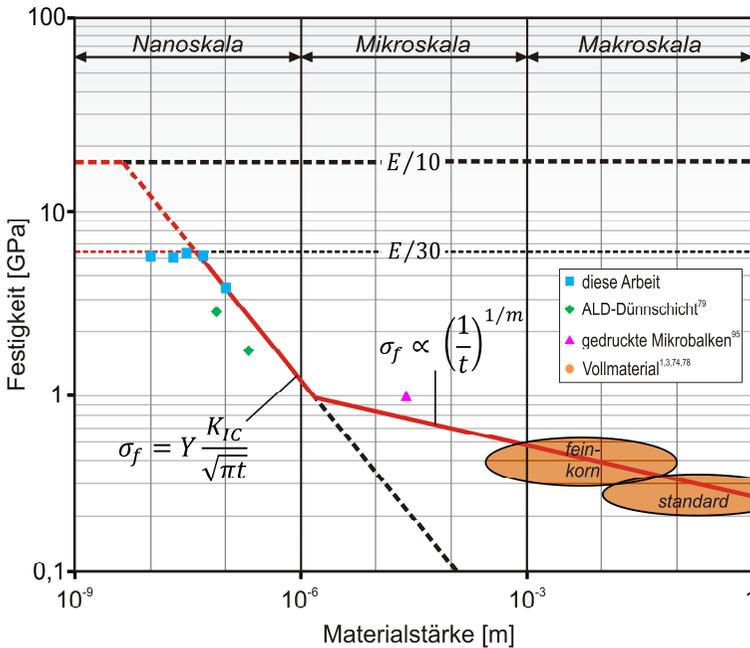


Abb. 4.10: Größenabhängige Festigkeit von Aluminiumoxid von der Makro- bis zur Nanoskala, theoretisches Modell im Vergleich mit experimentellen Daten^{1(S. 84),3(S. 489),74,78,79,95}. Über die Größenordnungen hinweg kann der Zusammenhang zwischen Festigkeit und Materialstärke durch verschiedene Skalierungsgesetze beschrieben werden.

(I) Statistische Festigkeitszunahme. Im Makroskopischen ist die tendenzielle Zunahme der Festigkeit keramischer Bauteile mit sinkenden Abmessungen aus der Praxis bekannt.^{3(S. 449-457),51(S. 90-93)} Voraussetzend hierfür wird angenommen, ein Körper mit Volumen, V , bestehe aus einer gewissen Anzahl von Volumenelementen mit einheitlicher Größe, die unabhängig vom absoluten Volumen des Körpers jeweils eine ebenfalls einheitliche, statistische Verteilung an Defekten besitzen. Für eine Schalenstruktur mit gegebener Fläche gilt $V \propto t$ und es folgt ein Skalierungsgesetz der Festigkeit entsprechend

$$\sigma_f \propto \left(\frac{1}{V}\right)^{1/m} \propto \left(\frac{1}{t}\right)^{1/m}$$

4.18

Mit der Materialdicke, t , anstelle von V (siehe Abb. 4.10).⁹⁶ Je nach Höhe des Weibull moduls, m , kommt es bei sinkenden Abmessungen zu geringer bis moderater Festigkeitszunahme mit abnehmender Dicke. Die in dieser Arbeit abgeschätzten sehr hohen Werte für m , von bis zu 69, sind vermutlich lediglich einer normalen experimentellen Streuung zuzuschreiben und deuten darauf hin, dass in der Nanoskala kein charakteristisches Versagen des schwächsten Gliedes mehr vorliegt. Um jedoch starke größenbedingte Verfestigung, wie hier vorliegend, nach Gl. 4.18, zu beschreiben, wären sehr kleine Werte für m , also eine sehr hohe Streuung nötig. Entsprechend ist eine solche Abschätzung, wie an anderer Stelle⁹⁶ beschrieben, nicht zweckmäßig.

(II) Größeneffekt der Bruchfestigkeit. Die beobachtete dramatische Zunahme der Festigkeit der Al_2O_3 -Schichten auf der Nanoskala kann mit Hilfe der in Kapitel 1.3.2 beschriebenen Theorie zum Größeneffekt in der Bruchfestigkeit spröder Materialien erklärt werden. In solch kleinen Dimensionen kann die Defektgröße nicht mehr als unabhängig vom Volumen eines Körpers angenommen werden. Eher gilt nun der deterministische Ansatz, dass diese durch dessen Größe selbst bestimmt ist. Mit $a_i=t$, $K_{IC}=1,89 \text{ MPa m}^{0,5}$ als die Bruchzähigkeit von ALD Al_2O_3 ⁸⁰ und $Y=1$ (Riss quer zur Belastungsrichtung in der unendlich ausgedehnten Platte)^{3(S. 426)}, ergibt sich die Bruchfestigkeit nach Gl. 1.3 zu

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi t}} \propto \left(\frac{1}{t}\right)^{1/2}$$

4.19

und das theoretische Modell steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten dieser und anderer Arbeiten (Abb. 4.10). Für größere Materialdicken, im Mikrometerbereich und darüber hinaus unterschätzt der Zusammenhang nach Gl. 4.19 die Festigkeit hingegen zunehmend. Diese würde bei einer Dicke von etwa 100 μm bereits unter 100 MPa fallen und für Millimeter, Zentimeter und Meterabmessungen praktisch gegen null streben. So gilt Gl. 4.19 umgekehrt auch nicht im Makroskopischen und das reale Skalierungsverhalten der Festigkeit geht voraussichtlich im Mikrometer- bis Sub-Mikrometerbereich in Gl. 4.18 über.

(III) Spannungsplateau – theoretische Festigkeit. Die Ergebnisse dieser Arbeit stützen die These eines Übergangs unterhalb einer kritischen Dicke, t^* , von einer Verfestigung nach Gl. 4.19 zu einer Region, in der die Bruchspannung, unabhängig von der Schichtdicke, im Bereich der theoretischen Festigkeit, σ_{th} , verbleibt. Für eine Schichtdicke von 50 nm und darunter nimmt die Festigkeit nichtmehr mit abnehmender Dicke zu. Die innerhalb dieses Plateaus gemessenen Festigkeitswerte liegen für $E=165 \text{ GPa}$ ⁷⁹ jedoch noch deutlich unterhalb der im Allgemeinen angewandten Abschätzung von $\sigma_{th} = E/10$. Mit der aus plastischem Versagen abgeleiteten Abschätzung $\sigma_{th} = E/30$, welche jedoch auch als untere Grenze für sprödes Materialverhalten angewandt wird,^{19,96} stimmen Theorie und die experimentellen Daten dieser Arbeit allerdings gut überein. Mit $K_{IC}=1,89 \text{ MPa m}^{0,5}$ und $\sigma_f = E/30$, würde die entsprechende kritische Dicke, t^* , nach Gl. 4.19, 40 nm betragen, was ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem gefundenen Plateau unterhalb von 50 nm liefert. Unter der Voraussetzung, dass nach wie vor ein fehlerbehaftetes Material vorliegt, würde somit das Erreichen der theoretischen Festigkeit bei $E/30$ die postulierte Defekt-Insensitivität¹⁹ bedeuten. Entspricht die anliegende Spannung dem theoretischen Maximum, σ_{th} , können an den Materialfehlern keine zusätzlichen Spannungsüberhöhungen existieren, wie sie eigentlich nach der

linear-elastischen Bruchmechanik auftreten sollten (Abb. 4.11). Die Abweichung zwischen der erreichten Plateauspannung von $E/30$ und $E/10$ deutet andererseits darauf hin, dass durch Materialfehler bedingtes Versagen noch immer der vorherrschende Versagensmechanismus ist. Unterhalb von t^* könnte die Fehlergröße ein prozessbedingtes Minimum erreicht haben und somit nicht mehr direkt von t abhängen und in ihrer Größe kaum noch streuen. Diese Überlegung ist im Einklang mit den sehr hohen abgeschätzten Weibull Moduli. Aufgrund des Prozessablaufes einer ALD Abscheidung können die hierbei entstehenden Materialfehler eher als sphärische Poren angenommen werden, scharfe Risse sind wenig wahrscheinlich. Das Vorhandensein einer gewissen Porosität spiegelt sich bereits in der gegenüber Vollmaterial reduzierten Dichte und Steifigkeit wieder. Die Spannungsüberhöhung an einer Kreiskerbe in einer auf einachsigen Zug beanspruchten ebenen Platte ist für den Fall unendlicher Ausdehnung ($d/D \rightarrow 0$) gleich 3 (Abb. 4.11). Für $d/D \rightarrow 1$ liegt der Spannungsintensitätsfaktor bei zwei, gleiches gilt, wie eine Finite-Elemente-Analyse ergab, für dreidimensionale kugelförmige Einschlüsse bei $d/D \rightarrow 0$. Für rotationselliptische Poren mit Längsachse quer zur Belastungsrichtung steigt die Spannungsüberhöhung demgegenüber an. Entsprechend kann man für eine Schichtspannung von etwa 5 GPa Kerbspannungen von bis zu 15 GPa erwarten, was dann tatsächlich $E/10$ entspricht.

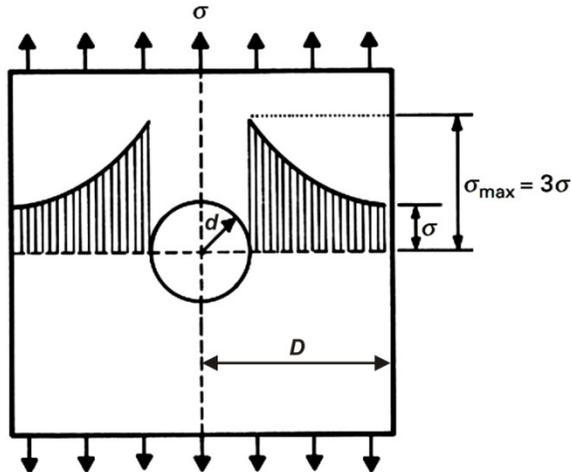


Abb. 4.11: Kerbspannung am Kreisloch in der ebenen Platte. Ausgehend von einem Wert von zwei für $d/D \rightarrow 1$ steigt das Spannungsmaximum, σ_{max} , mit $d/D \rightarrow 0$ auf das Dreifache der anliegenden Spannung, σ .^{3(S. 411)}

Kürzlich veröffentlichte Studien mit mikroskaligen Al_2O_3 -Hohlstrukturen⁶⁰, die ebenfalls mittels 3D-DLW und ALD hergestellt wurden, zeigten, dass keramische Dünnschichten auch ohne den Einfluss eines Polymersubstrates mechanisch hoch belastbar sind. Andererseits ist aus der Bruchmechanik von Dünnschichten mit Anbindung an ein Substrat, die hemmende Wirkung des Substrates auf die Rissausbreitung bekannt, wodurch eine höhere Zähigkeit als an freistehenden Schichten ermöglicht wird.^{97,98} Nach Griffith⁵⁰ breitet sich ein Riss aus, sobald die, im Zuge dessen freiwerdende, elastische Dehnungsenergie größer ist als die Oberflächenenergie der dadurch entstandenen neuen Oberfläche. Die Oberflächenenergie skaliert sowohl mit als auch ohne Substrat mit der Bruchfläche, at , wobei a die Risslänge und t die Schichtdicke ist (Abb. 4.11). Die elastische Dehnungsenergie hängt hingegen vom Materialvolumen ab, das durch den Riss relaxiert wird und entspricht bei freistehender Schicht in etwa a^2t , mit Anbin-

dung an ein Substrat jedoch at^2 . Ist t gegenüber a klein, wird also die Rissausbreitung in der Schicht mit Substrat, gegenüber einer freistehenden, erschwert. Demnach könnte auch die Präsenz des Polymerkerns zu den hier erzielten hohen Festigkeiten beitragen, indem die effektive Risszähigkeit erhöht wird. Interessant ist dabei, dass sich aus dem beschriebenen Energiegleichgewicht ein zu Gl. 4.19 proportionales Skalierungsverhalten der Festigkeit in Abhängigkeit von t ergibt. Da hier sowohl Polymer als auch Al_2O_3 -Schicht nanoskalige Abmessungen besitzen, ist das von Dünnschichten auf makroskopischen Substraten bekannte charakteristische Verhalten jedoch nicht unbedingt gegeben.

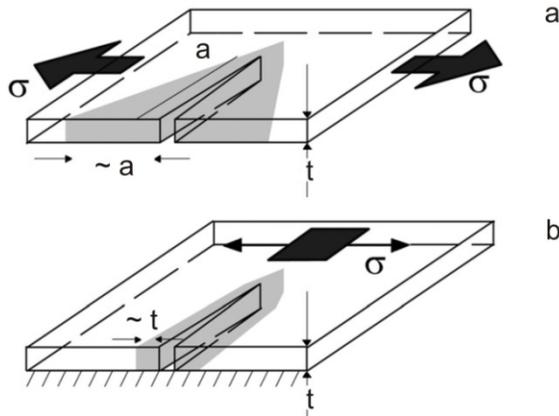


Abb. 4.12: (a) Riss in der freistehenden Schicht (b) und mit Anbindung an ein Substrat. Das Materialvolumen, dessen elastische Dehnungsenergie durch den Riss beeinflusst wird, ist grau dargestellt.⁹⁷

Die Festigkeit spröder linear-elastischer Kunststoffe wie Epoxidharze kann wie die von Keramiken durch die Bruchmechanik beschrieben werden.^{3(S. 507-517),97} So liegt es nahe, dass auch hier ein entsprechender Größeneffekt vorliegt. Die sehr hohe Festigkeit ausgehärteter IP-Dip Proben im Vergleich zu SU-8, dessen Eigenschaften an eher makroskopischen Proben ermittelt wurde, könnte demnach ebenfalls mit den hier vorliegenden geringen

Abmessungen der Prüfstabquerschnitte von wenigen hundert Nanometern zusammenhängen. Für Epoxidharze liegt die Bruchzähigkeit, K_{IC} , zwischen 0,6 und 1,2 MPa m^{0.5,1(S.56),3(S.514),97(S.52)}. Bei einer für SU-8 typischen Festigkeit im Bereich von 100 MPa^{90,91} ergibt sich mit $Y=1$ nach Gl. 1.3 eine kritische Risslänge von mindestens 3 μm . Breite und Höhe des Prüfquerschnittes sind hier bereits kleiner als 1 μm , entsprechend muss die Festigkeit der IP-Dip Proben deutlich oberhalb von 100 MPa liegen. Da der Elastizitätsmodul keinem vergleichbaren Größeneffekt folgt ist eine verhältnismäßig extreme Kombination von hoher Festigkeit und niedriger Steifigkeit die Folge. Durch die Verlängerung der Hook'schen Gerade mit gleichbleibender Steigung werden hohe Dehnungen ermöglicht. Mit 330 bzw. 550 MPa sind sowohl die für ausgehärtetes IP-Dip bestimmte Streckgrenze als auch die Zugfestigkeit bei $E=2,34$ GPa oberhalb von $E/10$, aber noch unterhalb von E/π .

Es sei hier angemerkt, dass die Verschiebung bis zum Bruch der Polymerexperimente mit über 5% der Ausgangshöhe der Rahmenkonstruktion deutlich höher ist als für Versuche mit Keramikbeschichtung. Die für kleine Verschiebungen linearisierte Winkelbeziehung 4.2 verliert somit mathematisch zunehmend an Genauigkeit, wodurch vor allem die Stabverlängerung, Δs , formal unterschätzt würde. Anhand von in situ Messungen von Δs bei Bruch konnte aber dennoch eine gute Übereinstimmung gezeigt werden, da bei größeren Verschiebungen ein Teil dieser der elastischen Verformung der Rahmenstruktur zufällt (siehe Anhang A1). Die gefundene plastische Dehnung liegt demnach nahe am in Abb. 4.6 gezeigten Minimum oder gar noch darunter. Im Hinblick auf die Aussagekraft der Polymerdaten bei größeren Verschiebungen wäre unter diesem Gesichtspunkt die Bestimmung einer Gültigkeitsgrenze für den angewandten Superpositionsansatz zweckmäßig.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass zwei wesentliche Schwächen makroskopischer Keramiken, die niedrige Zugfestigkeit sowie ihre hohe Streuung für mittels ALD abgeschiedene nanometer-dünne Schichten nicht mehr relevant sind. Ähnlich gute Eigenschaften sind von Nanodrähten mit vergleichbar kleinen Durchmessern bekannt.^{22,25} Biologischen Materialien gelingt es solche Größeneffekte durch einen komplexen hierarchischen Aufbau auszunutzen,^{14,15,53} eine solche Strukturierung technischer Materialien ist jedoch kaum realisierbar. Durch Mikroarchitektur kann es dennoch gelingen diese Effekte weit über die Nanoskala hinweg zu transportieren, wodurch der Weg für Strukturmaterialien mit höchster spezifischer Festigkeit geebnet würde. Hier konnte gezeigt werden, dass maximale größenbedingte Verfestigung von ALD Aluminiumoxid im Bereich unterhalb von 50 nm Materialstärke mit Festigkeiten um $E/30$ erreicht wird. Da σ_{th} und damit t^* mit E skalieren, sind für steifere Materialien noch geringere Dicken zu erwarten. Weiterhin deuten die hier gezeigten Ergebnisse darauf hin, dass auch bei spröden Polymeren oder im Allgemeinen, Materialien, deren Versagensverhalten durch die linear-elastische Bruchmechanik bestimmt ist, ein zu Keramiken vergleichbarer Größeneffekt in der Festigkeit vorliegt. In vielen Fällen folgt die Festigkeit von Metallen einem ähnlichen Skalierungsgesetz.²²⁻²⁴ Vor diesem Hintergrund ist auch der Einsatz von metallischen Dünnschichten, auch in Kombination mit Keramiken in der Mikroarchitektur interessant. Die Möglichkeiten zur Abscheidung auf den Strukturen sind jedoch hinsichtlich Konformität und mechanischer Schichtqualität noch begrenzt.⁵⁷

5 Strukturcharakterisierung

Unabhängig von der Längenskala ihrer Strukturierung sind optimal designte Architekturen stochastischen zellularen Materialien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften überlegen.^{5,8,11} Ob jedoch durch Mikroarchitektur gegenüber makroskopischen Topologien wesentlich höhere Verhältnisse von Festigkeit zu Dichte erreichbar sind, hängt allein von der Wirkungsstärke der beschriebenen Größeneffekte ab. Um die Nutzbarkeit der größenbedingten Materialverfestigung in den entwickelten mechanischen Metamaterialien mit Mikroarchitektur (siehe Abb. 3.3) zu untersuchen, wurden Druck- und Zugversuche durchgeführt. Um die Wechselwirkung der Größeneffekte mit dem jeweiligen Strukturdesign zu charakterisieren wurde die Schichtdicke der Aluminiumoxid-Schalen zwischen 10 und 200 nm variiert.

5.1 Druckbelastung

Uniaxiale Druckversuche wurden mittels Nanoindentation mit Diamant Flat-Punch-Spitze ($\varnothing 100 \mu\text{m}$) durchgeführt (Abb. 5.1).



Abb. 5.1: Seitenansicht eines in situ Druckversuches einer Polymer Fachwerkstruktur mit kubischen, dreieckig verspannten Einheitszellen (Design V).

Ausgehend von den gemessenen Kraft-Verschiebungs-Kurven wurde die technische Spannung mit Hilfe der nominellen Stirnfläche, A_n , und die technische Dehnung mit der nominellen Gesamthöhe der Strukturen, h_n , bestimmt (Abb. 5.2a). Die Zahlenwerte für A_n und h_n der jeweiligen Strukturen können Tabelle 3 bzw. Tabelle 4 im Anhang entnommen werden. Die Druckfestigkeit ist als die Maximalspannung vor Versagen definiert, die Steifigkeit entspricht der maximalen Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Abb. 5.2c). Im Herstellungsprozess kommt es zu einer Schrumpfung der Strukturen um etwa 5% (siehe Anhang A4). Werden die Gesamthöhe bzw. die Strukturkantenlänge, unter Berücksichtigung dieser, gegenüber den nominellen Werten um 5% verkürzt angenommen, erhöhen sich die Festigkeit und die Dehnungen leicht, die Steifigkeit bleibt weitgehend unverändert. (Abb. 5.2d).

Aufgrund der geringen Abmessungen kann die Dichte der Strukturen nicht gemessen werden und wurde auf Basis von 3D CAD-Modellen der jeweiligen Einheitszellen mit nominellen Längenabmessungen (Abb. 5.2b), sowie den gemessenen Querschnitten der Polymerkernstrukturen (siehe Anhang A4) berechnet. Die Polymermasse pro Einheitszelle ergibt sich mit dem Volumen und der Dichte von IP-Dip (1,2-1,4 g/cm³). Die Oberfläche des Polymerkörpermodells (ohne die äußeren Schnittflächen) liefert, mit der jeweiligen Dicke der Beschichtung multipliziert, das Keramik-Volumen und mit der Dichte von Al₂O₃ (2,7 g/cm³ bei Abscheidung bei 90°C, bzw. 3,0 g/cm³ bei Abscheidung bei 250°C) die Keramikmasse pro Einheitszelle. Mit den beiden Massen und dem nominellen Volumen der Einheitszelle, V_n folgt die Struktur-dichte. Mit der Einheitszellkantenlänge 10 µm beträgt das Polymervolumen der kubisch-verspannten Zelle (V) 9,56% des Zellvolumens V_n (siehe Tabelle 5 im Anhang). Unter Berücksichtigung einer Schrumpfung der Längenabmessungen um 5%, jedoch

gleichbleibenden Querschnitten steigt die relative Dichte auf 10,5%.

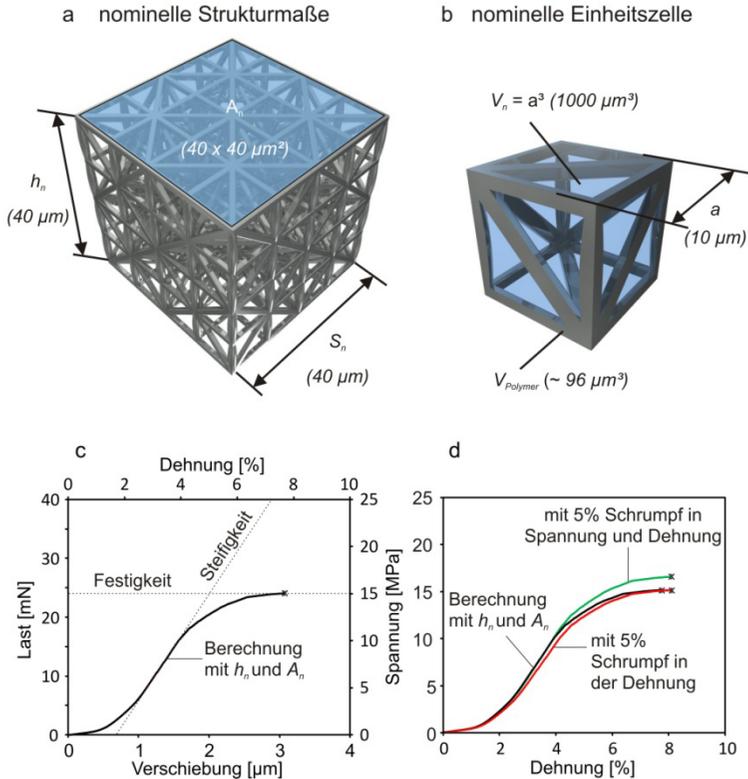


Abb. 5.2: Berechnung von Spannung, Dehnung und Dichte, am Beispiel eines kubisch-verspannten Fachwerkes (V) ($a = 10 \mu\text{m}$). (a) nominelle Strukturmaße: Höhe, h_n , Strukturkantenlänge, S_n , Stirnfläche, A_n . (b) Nominelle Einheitszelle mit dem zur Dichteberechnung verwendeten Vergleichsvolumen, V_n . (c) Gemessene Last-Verschiebungs-Kurve sowie die daraus, mittels A_n und h_n , berechnete Spannungs-Dehnungs-Kurve. (d) Kurvenverlauf mit und ohne Berücksichtigung einer Schrumpfung um 5%.

Da Schrumpfungen ungleichmäßig verteilt auf die Strukturgeometrien auftreten, ist eine Berücksichtigung dieser Effekte in der Auswertung der experimentellen Daten, auch im Hinblick auf die exakte messtechnische Erfassung dieser, eher impraktikabel und wurde hier vernachlässigt. Entsprechend werden sowohl die Festigkeit als auch die Dichte unterschätzt. Wie beschrieben, sind die Abweichungen jedoch verhältnismäßig gering. In der spezifischen Festigkeit wirken sich die entstehenden Fehler weiterhin ausgleichend entgegen.

5.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst wurden die Topologien I-V untersucht, folgende Abmessungen und Prozessbedingungen galten: Die Kantenlänge der Waben (I) betrug $3\ \mu\text{m}$ und deren Höhe $10\ \mu\text{m}$, die Kantenlänge der hexagonal-prismatischen Fachwerke (II) war $5\ \mu\text{m}$, deren Höhe $10\ \mu\text{m}$. Die kubischen Zellen der Fachwerke III-V besaßen eine Kantenlänge von $10\ \mu\text{m}$. Es wurden Stabquerschnitte der Polymerkerne mit Abmessungen von $900\text{-}1600\ \text{nm}$ implementiert. Die Wandstärke der Wabenstrukturen betrug $580\ \text{nm}$. Alle Abmessungen sind in Tabelle 3 im Anhang gegeben. Aluminiumoxid-Schichten von $10\text{-}200\ \text{nm}$ Dicke wurden bei 90°C mittels ALD abgeschieden.

Festigkeit und Steifigkeit der Strukturen nehmen mit wachsender Dicke der abgeschiedenen Al_2O_3 Schicht stark zu. Abb. 5.3 zeigt Spannungs-Dehnungskurven des kubisch-verspannten Fachwerkes (V) für Schalendicken von $0\text{-}200\ \text{nm}$. Unabhängig von der Schichtdicke bleiben die Abmessungen der Polymer-Kernstruktur unverändert. Ausgehend von niedrigen Werten um $2\ \text{MPa}$ für nicht ausgehärtete, rein polymerische Strukturen, steigt die Druckfestigkeit mit zunehmender Schichtdicke auf über $34\ \text{MPa}$ an. Gleichzeitig nimmt der Elastizitätsmodul von etwa $0,1$ auf $1,4\ \text{GPa}$ zu. Von Experiment zu Experiment verschiedenes nichtli-

neares Verhalten bei niedriger Dehnung ist durch Ausrichtungsungenauigkeiten sowie durch Partikel auf den Kontaktflächen zwischen Indenterspitze und den Strukturen bedingt (siehe Kapitel 2.3.1).

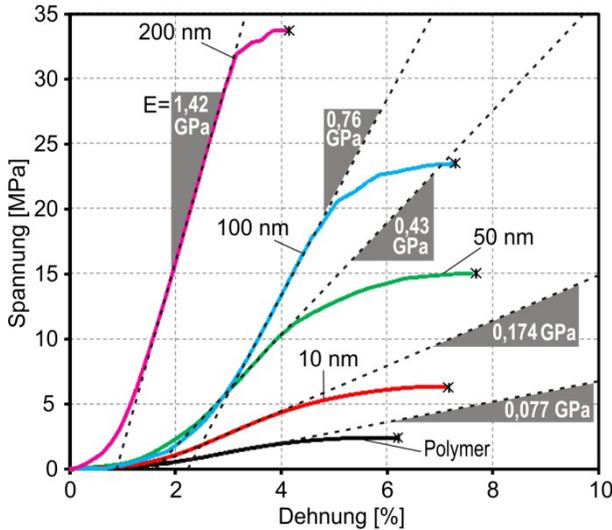


Abb. 5.3: Spannungs-Dehnungs-Kurven kubisch-verspannter Fachwerke (Design V). Auf polymerischen Kernstrukturen wurden Al_2O_3 -Schichten, der angezeigten Dicke abgeschieden. Mit zunehmender Schichtdicke steigen Druckfestigkeit und Steifigkeit gegenüber Polymerstrukturen ohne Beschichtung deutlich an.

Die spezifische Festigkeit der Strukturen ist sowohl von der jeweiligen Topologie sowie der Al_2O_3 -Schichtdicke abhängig. Abb. 5.4 zeigt das Verhältnis von Festigkeit zu Dichte der Strukturdesigns I, II und V, in Abhängigkeit der Schalendicke des Aluminiumoxids. Die spezifische Druckfestigkeit aller Topologien nimmt zu, sobald Al_2O_3 -Schichten abgeschieden werden, da die Festigkeit von Al_2O_3 wesentlich höher ist als die von IP-Dip. Jedoch wird die Zunahme mit wachsender Schichtdicke geringer (Design II) oder geht gar in eine Sättigung über (Design I, V). Wabenstrukturen mit

nur 15% Al_2O_3 (Vollmaterialvolumenanteil bei 50 nm) erzielen vergleichbare spezifische Festigkeit wie solche mit 40% (Vollmaterialvolumenanteil bei 200 nm). Unabhängig von der Schichtdicke erreichen die Wabenstrukturen deutlich höhere spezifische Druckfestigkeiten als die Fachwerke. Topologie III verhält sich ähnlich zu II, erreicht jedoch für alle Schichtdicken geringere Werte. Die Architekturen IV und V erzielen annähernd dieselben Werte (III und IV sind hier nicht dargestellt). Bei Schichtdicken unterhalb von 100 nm sind die kubisch-verspannten Fachwerke IV und V effizienter als das hexagonal-prismatische Design (III), oberhalb von 100 nm sind die Verhältnisse umgekehrt. Die experimentellen Ergebnisse aller untersuchten Strukturen sind in Tabelle 5 im Anhang gegeben.

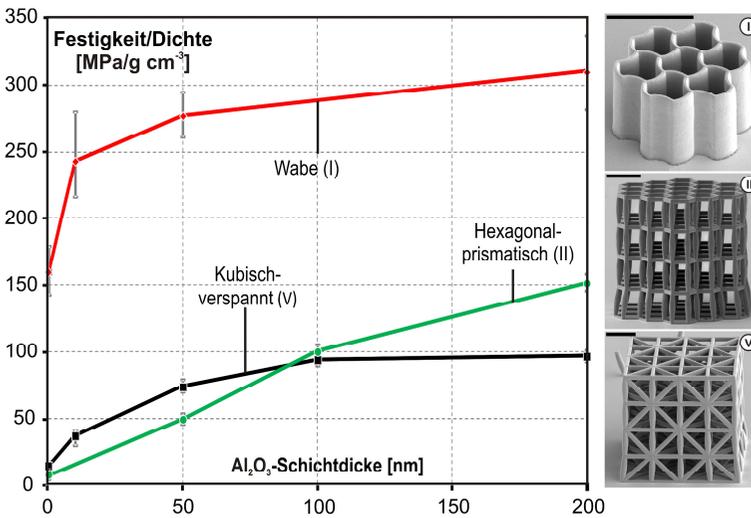


Abb. 5.4: Spezifische Druckfestigkeit als Funktion der Al_2O_3 -Schichtdicke, der gezeigten Strukturtopologien im Vergleich (Maßbalken der REM Aufnahmen: 10 μm). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung auf Basis von mindestens 5 Tests an.

Der vorherrschende Versagensmechanismus geht mit wachsender Al_2O_3 -Schalendicke von Strukturinstabilität durch Knicken bzw. Beulen in Materialversagen durch Bruch über, abhängig von der jeweiligen Topologie tritt dieser Wandel bei unterschiedlichen Schichtdicken ein (Abb. 5.5). Rein polymerische und dünner beschichtete Strukturen kollabieren durch Knicken oder Beulen. Die Fachwerke IV und V versagen im polymerischen Zustand und bei dünner Beschichtung durch lokales Stabknicken (Abb. 5.5a).⁶¹ Mit wachsender Schichtdicke der Al_2O_3 -Schalen ist das Versagensbild vermehrt von Sprödbbruch geprägt. Ab 50 nm tritt zunehmend Bruch an den Fachwerkknoten und bei 200 nm schließlich auch Scherbruch der vertikalen Streben auf (Abb. 5.5b-e). Das spröde Zerspringen der Wabenstrukturen (Abb. 5.5j) oberhalb von 10 nm, deutet darauf hin, dass diese, verglichen mit den Fachwerken, Instabilität bereits bei geringerer Schichtdicke widerstehen. Die Fachwerke II und III erlauben globale Knickmodi (Abb. 5.5h),⁶¹ ihr Versagensbild ist ab 100 nm Dicke von Sprödbbruch gekennzeichnet. Ob im Allgemeinen Materialversagen durch Instabilität oder Instabilität durch Materialversagen eintritt, kann jedoch, insbesondere im Grenzbereich bei mittleren Schichtdicken, nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

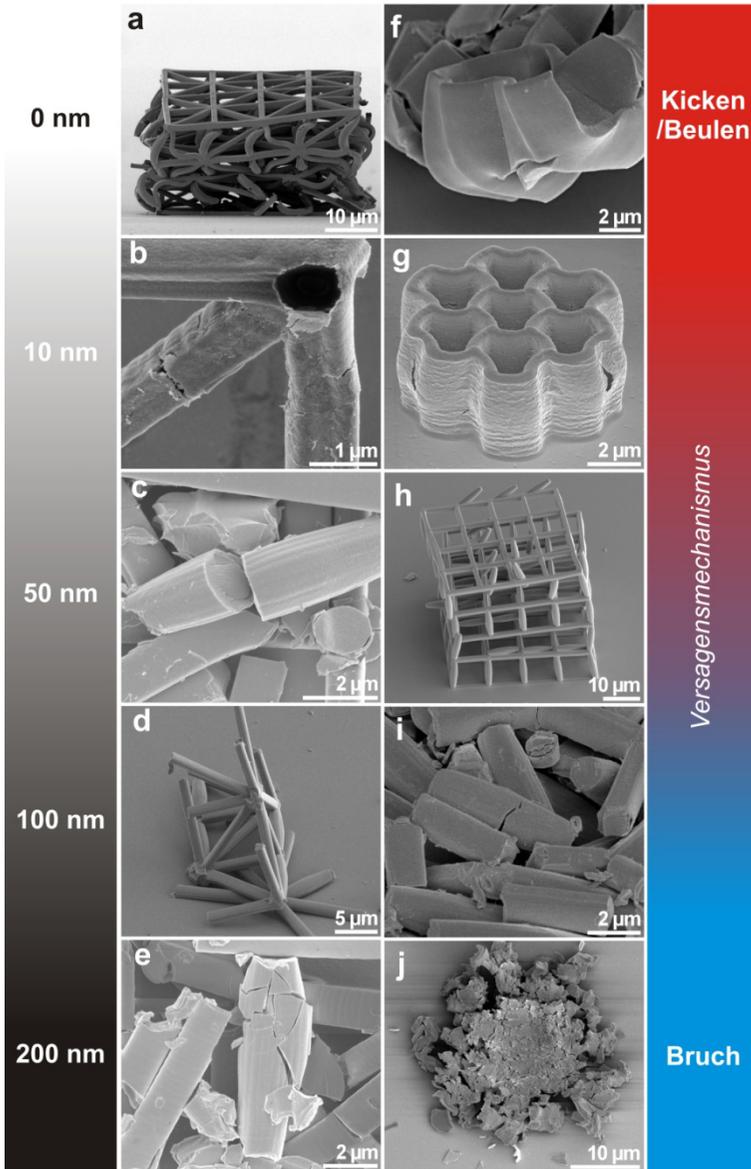


Abb. 5.5: Versagte Strukturen verschiedener Architektur und Al_2O_3 Schalendicke (links: Design V; rechts: Design I-III). (a) Die Polymerfachwerke (nicht ausgehärtet) IV und V versagen durch Stabknicken mit großer plastischer Verformung. (b) Bei 10 nm treten weiterhin Netzwerke von Oberflächenrissen und schuppenartiges Abblättern der Al_2O_3 -Schicht auf. (c) Bei 50 nm Schichtdicke wurde Sprödbruch an den Kerben der Fachwerkknoten sowie in den vertikalen Streben, quer zur Belastungsrichtung beobachtet. (d) Bei 100 nm Schichtdicke trat Bruch vorwiegend an den Fachwerkknoten auf. (e) Schubversagen einer vertikalen Strebe bei 200 nm Schichtdicke. (f) Polymerwaben (nicht ausgehärtet) versagen durch Schalenbeulen mit plastischer Verformung. (g) Bei 10 nm Schichtdicke führt Schalenbeulen zu Netzwerken von Oberflächenrissen und schließlich zu vertikaler Rissausbreitung durch Querzug. (j) Waben mit dickerer Beschichtung zerspringen spröde. (h) Design II und III versagen mit und ohne Beschichtung durch globales Knicken und anschließendem Bruch. (i) Ab 100 nm Dicke wurde Sprödbruch an den Kerben der Fachwerkknoten sowie Bruch der Vertikalstreben quer zur Belastungsrichtung beobachtet.

Strukturverkleinerung

Mit dem Ziel die größenbedingte Festigkeitssteigerung der Aluminiumoxid-Schalen noch besser nutzen zu können, wurden die Abmessungen der Strukturen in einer zweiten Studie weiter verkleinert (Abb. 5.6). Bei auf die Hälfte herunter skalierten Abmessungen, aber gleichbleibender Keramik Schichtdicke ist eine Erhöhung der Knickstabilität zu erwarten und das Massenverhältnis von Al_2O_3 zu IP-Dip wird gesteigert. Ein Fachwerk mit 100 nm dicker Al_2O_3 -Schicht sollte entsprechend dieselbe Dichte und Knickfestigkeit besitzen wie eine baugleiche Struktur mit 50 nm dicker Beschichtung, deren Abmessungen um 50% kleiner sind. Da die Materialfestigkeit von Al_2O_3 jedoch bei 50 nm Dicke wesentlich höher ist als bei 100 nm ist für die kleinere Struktur ebenfalls eine deutlich höhere Festigkeit zu erwarten.

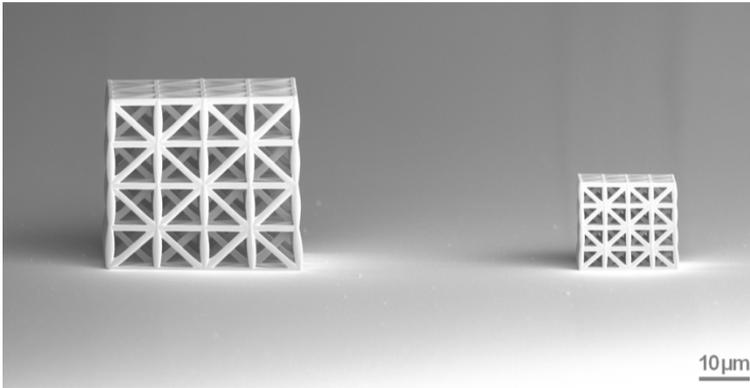


Abb. 5.6: Durch weitere Verkleinerung der Strukturen auf 50% ihrer Ausgangsgröße können mechanische Größeneffekte noch besser ausgenutzt werden. Es sind dreieckig-verspannte kubische Fachwerke (Design V) mit einer Kantenlänge der Einheitszellen von 10 µm (wie bisher untersucht) sowie mit Kantenlänge 5 µm abgebildet.

Es wurden erneut die Fachwerktopologien II sowie IV-V verglichen; da sich das dreieckig verspannte Design (V) bei Schichtdicken unterhalb von 100 nm, bei welchen maximale Verfestigung auftritt, als besonders effizient erwies, wurde zusätzlich die tetraedrische Topologie VI, die den Ansatz der Dreiecksverspannung maximiert, untersucht. Es galten folgende Abmessungen und Prozessbedingungen: Die Kantenlänge der hexagonalprismatischen Fachwerke (II) war 2,5 µm, deren Höhe 5 µm. Die Zellen der Fachwerke IV-VI besaßen eine Kantenlänge von 5 µm. Durch entsprechende Verkleinerung der Querschnittsabmessungen auf 300-900 nm, besaßen die Polymerstrukturen etwa dieselbe Dichte wie die zuvor betrachteten, jeweiligen Strukturen größerer Skalierung. Alle Abmessungen sind in Tabelle 4 im Anhang gegeben. Aluminiumoxid-Schichten von 10-100 nm Dicke wurden bei 250°C mittels ALD abgeschieden. Da im Vergleich zur Abscheidung bei 90°C die Al_2O_3 -Dichte von 2,7 auf etwa 3 g/cm³ leicht ansteigt, ist auch die Dichte der verkleinerten

Architekturen mit Beschichtung etwas höher als die der zuvor untersuchten größeren Strukturen.

Auch bei verkleinerter Strukturgröße nehmen Festigkeit und Steifigkeit der Strukturen mit wachsender Dicke der abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht stark zu, während dabei gegenüber großer Skalierung vergleichbare Steifigkeiten erzielt werden, ist die Festigkeit jedoch deutlich höher. Abb. 5.7 zeigt Spannungs-Dehnungskurven des kubisch-verspannten Fachwerkes (V) für Schalendicken von 0-100 nm. Werden für nicht ausgehärtetes Polymer mit 1-2 MPa sogar etwas niedrigere Werte als mit den größeren Vergleichsstrukturen erreicht (Vgl. Abb. 5.3), steigt die Druckfestigkeit mit zunehmender Schichtdicke nun auf über 55 MPa.

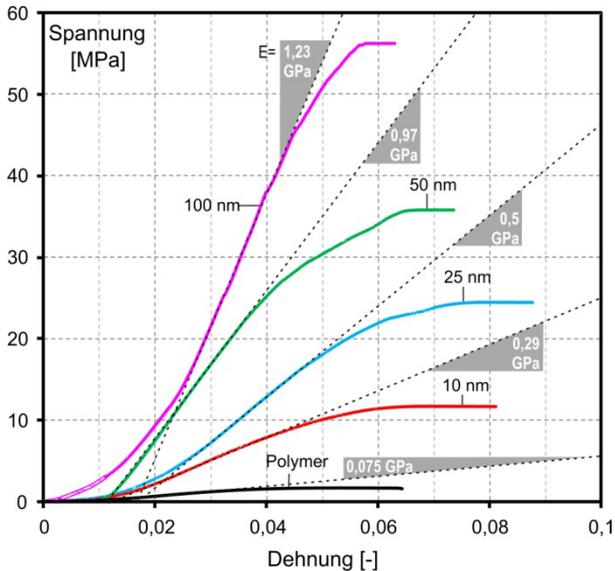


Abb. 5.7: Spannungs-Dehnungs-Kurven kubisch-verspannter Fachwerke (Design V) mit verkleinerter Skalierung. Auf polymerischen Kernstrukturen wurden Al_2O_3 -Schichten der angezeigten Dicken abgeschieden.

Strukturen gleicher Dichte beider Skalierungen erzielen vergleichbare Elastizitätsmodule (Vgl. Abb. 5.3). Nichtlineares Verhalten bei niedriger Dehnung ist durch Ausrichtungsungenauigkeiten oder Verunreinigungen der Kontaktfläche zwischen Indenterspitze und Struktur bedingt (siehe Kapitel 2.3.1).

Gegenüber den zuvor untersuchten Vergleichsstrukturen mit doppelt so großen Abmessungen erzielen die verkleinerten Architekturen deutlich bessere Kombinationen von Festigkeit zu Dichte. Abb. 5.8 zeigt die spezifische Druckfestigkeit der Fachwerke II, V und VI, in Abhängigkeit der Aluminiumoxid-Schalendicke. Bei einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 50 nm erreichen die kubisch-verspannten Fachwerke (V) mit Einheitszellenkantenlänge 5 μm knapp 70% höhere Werte als bei 10 μm Kantenlänge. Vergleicht man Strukturen etwa gleicher Dichte, also 50 nm Beschichtung bei 5 μm Kantenlänge und 100 nm Beschichtung bei 10 μm , erreichen die kleineren Strukturen noch immer bis zu 34% höhere spezifische Festigkeiten. Es sind sowohl Daten für ausgehärtete (250°C, 30 min) Polymerstrukturen (gestrichelte Linien) als auch unbehandelte (durchgezogene Linien) dargestellt, wobei die ausgehärteten deutlich höhere Festigkeiten erzielen. Die Relationen der verschiedenen Topologien untereinander unterscheiden sich qualitativ kaum von den Verhältnissen innerhalb der zuvor beschriebenen Versuche an größeren Strukturen. Das Tetraederfachwerk (VI) erreicht für Schichtdicken von 10-50 nm annähernd identische Werte wie Design V. Ohne Beschichtung ist die relative Festigkeit etwas geringer, bei 100 nm dicken Al_2O_3 -Schalen hingegen um 10% höher.

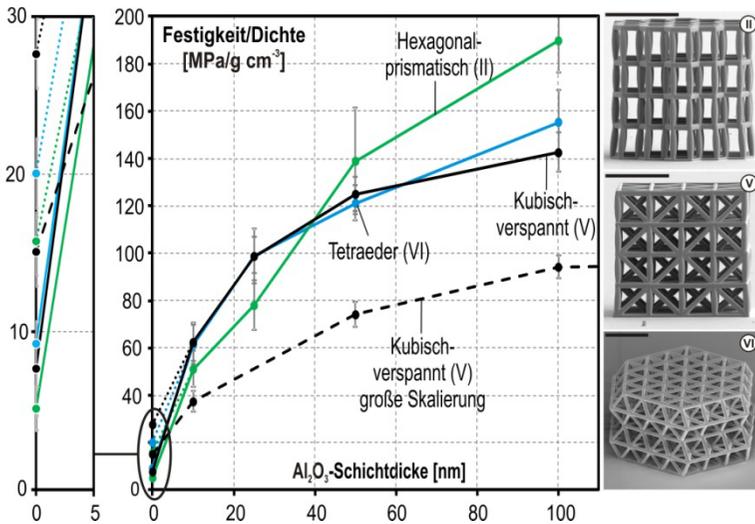


Abb. 5.8: Spezifische Druckfestigkeit als Funktion der Al₂O₃-Schichtdicke verschiedener Strukturtopologien und Größenskalierungen im Vergleich. Die gepunkteten Linien sind mit ausgehärteten, die durchgezogenen mit unbehandelten Polymerwerten verbunden. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung auf Basis von mindestens 5 Tests an. (Maßbalken der REM Aufnahmen: 10 µm)

Wie bei den größeren Vergleichsstrukturen ist auch das Versagensbild der verkleinerten Topologien durch Knicken und Spröbruch geprägt, jedoch tritt der Übergang des versagensinitiierenden Mechanismus von Instabilität zu Materialversagen bereits bei dünneren Schichten ein (Abb. 5.9). Bei den verspannten Fachwerken V und VI ist bereits bei Dicken um 10 nm Versagen der Al₂O₃-Schicht zu beobachten. Die hexagonal-prismatischen Strukturen brechen sowohl durch globales Knicken als auch durch Materialversagen für alle Schichten, mit wachsender Dicke zunehmend spröde, an den Fachwerkknoten.

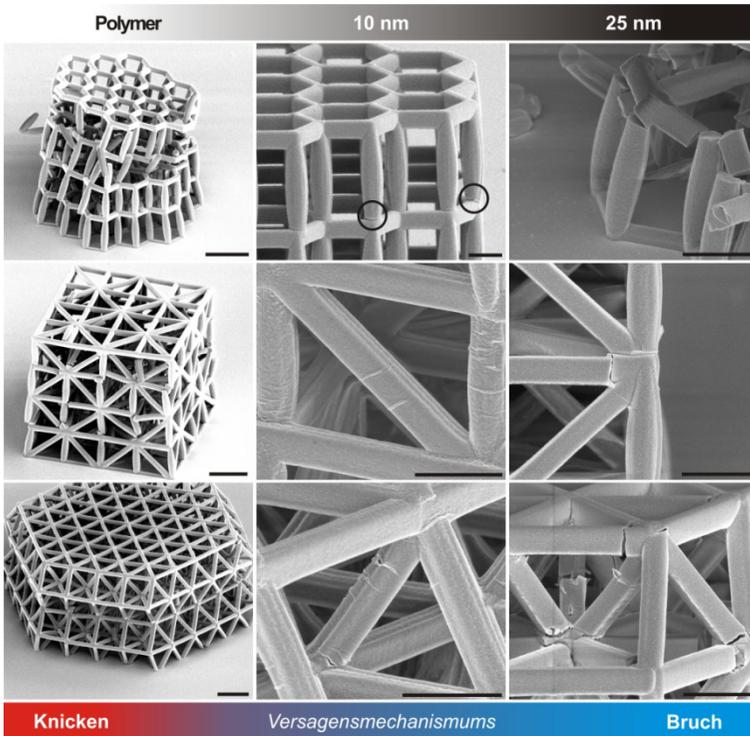


Abb. 5.9: Versagte Strukturen mit verkleinerten Abmessungen, verschiedene Architekturen und Al_2O_3 -Schalendicken. Ausgehärtete Polymerfachwerke (Maßbalken $5\ \mu\text{m}$) versagen durch Bruch nach global (Design II) oder lokal (Design V, VI) initiiertter Instabilität, in begrenztem Rahmen können plastische Verformungen beobachtet werden. Bei $10\ \text{nm}$ (Maßbalken $2\ \mu\text{m}$) bilden sich an den Fachwerkknoten Oberflächenrisse, bei den Strukturen V und VI kommt es auf der freien Länge druckbelasteter Streben durch Stauchung zur Ablösung der Al_2O_3 -Schicht mit faltenartigen Aufwerfungen quer zur Drucklastriichtung. Ab $25\ \text{nm}$ (Maßbalken $2\ \mu\text{m}$) Schalendicke tritt Sprödbbruch des gesamten Komposits, vorwiegend an den Kerben der Fachwerkknoten, auf.

Im Vergleich mit konventionellen Materialien erzielen die hier entwickelten Al_2O_3 -Polymer-Verbundarchitekturen bisher unerreichte Kombinationen von hoher Festigkeit und niedriger Dichte.

Abb. 5.10 zeigt ein Werkstoffauswahldiagramm für die Druckfestigkeit über der Dichte.⁷⁴ Es sind Datenpunkte der beschriebenen verkleinerten Strukturen abgebildet. Die Fachwerktopologien II, und IV-VI übertreffen alle biologischen und technischen zellularen Materialien.^{1(S. 469-477),7(S. 42-49),73,98} Ihre spezifische Druckfestigkeit liegt im Bereich von Knochen und Metalllegierungen.^{1(S. 76f, 429-449),2(S. 53-55),73} Strukturen mit einem Vollmaterialvolumenanteil von nur 13% Al_2O_3 (25 nm) erreichen bereits die spezifische Festigkeit von reinen Aluminiumoxid-Schäumen.^{74,100} Mit dem hexagonal-prismatischen Design (II) wird eine maximale Druckfestigkeit von 73 MPa bei einer Dichte von $0,37 \text{ g/cm}^3$ erreicht. Ebenfalls auf 50% ihrer Ausgangsgröße herunter skalierte Wabenstrukturen (Kantenlänge: $1,5 \mu\text{m}$, Höhe: $5 \mu\text{m}$, ALD Abscheidung bei 90°C) erzielen spezifische Verhältnisse von bis zu 280 MPa bei $0,74 \text{ g/cm}^3$, im Bereich von Hochleistungsstählen und technischen Keramiken, nicht weit unterhalb von monolithischem Aluminiumoxid.^{1(S. 76f, 84),2(S. 53-55),73} Die spezifischen Werte der entsprechenden größeren Wabenstrukturen werden um knapp 40% übertroffen. Eine zusammenfassende Darstellung aller numerischen Werte ist in Tabelle 6 im Anhang gegeben.

Andere mechanische Metamaterialien mit Al_2O_3 -Hohlprofil-Mikroarchitektur⁶⁰ mit vergleichbaren Einheitszellgrößen, die ebenfalls mittels 3D-DLW und ALD hergestellt wurden, deren Polymerkern jedoch durch Sauerstoffplasma-Ätzverfahren¹⁰¹ entfernt wurde, erzielen, zu den hier ermittelten Werten, vergleichbare spezifische Festigkeiten (Abb. 5.10). Die in dieser Arbeit für 100 nm dicke Beschichtungen erzielten Werte der Fachwerke II, V und VI, erreichen die Hohlprofil-Oktaeder-Fachwerke aber nicht. Erwartungsgemäß erzielen auch die Wabenstrukturen (I) wesentlich höhere spezifische Festigkeiten. Jedoch ist der von den Hohlstrukturen abgedeckte Dichtebereich niedriger als der, der hier untersuchten Komposit-Architekturen. Mittels Projection Micro-Stereolithography²⁸ hergestellte Al_2O_3 -Hohlstrukturen³⁴, sowie durch Abformung und Sintern gefertigte,

massive Al_2O_3 -Fachwerke³⁴, mit Einheitszellgrößen im Bereich von 100 μm , erreichen deutlich geringere spezifische Festigkeiten als die mittels 3D-DLW produzierten Mikroarchitekturen (Abb. 5.10).

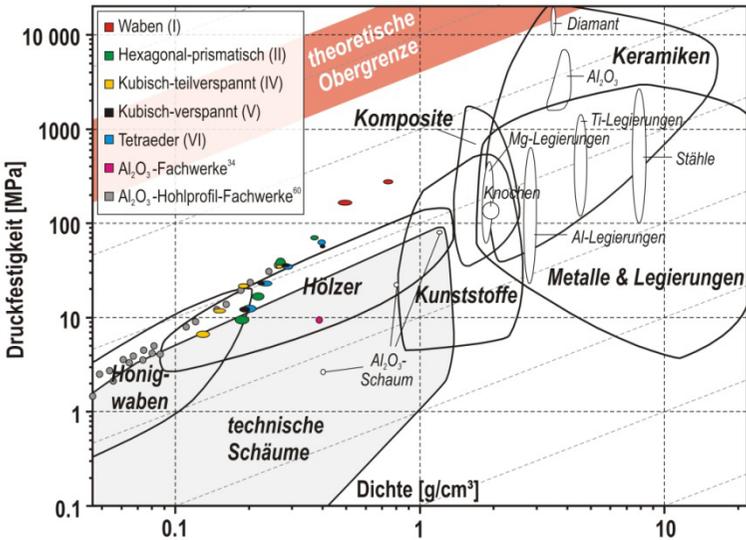


Abb. 5.10: Druckfestigkeits-Dichte Werkstoffauswahldiagramm, das die hier entwickelten Keramik-Polymer-Verbundarchitekturen im Vergleich mit konventionellen Werkstoffen, sowie anderen Metamaterialien mit Mikroarchitektur^{34,60} zeigt.⁷⁴

In der klassischen Schaummaterialtheorie gibt die Steigung einer durch eine Datenserie gemittelten Linie mit den Skalierungsgesetzen nach Gibson und Ashby Auskunft über den vorherrschenden Versagensmechanismus.¹ Diese Skalierungsgesetze (Vgl. Kapitel 1.1) sind für die hier entwickelten Komposit-Architekturen jedoch nicht anwendbar, da sie ein homogenes Basismaterial, dessen Zusammensetzung für alle Datenpunkte unverändert bleibt, voraussetzen. Für verschiedene Al_2O_3 -Schichtdicken entsprechen die gezeigten Strukturen Vollmaterialien mit unterschiedlicher

Festigkeit und Steifigkeit und stehen in keiner gemeinsamen einfachen Skalierungsbeziehung mit der absoluten oder der relativen Dichte. Unabhängig davon sind die Skalierungsgesetze von Festigkeit und Dichte aber geeignet, um die theoretische Obergrenze der grundsätzlich durch mechanische Metamaterialien mit Mikroarchitektur erreichbaren Verhältnisse von Festigkeit zu Dichte abzuschätzen. Für zugdominierte Architekturen besteht bei gegebenem Material ein linearer Zusammenhang zwischen Festigkeit und Dichte.⁸ Ausgehend von der Festigkeit von Diamant^{2(S.53)}, welcher mit über 10 GPa das bislang festeste Vollmaterial darstellt, bzw. von an Carbon-Nanotubes^{25,102,103} oder monolagigen Graphenschichten^{25,104} gemessenen Werten um 100 GPa, ergibt sich in der doppelt-logarithmischen Auftragung (Abb. 5.10), mit der Steigung eins der in rot dargestellte Grenzbe- reich.

5.1.2 Finite Elemente Simulation

Ergänzend zu den gezeigten experimentellen Untersuchungen wurden auf Basis der in Kapitel 4 bestimmten Materialkennwerte rechnerische Untersuchungen der Belastbarkeit und des Versagensverhaltens, exemplarisch an den Topologien II und VI, mit verkleinerten Abmessungen durchgeführt. Für Al_2O_3 -Schichten von 10-50 nm Dicke wurde eine Festigkeit von 5,2 GPa, für 100 nm Dicke 3,5 GPa angewandt (Vgl. Abb. 4.9). Es wurde vorausgesetzt, diese gelte sowohl unter Zug als auch für Druck. Unter makroskopischen Bedingungen, wo die Druckfestigkeit von Keramiken etwa zehnfach höher ist als die Zugfestigkeit, wäre diese Annahme nicht gerechtfertigt. Hier ist sie jedoch zweckmäßig, da die vorliegende Zugfestigkeit, mit Werten im Bereich der theoretischen Festigkeit, unter Druck keine wesentliche Steigerung zulässt. Für IP-Dip ohne Beschichtung gilt die Streckgrenze von 330 MPa, die Spannung im Polymeranteil bei Versagen der Komposite liegt aufgrund der Dehnungskopplung mit der um

ein Vielfaches steiferen Al_2O_3 -Schale, für alle Schichtdicken im Bereich von 80 MPa (Vgl. Kapitel 4.3 bzw. Tabelle 2 im Anhang). Die theoretisch erreichbare Maximalbelastbarkeit der untersuchten Fachwerke kann durch eine analytische Bestimmung ihrer Stabkräfte, unter Annahme eines idealen Stabwerkes, berechnet werden. Mit den Materialspannungen bei Versagen σ_a^{Bruch} und σ_p^{Bruch} , und den Querschnittsflächen des Polymers, A_p , und der Al_2O_3 -Schicht, A_a , sowie dem Al_2O_3 -Querschnittsflächenanteil, f_a , ergibt sich die theoretische, maximale Stabkraft, F_S^{max} , zu

$$F_S^{max} = f_a \sigma_a^{Bruch} A_a + (1 - f_a) \sigma_p^{Bruch} A_p$$

5.1

Zur Berechnung von A_p , A_a und f_a wurden die erfassten Stababmessungen (siehe Anhang A3) verwendet. Die Gesamtlast des hexagonal-prismatischen Fachwerkes (II), F_{ges}^{II} , ergibt sich durch einfache Multiplikation von F_S^{max} mit der Anzahl der Vertikalstäbe pro Ebene, n , hier 54 (Abb. 5.11a).

$$F_{ges}^{II} = n F_S^{max}$$

5.2

Die horizontalen Streben sind im idealen Fachwerk Nullstäbe ohne Last und werden nicht berücksichtigt. Aufgrund des Kräftegleichgewichtes an den Knoten im Inneren der Struktur gilt dies auch für die horizontalen Stäbe im Tetraederfachwerk (VI). Über trigonometrische Beziehungen kann die auf einen Tetraeder wirkende Last, F_T^{VI} , und durch Multiplikation der Tetraederanzahl pro Ebene, n_T , hier 61, die auf das Fachwerk wirkende Gesamtlast, F_{ges}^{VI} , bestimmt werden (Abb. 5.11b).

$$F_{ges}^{VI} = n_T F_T^{VI} = n_T \sqrt{6} F_S^{max}$$

Analog zum Experiment, folgen mit der nominellen Stirnfläche der Strukturen, A_n , die Festigkeit und mit der Dichte die spezifische Festigkeit.

Aufgrund der räumlichen Anordnung der Materialpaarung sowie gegebenenfalls auftretender globaler Instabilität ist eine analytische Abschätzung der Knicklast anhand von Einzelstäben nach Euler^{40(S. 561-639)} hier nicht zweckmäßig. Die Abb. 5.11c-f zeigen die Spannungsverteilung innerhalb der Modelle, nach einer statischen Belastung, sowie das Verformungsbild nach einer linearen Knickanalyse. Während die statisch unbestimmte Topologie (II) globale Knickmodi erlaubt, wird beim verspannten Design (VI) lokales Knicken einzelner Stäbe erzwungen. Es gelten die nominellen Längenabmessungen und die gemessenen Querschnitte (siehe Tabelle 4 im Anhang). Polymerkern und Al_2O_3 -Schale einer Strebe wurden jeweils mit Balkenelementen (Beam188) mit Vollprofil- bzw. Hohlquerschnitt modelliert, wobei alle Freiheitsgrade der Knoten beider Querschnitte gekoppelt wurden. In Längenrichtung sind die Streben mit 20 Elementen abgebildet, die Querschnitte sind in vier (Rechteckquerschnitt) bzw. 16 (Kreisquerschnitt) Elemente unterteilt. Die Fachwerkstäbe wurden als ideal starr verbunden modelliert. Alle Knoten der Bodenfläche der Strukturen sind fest eingespannt. Zur Belastung wurde eine Kraft auf die Knoten der Stirnfläche aufgebracht, translatorische Freiheitsgrade in horizontaler Richtung sind hier gesperrt und in vertikaler Richtung gekoppelt. Die rotatorischen Freiheitsgrade dieser Knoten sind ebenfalls gesperrt.

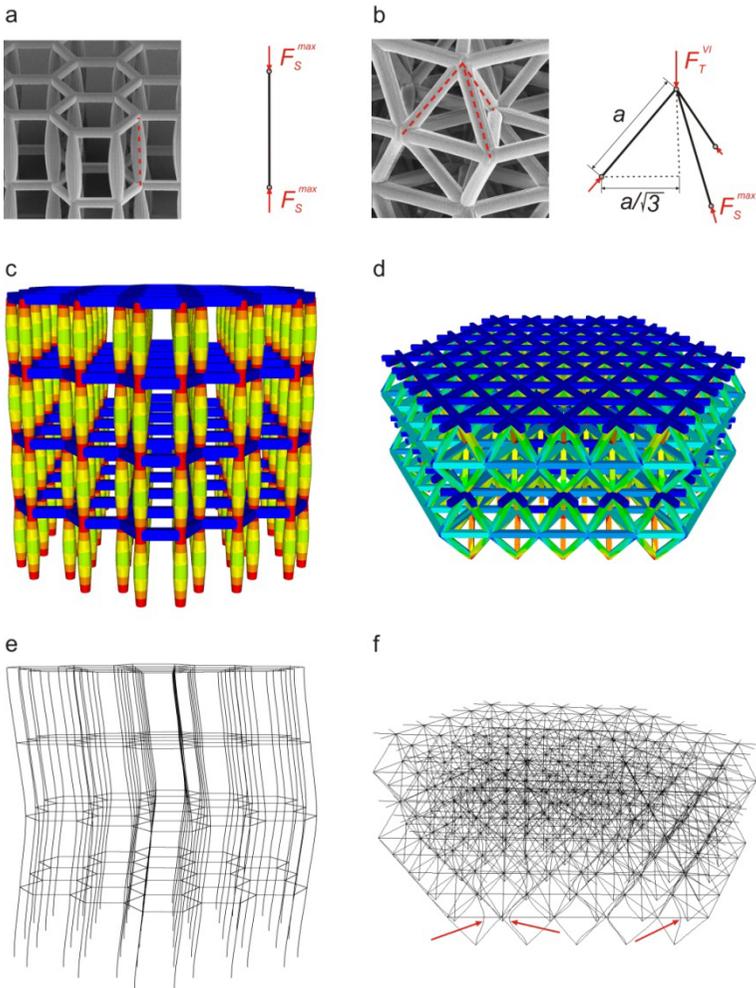


Abb. 5.11: Stabkräfte im idealen Fachwerk, (a) Design II, (b) Design VI. (c-d) Simulation der statischen Belastungsverteilung. (e-f) Verformungsbild nach einer Knickanalyse.

Zur Berechnung der Knicklast wurden Finite Elemente Simulationen an Balkenmodellen der gesamten Fachwerke durchgeführt.

Abb. 5.12 zeigt die analytische Lösung und die numerische Knickbetrachtung im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen, für beide Strukturtypen ist jeweils die spezifische Festigkeit über der Al_2O_3 -Schichtdicke aufgetragen. Für Design II liegt die berechnete Knickfestigkeit für Schichtdicken kleiner als etwa 70 nm unterhalb der analytischen Lösung; es würde also Instabilität vor Materialversagen eintreten. Die Knickfestigkeit von Design VI ist deutlich höher als die von II und übersteigt die analytische Lösung bereits weit unter 10 nm Schichtdicke. Demnach würde hier Versagen durch vorzeitiges Knicken nur bei reinen Polymerstrukturen eintreten. Die verhältnismäßig hohen Werte der analytischen Lösung für reines Polymer sind durch den Wegfall der Dehnungskopplung ohne Beschichtung begründet. Anstelle von 80 MPa wird die Streckgrenze von 330 MPa erreicht. Für beide Strukturtypen ergibt sich die, auf Basis der Materialparameter, maximal mögliche spezifische Festigkeit durch Kombination der analytischen Lösung und der Knicksimulation.

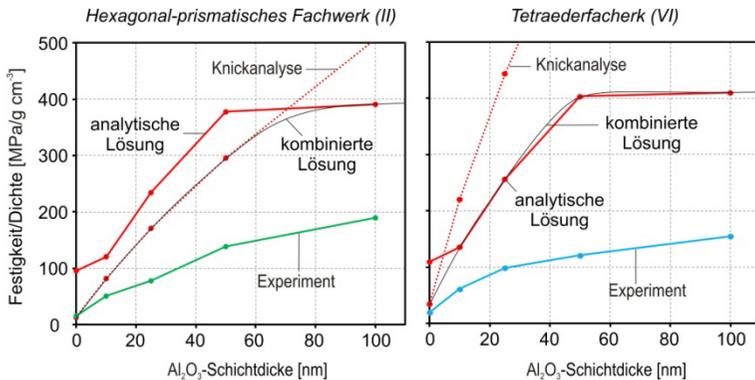


Abb. 5.12: Spezifische Festigkeit in Abhängigkeit der Al_2O_3 Schichtdicke, experimentelle Ergebnisse, analytische Lösung und numerische Knickbetrachtung im Vergleich.

Die kombinierten Lösungen zeigen für beide Topologien einen vergleichbaren Verlauf wie die experimentellen Ergebnisse. Die

Berechnung liefert jedoch um einen Faktor von etwa 2-3 höhere Werte als die Messdaten. Für Design II liegt die Knickberechnung bei reinem Polymer im Bereich der Messwerte.

Betrachtet man die Spannungsverteilung an einem einzelnen Fachwerkknoten unter Axialdruck, treten erwartungsgemäß lokale Spannungsüberhöhungen auf. In Abb. 5.13 ist das Verformungsverhalten und die Spannungsverteilung bei anliegenden Normalspannungen entsprechend der Materialfestigkeit der AL₂O₃-Schicht, eines Fachwerkknotens der hexagonal-prismatischen Struktur (II) für Al₂O₃-Schichtdicken von 10 und 50 nm dargestellt. Der Aufbau des Finite-Elemente-Modells ist im Detail in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Da die Keramikschiicht den wesentlichen Anteil der anliegenden Last trägt, kann der Kraftfluss im Knotenbereich nicht auf direktem Weg über den weichen Polymerkern senkrecht durch den Knoten hindurch geleitet werden. Stattdessen wird er um die horizontalen Streben herum gelenkt, wobei im Bereich der Verengung dieses Weges, an deren Eckradien, Spannungskonzentrationen auftreten. Das entsprechende Verformungsbild (hier um den Faktor vier überzeichnet) ähnelt dem einer weichen Gummiplatte in die ein steifes Rohr eingedrückt wird. Gegenüber den zuvor beschriebenen Betrachtungen, ohne Berücksichtigung dieser Knotenproblematik, ist eine deutliche Abschwächung der Festigkeit des Gesamtsystems realistisch.

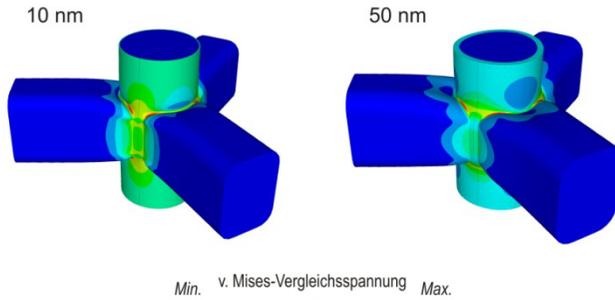


Abb. 5.13: Spannungsverteilung unter Axialdruck am Komposit-Fachwerkknoten des hexagonal-prismatischen Designs (II) mit Al_2O_3 -Schichten der angezeigten Dicke. Die gezeigten Verformungen sind um den Faktor vier überzeichnet.

5.1.3 Diskussion

Die Eigenschaften makroskopischer Architekturen sind durch ihr Strukturverhalten, aber auch durch die Eigenschaften ihres Basismaterials bestimmt. Innerhalb der hier diskutierten mechanischen Metamaterialien bedingt deren mikroskopische Skalierung ihrer Architektur die Festigkeit ihres Basiswerkstoffes, was wiederum auf das Strukturverhalten rückwirkt. Spröde zelluläre Materialien versagen durch Instabilität oder wenn lokale Spannungen die Festigkeitsgrenze erreichen.¹ Hierbei tritt instabiles Versagen durch Knicken oder Beulen stets bei geringeren Spannungen ein als Materialversagen.^{1,40(S.561-639)} Um vorzeitiges Knicken zu vermeiden muss also eine entsprechende Dimensionierung erfolgen, so dass Instabilität gegenüber Materialversagen unkritisch ist. Die Knicklast einer Struktur ist proportional zu EI/l_k^2 mit dem Elastizitätsmodul, E , dem Flächenträgheitsmoment, I und der effektiven Knicklänge, l_k .^{40(S.561-639)} Steigt die Festigkeit des Basismaterials bei gleichbleibendem E , I und l_k an, verändert sich die Knickstabilität nicht. Um Instabilität vor Mate-

rialversagen weiterhin auszuschließen muss die Auslegung der Struktur gegen Knicken also verstärkt werden. Werden umgekehrt die Al_2O_3 -Schalen der hier gezeigten Strukturen dicker, steigen auch E und I an. Gleichzeitig wächst der Al_2O_3 -Anteil am Komposit, jedoch sinkt die Materialfestigkeit der Beschichtung.

Das beobachtete Sättigungsverhalten der spezifischen Festigkeit in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke (Abb. 5.4) kann durch das Zusammenspiel von mechanischem Größeneffekt und schichtdickenabhängigen Struktureigenschaften erklärt werden. Der Al_2O_3 -Anteil am Vollmaterialvolumen nimmt, ausgehend von einigen Prozent, bei 10 nm auf bis zu 40% bei 200 nm zu. Da die spezifische Druckfestigkeit von Aluminiumoxid deutlich höher ist als die von IP-Dip würde man ohne Auftreten eines mechanischen Größeneffektes erwarten, dass auch die der Strukturen entsprechend zunimmt. Hier hingegen kompensiert der in Kapitel 4.3 beschriebene größenbedingte Festigkeitsanstieg der Keramikschaalen, oberhalb von etwa 50 nm, den mit sinkender Schichtdicke abfallenden Al_2O_3 -Anteil am Komposit. Eine Verringerung der Schichtdicke unter 50 nm bewirkt keine zusätzliche Festigkeitssteigerung, die Materialzusammensetzung des Komposits verschlechtert sich jedoch weiter. Versagen durch vorzeitiges Knicken und Beulen (Abb. 5.5), das vor allem bei dünner und mittlerer Schichtdicke beobachtet wurde, reduziert die erreichbare Strukturfestigkeit. Nur wenn Materialversagen vor Strukturversagen eintritt, kann die größenbedingte Festigkeitszunahme vollständig ausgenutzt werden.

Mit dem Ziel die spezifische Festigkeit der Mikroarchitekturen zu maximieren sollte die Schichtdicke für eine möglichst hohe Materialfestigkeit so dünn wie nötig, aber für den höchsten Knick- und Beulwiderstand sowie die beste Materialzusammensetzung so dick wie möglich sein. Im Hinblick auf die Strukturstabilität und die Komposit-Zusammensetzung ist jedoch nicht die absolute Dicke, sondern die Relation zur Strukturgröße entschei-

dend.^{40(S. 561-639)} Die gezeigte deutliche Steigerung der spezifischen Festigkeit durch Verkleinerung der hier entwickelten Mikroarchitekturen (Abb. 5.6) beruht auf genau diesem Zusammenhang. Durch die Halbierung der Abmessungen werden Strukturstabilität und Al_2O_3 -Anteil am Komposit bei gegebener Schichtdicke entsprechend erhöht. Für Polymerstrukturen ohne Beschichtung greift dieser Effekt nicht, sie erzielen durch die Verkleinerung keine höhere Festigkeit. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der 3D-DLW ist die Qualität der verkleinerten Strukturen etwas geringer, wodurch ihre Festigkeit sogar leicht abnimmt. Da der Elastizitätsmodul von Al_2O_3 keinem Größeneffekt unterliegt, bleibt auch die Steifigkeit der Strukturen durch die Verkleinerung weitgehend unverändert (Vgl. Abb. 5.3 und Abb. 5.7). Vergleicht man das Versagensverhalten mit (Abb. 5.5) und ohne (Abb. 5.9) Strukturverkleinerung, ist die verbesserte Knickstabilität der kleineren Geometrien deutlich zu erkennen. Während bei großer Skalierung je nach Topologie noch bei bis zu 50-100 nm Schichtdicke Instabilität auftrat, konnte beispielsweise an den verspannten Fachwerken V und VI im verkleinerten Zustand bereits bei 10 nm Schichtdicke Materialversagen vor Instabilität beobachtet werden. Die Ergebnisse der Knickanalyse mittels Finite Elemente Simulation (Abb. 5.12) bestätigen diese Beobachtung. Der Einfluss unterschiedlicher Prozessbedingungen auf die Materialeigenschaften spielt vermutlich eine eher untergeordnete Rolle. Verkleinerte Fachwerke wurden bei 250°C, verkleinerte Waben bei 90°C beschichtet. Unabhängig von der Prozesstemperatur konnte durch die Strukturverkleinerung eine deutliche Steigerung der spezifischen Festigkeit erzielt werden. Entsprechend der in Kapitel 4.2 beschriebenen Ergebnisse liegt jedoch bei einer Erhöhung der Prozesstemperatur eine gewisse Zunahme der Festigkeit von IP-Dip nahe. Ein erkennbarer Einfluss auf die Festigkeit der Strukturen könnte aber nur bei Al_2O_3 -Schichtdicken von 25 nm oder darunter auftreten, bei dickeren Schichten fällt eine Schwankung der Polymerfestigkeit kaum noch ins Gewicht.

Für eine Beschichtung mit Al_2O_3 liegt die maximal erreichbare spezifische Festigkeit unabhängig von der Skalierungsgröße bei mindestens 50 nm, wenn die maximale Schichtfestigkeit erreicht wird, oder darüber. Durch die Strukturverkleinerung verschiebt sich das Optimum hin zu geringeren Schichtdicken, wodurch die absolut erreichte Festigkeit ansteigt. Immer noch kleinere Strukturen herzustellen wäre jedoch nicht zielführend, zumal auch dem Auflösungsvermögen der 3D-DLW Grenzen gesetzt sind. Bei konstanter Schichtdicke nimmt die Dichte immer mehr zu und die Zellularität verschwindet. Der Größeneffekt ginge verloren, da die Dünnschichten zu massivem Material zusammenwachsen würden. Bei der Verwendung anderer Beschichtungsmaterialien, mit höherem Elastizitätsmodul, deren Festigkeitsmaximum, wie in Kapitel 4.4 diskutiert, voraussichtlich bei noch kleineren Schichtdicken erreicht wird, macht eine stärkere Miniaturisierung jedoch Sinn.

Wie gut die verschiedenen Topologien von auftretenden Größeneffekten profitieren können, hängt von ihrer Architektur sowie dem vorherrschenden Versagensmechanismus ab. Nach Michell⁴⁵ nimmt die Effizienz der hier entwickelten Topologien von der Wabenstruktur (I) bis zum Tetraederfachwerk (VI) immer mehr ab. Tatsächlich kommt es darauf an, ob Materialversagen oder Strukturversagen durch Instabilität dominiert, beziehungsweise wie nahe die beiden Mechanismen beieinander liegen. Erwartungsgemäß erreichen die Waben unter uniaxialem Druck die höchste spezifische Festigkeit, versagen sie durch Materialbruch, wird die größenbedingte Festigkeitszunahme optimal ausgenutzt. Vorzeitiges Beulen bei dünner Beschichtung tritt bei genügend hoher Spannung ein, um dennoch die Werte aller Fachwerke zu übertreffen. Eine solch starke Anisotropie wie die der Waben kann jedoch in der Praxis, genau wie die fehlende unidirektionale Porosität unerwünscht sein. Die Stabilität der Strukturen II und III ist durch die Steifigkeit ihrer Knoten bestimmt. Für dünne Be-

schichtungen sind diese sehr nachgiebig und erlauben globales Knickversagen, deutlich bevor die Materialfestigkeit erreicht wird. Die verspannten Fachwerke (IV-VI) hingegen erzwingen lokales Versagen, und widerstehen Knicken bei verhältnismäßig dünnen Schichten, im verkleinerten Zustand bereits bei 10 nm. Entsprechend ist die spezifische Festigkeit für dünne bis mittlere Schichtdicken höher als die von Design II. Mit wachsender Schichtdicke werden die Knoten von II und III steifer und Strukturversagen rückt immer näher an Materialversagen heran. Simultan werden die diagonalen Verspannungen der Topologien IV-V immer weniger effizient, da Knicken auch ohne diese immer unkritischer wird.

Der entscheidende Vorteil der hier untersuchten mechanischen Metamaterialien gegenüber selbst ähnlichen makroskopischen Strukturen mit Abmessungen der Einheitszellen im Millimeter- oder Zentimeterbereich ist die durch die Fertigung mittels 3D-DLW mögliche Sub-Mikrometer kleine Skalierung der Strukturierung. Leichtbaumaterialien mit einer Dichte unterhalb von 1 g/cm^3 sind nur durch Einbringen einer Zellularität herstellbar.^{1,5} Auch makroskopische Architekturen erzielen gegenüber stochastischer Porosität deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften.^{5,8} Jedoch ist man hier auf die verfügbaren konventionellen Materialien angewiesen. Die, gegenüber diesen, um ein Vielfaches höhere Festigkeit von Nano-Fasern^{22,23,25}, -Partikeln^{22,25} und Dünnschichten^{25,79,89} sind nur schwer zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass die Mikroarchitektur der hier entwickelten Keramik-Polymer-Kompositstrukturen es ermöglicht, den beobachteten mechanischen Größeneffekt in der Festigkeit mittels ALD abgeschiedener Al_2O_3 -Dünnschichten auszunutzen. Das Aufbringen hochfester, jedoch Nanometer dünner Keramikschichten auf eine makroskopische Kernstruktur würde deren Belastbarkeit nur unwesentlich beeinflussen. Bei einem Durchmesser, D , von 1 mm eines Rundstabes beträgt der Flächenanteil einer 100 nm dünnen Beschichtung beispielsweise lediglich

0,5%. Makroskopische Hohlstrukturen würden umgehend, wahrscheinlich bereits unter Eigengewicht, durch Instabilität versagen. Mit $D=1$ mm und der Wandstärke, $t=100$ nm strebt das der Beulspannung einer Kreiszyinderschale proportionale Verhältnis D/t gegen null.^{40(S. 561-639)} Auch Architekturen mit einer Strukturierung im Sub-Millimeter und Mikrometer Bereich, erreichen gegenüber mittels 3D-DLW gefertigten Metamaterialien bereits deutlich reduzierte Festigkeiten.³⁴ Alle Datenpunkte im in Abb. 5.10 gezeigten Druckfestigkeits-Dichte Werkstoffauswahldiagramm entlang einer Linie mit Steigung eins (gepunktete Leitlinien), besitzen dieselbe spezifische Festigkeit. Beachtet man, dass die hier entwickelten Strukturen mit dünnerer Al_2O_3 -Beschichtung eine schlechtere Materialzusammensetzung besitzen als solche mit dickeren Schalen, jedoch vergleichbar hohe spezifische Festigkeiten erreichen, veranschaulicht nochmals den Einfluss des mechanischen Größeneffektes.

Durch eine Optimierung des Materialdesigns auf Basis anderer Ausgangsmaterialien, neuer Materialkombinationen oder durch Verbesserung der Materialstruktur mittels entsprechender Prozessführung, besteht noch großer Spielraum die Festigkeiten mechanischer Metamaterialien mit Mikroarchitektur weiter zu verbessern. Würde es theoretisch gelingen die bis heute höchsten gemessenen Festigkeiten monolageriger Graphen Schichten^{25,104} zu nutzen, wären hierdurch, bei einem linearen Zusammenhang von Festigkeit und Strukturichte, unterhalb von 1 g/cm^3 sogar spezifische Festigkeiten, die die aller verfügbaren Vollmaterialien übersteigt, möglich.

Auch für die gezeigten Al_2O_3 -Polymer-Fachwerke besteht durch Strukturoptimierung trotz der erreichten, Kombinationen von hoher Festigkeit und niedriger Dichte, noch Spielraum zur Verbesserung. Die experimentell bestimmten Druckfestigkeiten sind gegenüber den in Kapitel 5.1.2 rechnerisch bestimmten Werten deutlich reduziert. Ein Grund hierfür ist die in Realität nicht ideale

Strukturgeometrie. Stabverkrümmungen durch Trocknungsverzug beispielsweise begünstigen Knickversagen und induzieren ungünstige Biegebelastungen. Die an den Fachwerkknoten vorliegenden Spannungskonzentrationen (Abb. 5.13) tragen wesentlich zur Schwächung der Strukturen bei. Auch wenn diese unter Druck weniger versagenskritisch sind als bei Zugbelastung wird die Festigkeit durch die Belastungssituation der Knoten verringert.

Im Hinblick auf die Knotenstabilität ist auch die Frage interessant, ob die Festigkeit mit einer Ausführung als Hohlstruktur, wobei der Polymerkern entfernt wird, gesteigert werden kann. Ohne Zweifel wäre dadurch die Kopplung von Materialzusammensetzung und Strukturgröße beseitigt und die nominelle Festigkeit und Steifigkeit des Basismaterials verbessert. Jedoch würden die Fachwerkknoten entscheidend geschwächt werden, da sich die in (Abb. 5.13) gezeigte Verformungsproblematik drastisch verschärft. Ohne massiven Kern wird das Durchschlagen der Schalen am Knoten sowie Schalenbeulen der Strukturen im Allgemeinen ermöglicht,^{40(S. 561-639)} ein bekanntes Problem von Hohlprofil-Mikroarchitekturen^{34,58,60} mit verhältnismäßig dünnen Wandstärken. So ergibt sich aufgrund dessen eine zusätzliche Kopplung mit der Strukturgröße. Bei dicken Wandstärken sind Durchschlagen und Beulen weniger kritisch, dennoch erzielen auch massivere Al_2O_3 -Hohlstrukturen⁶⁰, gegenüber den hier gezeigten Kompositstrukturen keine erkennbare Steigerung der spezifischen Festigkeiten. Von der Architektur des Knochens ist die gegenüber bloßer Keramik deutlich verbesserte Zähigkeit eines Kompositaufbaus bekannt. Wenn auch die in dieser Arbeit vorliegende Materialpaarung nicht direkt mit den Nanokompositen der Knochen vergleichbar ist, wird, wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert, durch die Anbindung der Keramikschaalen an den Polymerkern die Ausbreitung von Rissen gehemmt, wodurch sich die Festigkeit der Strukturen erhöht. Somit ist es fraglich, ob sich der mit einer Hohlprofilausführung verbundene, zusätzliche Prozessaufwand lohnt.

5.2 Zugbelastung

Eine Zugprüfung der beschriebenen Mikroarchitekturen ist aufgrund ihrer absoluten Abmessungen, wie auch schon im Fall der Materialprüfung an Einzelstäben, nicht auf konventionellem Weg durchführbar; mit Hilfe des Push-to-Pull Ansatzes werden aber auch Zugversuche an ganzen Strukturen ermöglicht. Die Dreidimensionalität der Prüfstrukturen stellt jedoch Anforderungen, die eine andere Konstruktionsweise des Push-to-Pull Mechanismus erfordern als für die Prüfung eindimensionaler Zugstäbe entwickelt. Durch die mit den größeren Abmessungen einhergehenden höheren Lasten beispielsweise, ist ein deutlich massiverer und komplexerer Aufbau notwendig, der im 3D-DLW Prozess eine durchdachte Schreibstrategie erfordert

Es wurde ein Push-to-Pull Design entwickelt, wobei sich die zu testende Mikroarchitektur zwischen einer oberen und einer unteren Rahmenkonstruktion befindet, mit welchen sie, durch die integrale Fertigung aller drei Komponenten in einem Lithographieschritt, fest verbunden ist (Abb. 5.14).^{89,105} Der Aufbau des Push-to-Pull Mechanismus ist in Abb. im Anhang A5 in verschiedenen Stadien der Fertigung gezeigt. Durch Herunterdrücken des oberen Rahmens wird die Teststruktur auf Zug belastet. Für den Fertigungsprozess nötige Hilfskonstruktionen werden im Vorfeld durch fokussiertes Ionenstrahlfräsen entfernt. Um eine möglichst hohe Steifigkeit und Festigkeit der beiden Rahmenteile zu erzielen sind diese aus dreieckförmigen Waben aufgebaut. Gegenüber einer Vollmaterialausführung wird so die mit Al_2O_3 beschichtbare Oberfläche maximiert, gleichzeitig sinkt die Herstellungsdauer.

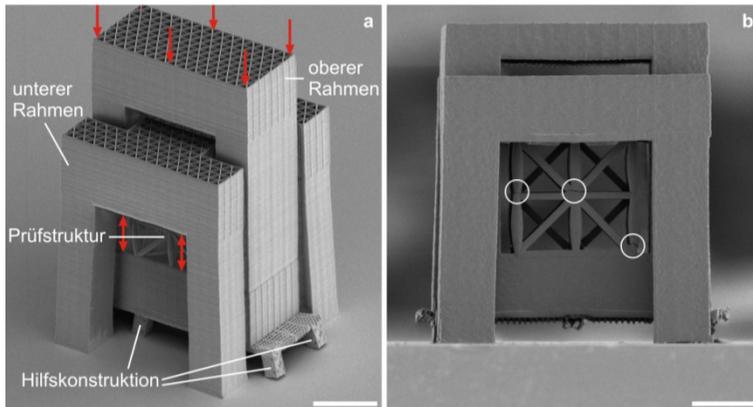


Abb. 5.14: Push-to-Pull Zugversuch an einer dreidimensionalen Mikroarchitektur. Mechanismus und Teststruktur (Design V) mit Al_2O_3 Schichtdicke 50 nm (a) vor und (b) nach der Prüfung, Versagen tritt durch Bruch an den Fachwerkknoten ein (Maßbalken 10 μm).

Grundsätzlich sind der Fertigungsprozess und die mechanische Prüfung analog zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen Einzelstabversuchen. Die an der Prüfstruktur anliegende Zugspannung kann hier aber, genau wie bei den Druckversuchen mit der nominellen Stirnfläche, A_n , ohne weitere Berechnung, direkt aus der gemessenen Last, ermittelt werden. Aufgrund der Nachgiebigkeit der Rahmenstruktur wird die aus der aufgezeichneten Verschiebung gewonnene Dehnung der Prüfstruktur überschätzt. Mittels digitaler Bildkorrelation (Digital Image Correlation, DIC)¹⁰⁶ von in situ Messungen kann die Dehnung jedoch exakt bestimmt werden (Abb. 5.15). Es zeigte sich, dass das elastische Dehnungsverhalten und damit die Steifigkeit der Strukturen unter Zug und Druck identisch sind. Der gegenüber den Druckversuchen reduzierte nichtlineare Anfangsverlauf der Messkurven kann durch die unter Zug verschiedene Reaktion der Strukturen auf Ausrichtungsungenauigkeiten erklärt werden. Bei einer kleinen Schrägstellung von Struktur und Indenter kommt es unter Zug entsprechend der tatsächlichen Belastungsrichtung zu einer Selbstausrichtung der

Strukturen, welche hingegen unter Druck eher nicht stattfinden kann. Die Dehnungen von Messungen, für die keine in situ Aufnahmen zu Verfügung standen, wurden im Folgenden durch Angleichung der Steifigkeit an die entsprechenden Druckversuche korrigiert. Es wurden die Fachwerktopologien II sowie IV-VI in verkleinerter Skalierung untersucht (siehe Kapitel 5.1). Für eine Schichtdicke von 50 nm wurde das dreieckig verspannte Fachwerk V auch mit großer Skalierung geprüft.

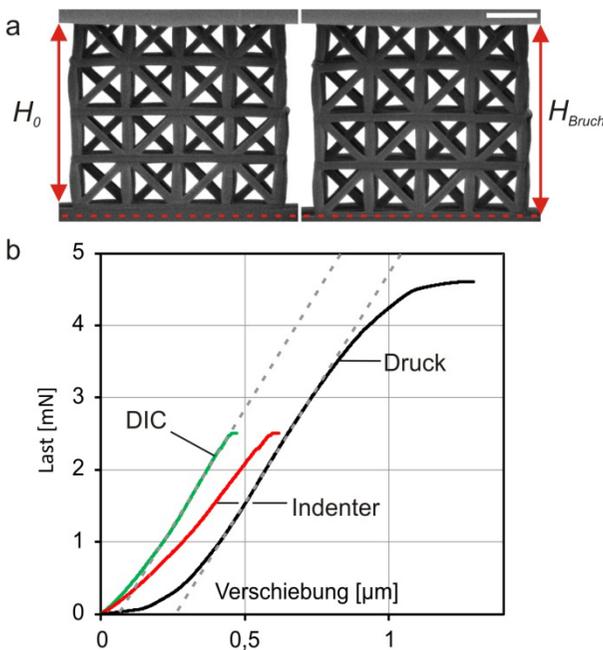


Abb. 5.15: Dehnungsbestimmung mittels DIC; in situ Aufnahmen zeigen die exakte Dehnung der Teststrukturen ohne die überlagerte Nachgiebigkeit des Push-to-Pull Mechanismus. (a) Strukturhöhe H_0 vor der Belastung und H_{Bruch} zum Zeitpunkt des Versagens (Maßbalken 5 μm). (b) Die vom Indenter aufgezeichnete Verschiebung kann entsprechend der Bildkorrelation korrigiert werden.

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Wie schon bei der Druckbelastung nimmt auch unter Zug die Festigkeit mit wachsender Dicke der abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht zu, jedoch fällt die Festigkeitssteigerung wesentlich geringer aus. Abb. 5.16 zeigt Spannungs-Dehnungs-Kurven des kubisch-verspannten Fachwerks (V) für Schalendicken von 0–100 nm. Ausgehend von etwa 4 MPa für nicht ausgehärtete, rein polymerische Strukturen, steigt die Zugfestigkeit mit zunehmender Schichtdicke auf knapp 14 MPa an, simultan nimmt auch die Steifigkeit zu. Während die Zugfestigkeit polymerischer Strukturen doppelt so hoch ist wie die Druckfestigkeit, bleiben die Werte der Komposit-Fachwerke mit zunehmender Schichtdicke immer deutlicher hinter den entsprechenden Druckfestigkeiten zurück. Wie für spröde zellulare Materialien typisch, tritt mit Beschichtung Versagen wesentlich abrupter ein als unter Druck. Die Zugkurven zeigen nur einen sehr kurzen Steifigkeitsabfall, bevor es schließlich zum Bruch kommt.

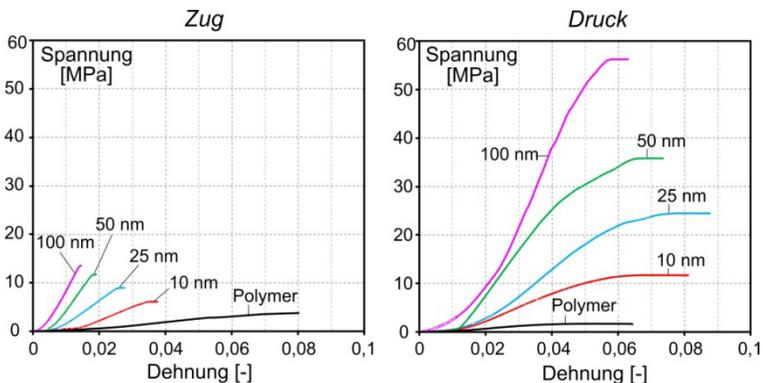


Abb. 5.16: Spannungs-Dehnungs-Kurven kubisch-verspannter Fachwerke (V) verkleinerter Skalierung unter uniaxialer Zug- und Druckbelastung. Auf polymerischen Kernstrukturen wurden Al_2O_3 -Schichten der angezeigten Dicke abgeschieden. Mit zunehmender Schichtdicke steigen Zugfestigkeit und Steifigkeit gegenüber Polymerstrukturen ohne Beschichtung an, jedoch deutlich verhaltener als unter Druck.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen unter Druck ist die spezifische Zugfestigkeit aller Strukturen unabhängig von der Al_2O_3 -Schichtdicke annähernd konstant. Abb. 5.17 zeigt die spezifische Zugfestigkeit der Fachwerke II, V und VI, im Vergleich mit der spezifischen Druckfestigkeit. Die Polymerfachwerke schneiden unter Zug besser ab als unter Druck. Für beide Belastungsarten sind Werte für ausgehärtete Strukturen abgebildet. Bei 10 nm dicker Beschichtung erzielen die hexagonal-prismatische Topologie (II) und das Tetraederfachwerk (VI) noch dieselben Werte wie unter Druck, die Zugfestigkeit der verspannten Fachwerke IV (hier nicht dargestellt) und V liegt bereits deutlich unter ihrer Druckfestigkeit. Für keine der Strukturen bewirkt die Abscheidung der Keramikschichten eine nennenswerte Steigerung der spezifischen Festigkeit. Trotz der sich mit wachsender Schichtdicke stetig verbessernden Komposit-Zusammensetzung bleibt das Verhältnis von Festigkeit zu Dichte im Bereich der bereits mit Polymer erreichten Werte. Die für die hexagonal-prismatische Topologie (II) gemessenen Schwankungen sind eher auf eine im Vergleich zu den anderen Strukturen größere Varianz der Strukturqualität im 3D-DLW Prozess zurückzuführen. Die verspannten kubischen Fachwerke IV und V erzielen deutlich geringere Werte als die Strukturen II und VI. Auch unter Zug ermöglicht die Verkleinerung der Strukturen gegenüber doppelt so großer Skalierung eine Steigerung von über 35%. Die experimentellen Ergebnisse aller untersuchten Strukturen sind in Tabelle 6 im Anhang gegeben.

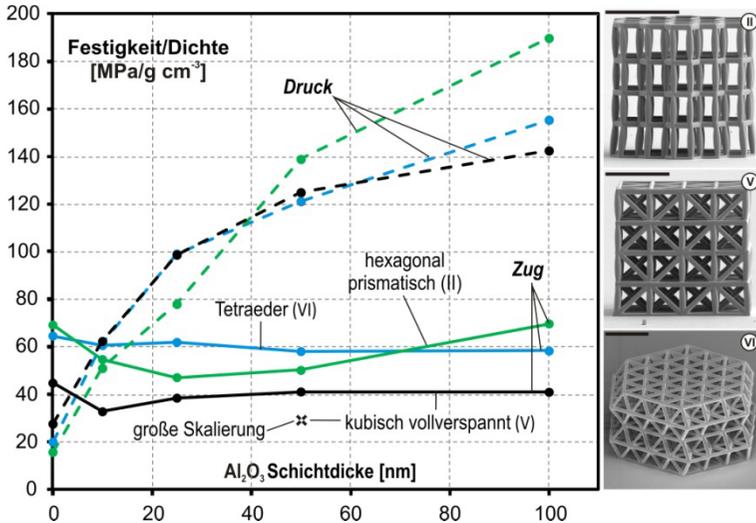


Abb. 5.17: Spezifische Zugfestigkeit (durchgezogene Linien) ausgewählter Architekturen als Funktion der Al₂O₃-Schichtdicke im Vergleich mit der spezifischen Druckfestigkeit (gestrichelte Linien). Für reines Polymer sind die Werte ausgehärteter Strukturen dargestellt. Fehlerbalken geben die Standardabweichung auf Basis von mindestens fünf Tests an. (Maßbalken der REM Aufnahmen: 10 µm)

Unter Zug tritt Versagen ausschließlich durch Bruch an den Fachwerkknoten auf (Abb. 5.18). Die hier vorliegenden scharfen Kerben wirken als regelrechte Sollbruchstellen. Es ist kein schichtdickenabhängiges Verhalten erkennbar. Auch zwischen Komposit-Strukturen und ausgehärteten Polymer-Fachwerken besteht qualitativ kein Unterschied.

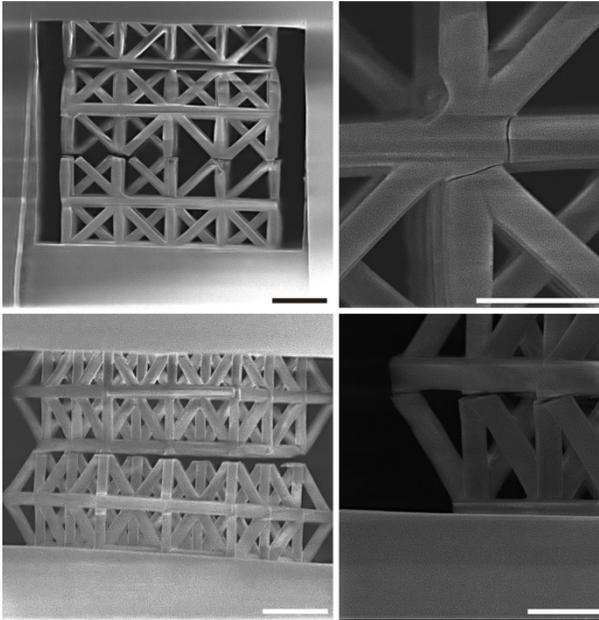


Abb. 5.18: Unter Zugbelastung versagte Strukturen verschiedener Architektur und Al_2O_3 -Schalendicke. Unabhängig von Schichtdicke und Topologie versagen alle Strukturen durch Bruch an den Kerben der Fachwerkknoten. Es sind ausgehärtete Polymerstrukturen und Komposit Fachwerke mit 10 nm Schichtdicke dargestellt. (Maßbalken: Links 5 μm , rechts 2 μm)

Trotz der, gegenüber unter Druckbelastung meist deutlich geringeren Festigkeit, erzielen die hier entwickelten Al_2O_3 -Polymer-Verbundarchitekturen im Vergleich mit anderen Materialien hohe spezifische Zugfestigkeiten (Abb. 5.19). Die charakterisierten Fachwerktopologien übertreffen alle technischen Schaummaterialien.⁷⁴ Ihre spezifische Zugfestigkeit liegt im Bereich von monolithischem Al_2O_3 ^{1(S. 84),73}. Mit dem hexagonal-prismatischen Design II wird eine maximale Zugfestigkeit von 27 MPa bei einer Dichte von 0,37 g/cm^3 erreicht. Eine zusammenfassende Darstellung aller numerischen Werte ist in Tabelle 6 im Anhang gegeben.

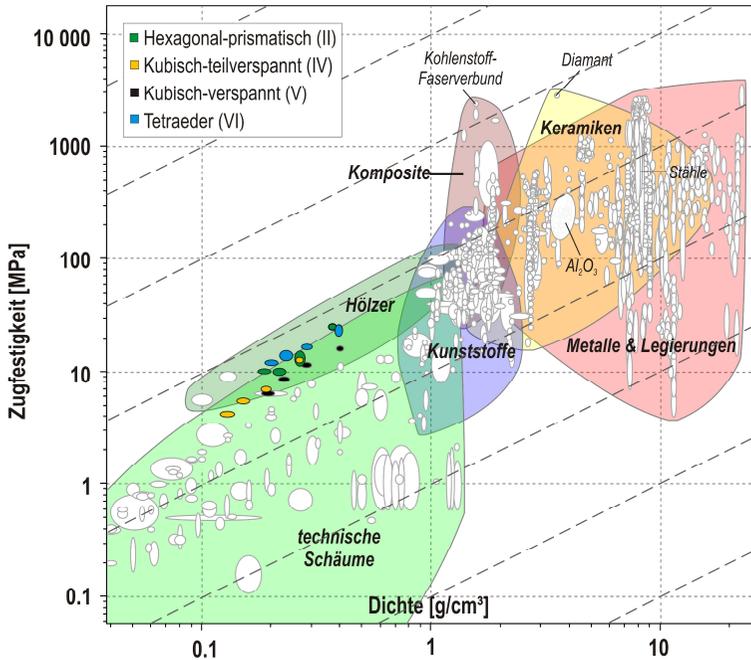


Abb. 5.19: Zugfestigkeits-Dichte Werkstoffauswahldiagramm. Vergleich der entwickelten Keramik-Polymer-Verbundarchitekturen mit anderen Werkstoffen. Für duktile Materialien ist die Streckgrenze angegeben.⁷⁴

5.2.2 Finite Elemente Simulation

Um den Einfluss von Spannungskonzentrationen auf die Zugfestigkeit der Strukturen in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke zu quantifizieren, wurde die Belastungssituation eines Fachwerkknotens der hexagonal-prismatischen Struktur (II) simuliert. Polymerkern und Keramikschicht des Knotens wurden als Volumen modelliert und mit Tetraederelementen (Solid186) vernetzt (Abb. 5.20), die Elemente von Schicht und Kern sind ideal miteinander verbunden. Es gelten die gezeigten Abmessungen sowie Last- und Lagerbedingungen. Entsprechend der Symmetrie mit

angrenzenden Fachwerkknoten wurden die horizontalen Streben mit der halben Einheitszellenkantenlänge des Fachwerkes modelliert. Die vertikalen Streben wurden im Modell verkürzt, die volle Halblänge (bis zur Symmetrieebene in der Stabmitte) wird für die korrekte Abbildung der Belastungssituation des Knotens nicht benötigt. Die Querschnittsabmessungen des Polymerkerns entsprechen den gemessenen Werten, die vertikalen Streben wurden auf Zylinderprofile mit den an der Knotenanbindung vorliegenden Durchmessern vereinfacht. die Breite der Horizontalen wurde gegenüber den Messwerten leicht verkleinert. Die Kerben des Fachwerkknotens wurden mit Radien von 20 nm modelliert. Im Kerbbereich betrug die Elementgröße 1/10 der Al_2O_3 -Schichtdicke oder maximal 6 nm, mit zunehmendem Abstand wurde die Elementgröße sukzessive vergrößert. Um den Rechenaufwand zu minimieren wurden die Modelle entsprechend der vorliegenden Symmetrien auf 1/12 der gezeigten Größe reduziert.

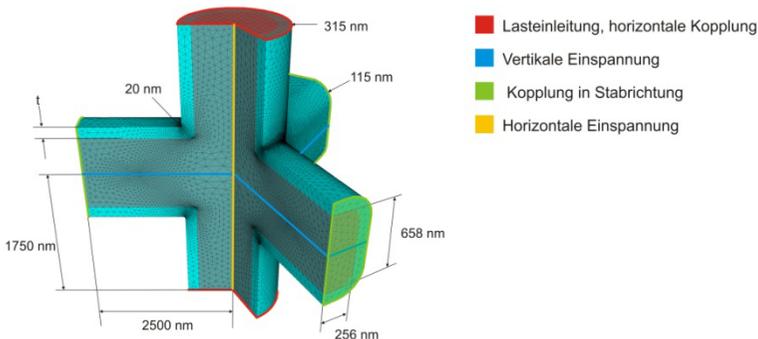


Abb. 5.20: Finite Elemente Modell eines Fachwerkknotens der hexagonal-prismatischen Struktur (II), mit den verwendeten Abmessungen und Randbedingungen. Schrägansicht im Schnitt (Al_2O_3 -Schichtdicke 100 nm).

Mit zunehmender Al_2O_3 -Schichtdicke steigt die Spannungsüberhöhung an den Knotenkerben stetig an. Bezogen auf die Normalspannung innerhalb der Schicht, im ungestörten Querschnitt der Vertikalstreben im Bereich der Krafteinleitung, wurden Kerb-

spannungsfaktoren zwischen 2,78 bei 10 nm und 4,45 bei 100 nm berechnet. In Abb. 5.21 ist für jede Schichtdicke die Spannungsverteilung sowie das Verformungsbild, bei anliegenden Normalspannungen entsprechend der Materialfestigkeit der Al_2O_3 -Schicht, dargestellt. Die gezeigten Verformungen sind um den Faktor vier überzeichnet. Für reines Polymer, ohne Beschichtung, wurde ein Kerbspannungsfaktor von 3,2 bestimmt.

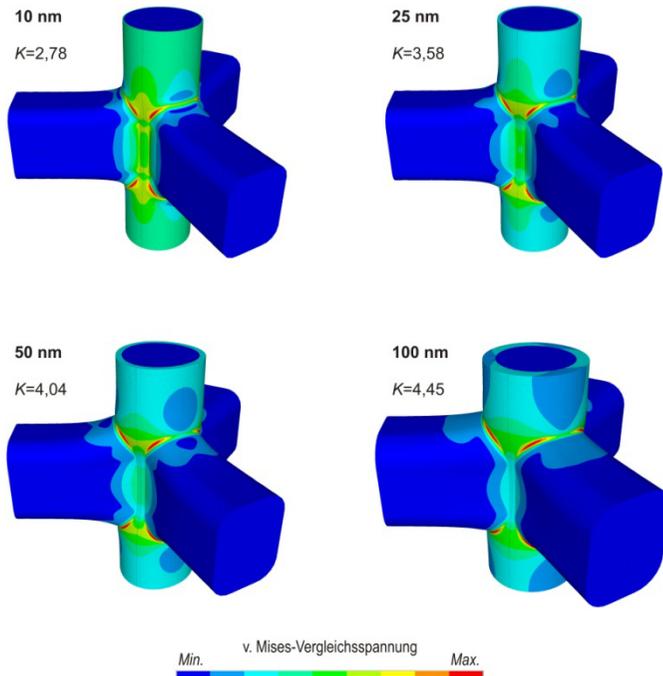


Abb. 5.21: Spannungsverteilung unter Axialzug am Komposit-Fachwerkknoten des hexagonal-prismatischen Designs (II), die jeweiligen Al_2O_3 -Schichtdicken und Kerbspannungsfaktoren sind angegeben. Die dargestellten Verformungen sind um den Faktor vier überzeichnet.

Unter Berücksichtigung der berechneten Kerbspannungsfaktoren kann eine gute Übereinstimmung des Verlaufes der spezifischen

Zugfestigkeit der Strukturen in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke mit den experimentellen Messungen gezeigt werden (**Abb. 5.22**). Die in Kapitel 5.1.2 beschriebene analytische Berechnung der Festigkeit liefert für Zug und Druck dieselbe Lösung. Unter Zug weicht diese jedoch stark von den Messergebnissen ab. Mit den Kerbspannungsfaktoren der Simulationsergebnisse stimmen Berechnung und Experiment gut überein. Versagen würde hierbei eintreten, sobald an den Knotenkerben die Materialfestigkeit der Beschichtung erreicht wird. Für Polymerstrukturen ist ein lokales Überschreiten der Fließspannung nicht versagenskritisch. Die gezeigten Datenpunkte gehen daher von Versagen durch lokales Erreichen der Zugfestigkeit (550 MPa) aus, wobei die Normalspannung der ungestörten Stabquerschnitte jedoch unterhalb der Fließgrenze von 330 MPa liegt. Für das Tetraederfachwerk (VI) wurden ebenfalls die anhand des Fachwerkknotens von Design II berechneten Kerbspannungsfaktoren angewandt.

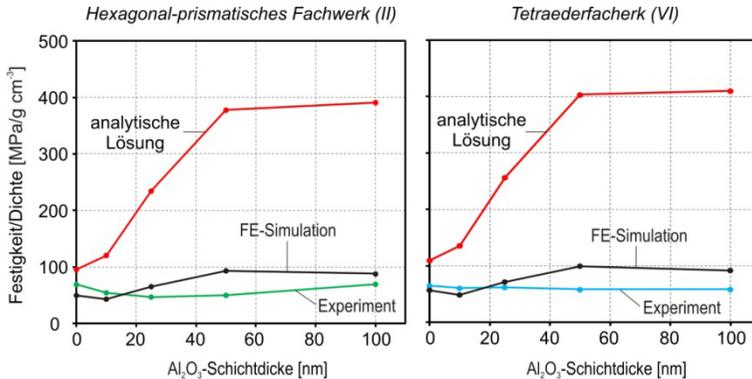


Abb. 5.22: Spezifische Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Schichtdicke, experimentelle Ergebnisse, analytische Lösung und Finite Elemente Simulation im Vergleich.

5.2.3 Diskussion

Aus dem Makroskopischen sind große Unterschiede der Festigkeit unter Zug und Druck von keramischen Werkstoffen bekannt^{1,3}; so ist das hier beobachtete vergleichbare Verhalten zunächst nicht verwunderlich, scheint andererseits aber im Widerspruch zu den in Kapitel 4.3 bestimmten sehr hohen Zugfestigkeiten der Al_2O_3 -Schalen zu stehen. Niedrige Bruchfestigkeit unter Zugbeanspruchung keramischer Materialien ist durch ihre in Kapitel 1.3.2 beschriebene Rissanfälligkeit begründet. Die erreichten Spannungen sind dabei proportional zu den im Material vorliegenden Risslängen.^{3,50} Unter Druck wird die Ausbreitung von Rissen gehemmt, welche durch die Belastung überwiegend verschlossen werden, daher fällt die Rissanfälligkeit hier weniger ins Gewicht.

Durch die hier vorliegenden geringen Schichtabmessungen werden sehr kleine Risslängen erzwungen, was die in Kapitel 4.3 gemessenen extremen Zugfestigkeiten ermöglicht, dennoch besteht weiterhin sprödes Materialverhalten mit hoher Sensitivität gegenüber Spannungskonzentrationen. So gelten die berechneten Kerbspannungsfaktoren ungeachtet der absoluten Abmessungen der Fachwerkknoten. Die im Spannungsmaximum der Kerbe erreichten Werte entsprechen hier jedoch den Schichtfestigkeiten von bis zu 5,5 GPa während makroskopische Schalen bereits bei 200-600 MPa (Vgl. Tabelle 1) versagen würden. Trotz der gegenüber Druckbelastung reduzierten Festigkeit ermöglicht der auftretende mechanische Größeneffekt im Vergleich zu selbstähnlichen makroskopischen Strukturen also eine erhebliche Steigerung. Dies spiegelt sich auch im globalen Vergleich der entwickelten Architekturen mit anderen Werkstoffen wider. Hier wird trotz der Zellularität mit frühzeitigem Versagen aufgrund von Strukturkerben die spezifische Zugfestigkeit makroskopischen Aluminiumoxids erreicht. Dies ist zwar auch ohne Beschichtung der Fall, makroskopische Strukturen könnten die erzielten Werte dennoch nicht erreichen.

Die mit wachsender Schichtdicke zunehmende Spannungsüberhöhung an den Kerben der Fachwerkknoten (Abb. 5.20) erklärt die trotz steigendem Al_2O_3 -Anteil gleichbleibende spezifische Zugfestigkeit (Abb. 5.22). Unter Druckbelastung ist dieser Zusammenhang weniger kritisch. Grundsätzlich ist die Höhe des Spannungsintensitätsfaktor, K , von der Kerbform sowie den charakteristischen Abmessungen im Umfeld der Kerbgeometrie abhängig.¹⁰⁷ Bei einem Wellenabsatz sind beispielsweise die angrenzenden Durchmesser sowie der Kerbradius relevant,^{107(S.96)} entsprechend besteht hier zwischen K , der Al_2O_3 -Schichtdicke, t , und dem Kerbradius, R , der Zusammenhang

$$K \propto \sqrt{t/R}$$

5.4

(Abb. 5.23a), aufgrund der, gegenüber der Al_2O_3 -Schicht um ein vielfaches geringeren, Steifigkeit des Polymerkerns spielen dessen Abmessungen eine untergeordnete Rolle. Da R durch die Form des Polymerkerns vorgegeben ist und somit unabhängig von t konstant bleibt, nimmt K mit dem für ein solches Kerbproblem charakteristischen Verlauf^{107(S.96)} bei wachsender Schichtdicke immer mehr zu (Abb. 5.23b) und die spezifische Festigkeit kann trotz wachsendem Al_2O_3 -Anteil am Komposit nicht gesteigert werden.

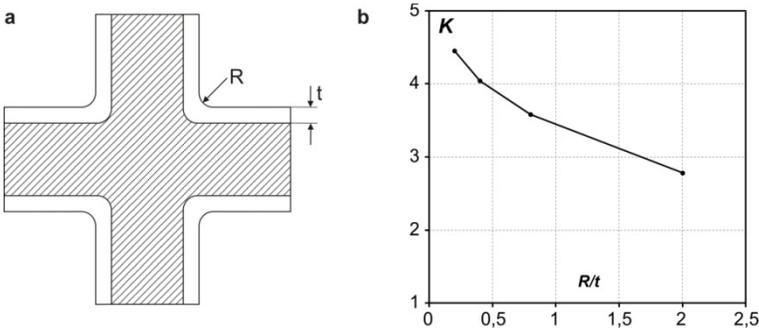


Abb. 5.23: Kerbspannungsfaktor K in Abhängigkeit des Kerbradius, R und der Al_2O_3 -Schichtdicke, t . (a) Schematischer Längsschnitt durch einen Fachwerkknoten. (b) Mittels Finite Elemente Simulation berechnete Kerbspannungsfaktoren aufgetragen über R/t .

Durch Formoptimierung der Fachwerkknoten könnten die dort vorliegenden Spannungskonzentrationen reduziert und eine erhebliche Steigerung der Festigkeit vor allem unter Zugbelastung ermöglicht werden. Abb. 5.24a zeigt die Spannungsverteilung am Polymerknoten, mit starken lokalen Überhöhungen. Da der Kraftfluss ohne Beschichtung nicht um die Horizontalstreben herum gelenkt wird (Vgl. Abb. 5.21), befindet sich das Spannungsmaximum hier mittig, am Übergang zu deren Oberseite, was gegenüber dünnen Beschichtungen einen höheren Spannungsintensitätsfaktor bewirkt. Die Kerbform des Fachwerkknotens wurde mittels Computer Aided Optimization (CAO)⁴¹ optimiert (Abb. 5.24b). Die CAO-Methode empfindet das lastgesteuerte Wachstum von Bäumen nach. Entsprechend einer Spannungsverteilung wird hierbei eine fiktive Temperaturverteilung generiert, durch Wärmedehnung der zu optimierenden Oberfläche wächst die Kerbform iterativ bis eine homogene Spannungsverteilung vorliegt. Bereits nach 2 Iterationen besteht am betrachteten Fachwerkknoten eine wesentlich gleichmäßigere Spannungsverteilung, K konnte von ehemals 3,2 auf 2,4 gesenkt werden. Dennoch unterscheiden sich die Kerbform vor und nach der Optimierung nur wenig voneinander (Abb. 5.24). Eine vergleichbare Detailgestaltung ist jedoch in der Fertigung nur schwer herstellbar, da bereits die Stababmessungen an der Auflösungsgrenze des 3D-DLW Prozesses liegen.

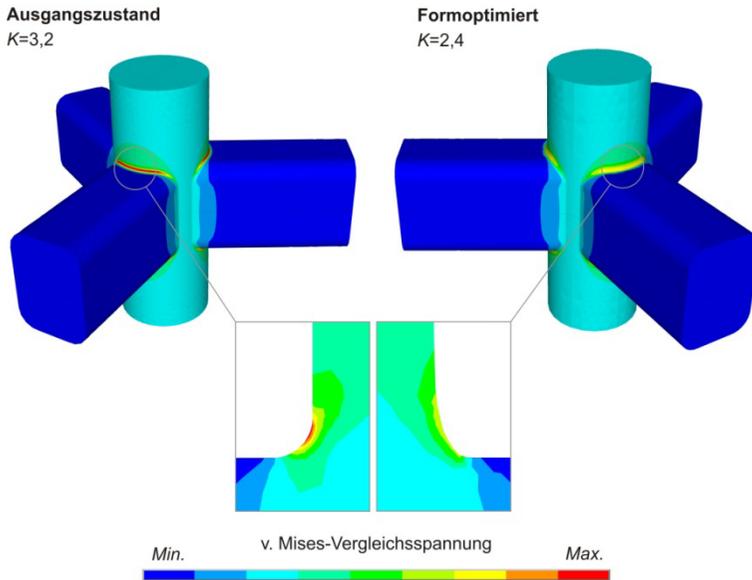


Abb. 5.24: Spannungsverteilung am Polymer Fachwerkknoten, vor und nach zwei Optimierungsiterationen mit CAO, es sind die unverformten Geometrien dargestellt.

Die Topologien der entwickelten Fachwerkd designs sind für Zug- und Druckbelastung unterschiedlich gut optimiert (**Abb. 5.17**). Die hexagonal-prismatische Struktur (II) erreicht unter Zug die höchste spezifische Festigkeit; der unter Druck meist kritische geringe Widerstand der Topologie gegen Instabilität ist unter Zug nicht relevant. Obwohl jedoch ein Maximum des Materials in Lastrichtung angeordnet ist, besteht kein wesentlicher Vorteil gegenüber dem Tetraederfachwerk (VI), was darauf schließen lässt, dass die Kerbspannungsproblematik der Knoten für II kritischer ist als für VI. Da das zugdominierte Verhalten von VI durch seine quasi-isotrope Topologie auch unter anderen Lastrichtungen erhalten bleibt, ist es im Allgemeinen unter Zuglast von den hier verglichenen Strukturen am besten zu bewerten. Anders als unter Druck sind die diagonalen Verspannungen der

kubischen Fachwerke IV und V unter Zug weniger effizient, weswegen sie geringere spezifische Festigkeiten erreichen als II und VI.

6 Zusammenfassung & Ausblick

Feste Materialien sind schwer, leichte Materialien sind schwach, zwischen Festigkeit und Dichte eines Werkstoffes gilt historisch eine enge Kopplung. Auf der Suche nach leichten und dennoch festen Materialien wurden in Vergangenheit systematische Ansätze, wie Legierung oder Einflussnahme auf das Gefüge gezielt ausgeschöpft und lassen wenig Spielraum für weitere Steigerung.⁵ Die leichtesten existierenden Vollmaterialien besitzen eine Dichte im Bereich um 1 g/cm^3 , niedrigere Werte können nur durch Porosität erreicht werden. Das geringe Gewicht solcher zellularen Materialien kann jedoch meist nur mit einer überproportionalen Verschlechterung von Steifigkeit und Festigkeit erkauft werden.^{1,5,7,8}

Die Natur zeigt, anhand hierarchischer zellulärer Materialien wie Knochen¹² und Holz¹³, wie mittels der Kombination von belastungsoptimiertem Strukturdesign¹⁶⁻¹⁸ und der Nutzung stark verfestigend wirkender mechanischer Größeneffekte, herausragende mechanische Eigenschaften ermöglicht werden.^{15,19,20} Eine solche Strukturierung technischer Materialien ist jedoch kaum realisierbar und es bleibt bis heute eine Herausforderung, extreme größenbedingte Verfestigung²²⁻²⁵, die im Nanometerbereich auftritt, über die Längenskalen zu transportieren und für makroskopische Anwendungen zugänglich zu machen.

Der Fortschritt additiver Fertigungsprozesse²⁶ in jüngerer Vergangenheit mit neuartigen 3D Druckverfahren²⁷⁻³⁰ mit Auflösungsvermögen bis in die Nanometer-Skala, ermöglicht heute die Entwicklung einer neuen Klasse mechanischer Metamaterialien, deren Eigenschaften durch ihre räumliche Struktur sowie maßgebend durch die mikroskopische Skalierungsgröße dieser Strukturierung bestimmt ist. Verschiedene Ansätze 3D-gedruckter zellu-

larer Materialien mit Mikro-Topologien wurden gezeigt.^{34,58,60,61} Durch Mikroarchitektur, also der extremen Miniaturisierung optimaler Architekturen, ist es möglich, Größeneffekte wirksam zu machen, auch ohne eine hierarchische Strukturierung, von der Komplexität biologischer Systeme.^{11,31} Sind die Abmessungen einzelner Strukturelemente, wie etwa Fachwerkstäbe, so klein, dass im verwendeten Basismaterial eine größenbedingte Zunahme der Festigkeit auftritt, können durch periodische Anordnung solcher Architekturen dennoch deutlich größere Objekte hergestellt werden, ohne dass dieser Effekt verloren geht.

In dieser Arbeit wurden mittels 3D Direct Laser-Writing^{29,30} (3D-DLW), gedruckte, hochfeste zellulare Keramik-Polymer Verbundmaterialien mit Mikroarchitektur entwickelt.⁶¹ Es wurden die in Abb. 6.1 gezeigten Schalen- und Fachwerkstrukturen entworfen, hergestellt und mechanisch sowie simulativ charakterisiert. Gedruckte Polymer-Architekturen, mit Einheitszellen der Kantenlänge, a , und Höhe, h , im Bereich von 5-10 μm , sowie Querschnittsabmessungen einzelner Stab- oder Schalenelemente von etwa 500-1500 nm wurden mittels Atomic Layer Deposition⁵⁶ (ALD) mit 10 bis 200 nm dicken Aluminiumoxid (Al_2O_3) Schalen beschichtet.

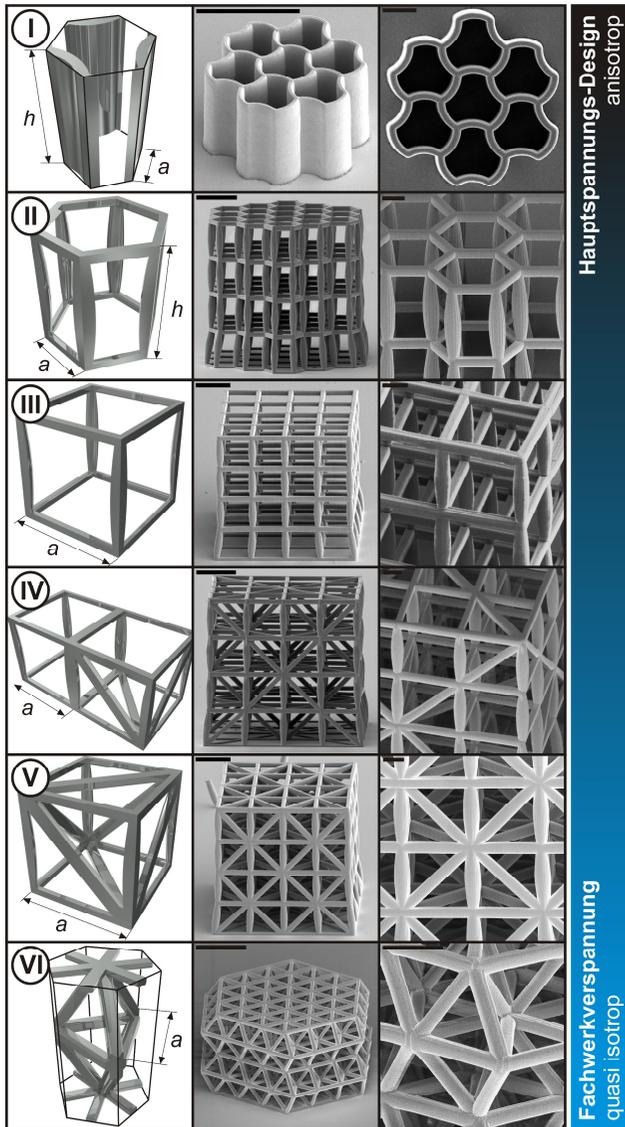


Abb. 6.1: Entwickelte mechanische Metamaterialien mit Mikroarchitektur, (links) Einheitszellmodelle sowie REM Aufnahmen. (Mitte) Gesamtstrukturen, Maßbalken $10\ \mu\text{m}$. (rechts) Detailansicht, Maßbalken $3\ \mu\text{m}$.

Um die Festigkeit der Aluminiumoxid-Beschichtung in Abhängigkeit ihrer Dicke, zunächst ohne den Einfluss der Architektur zu charakterisieren, wurde ein Verfahren zur Nano-Zugstabprüfung mit Belastungsumkehr (Push-to-Pull) entwickelt (Abb. 6.2a).⁸⁹

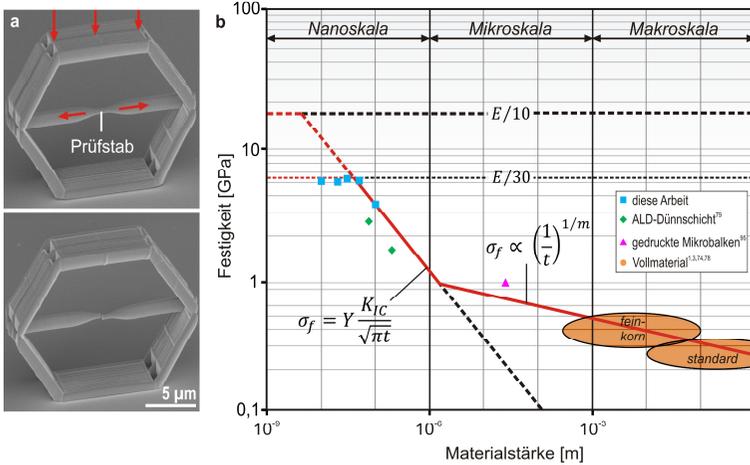


Abb. 6.2: (a) Push-to-Pull Mechanismus; durch Druckbelastung der Rahmenkonstruktion wird die Zugprüfung eines integrierten nanoskaligen Prüfstabes ermöglicht. (b) Größenabhängige Festigkeitszunahme von Aluminiumoxid von der Makro- bis zur Nanoskala; theoretisches Modell im Vergleich mit experimentellen Daten^{1(S. 84),3(S. 489),74,78,79,95}. Über die Größenordnungen hinweg kann der Zusammenhang zwischen Festigkeit und Materialstärke durch verschiedene Skalierungsgesetze beschrieben werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bruchfestigkeit von Al₂O₃ im Nanometer Bereich mit sinkender Schichtdicke stark zunimmt und unterhalb von 50 nm Dicke ein Plateau von etwa 5,5 GPa erreicht, was, für ALD Al₂O₃, E/30 entspricht und somit im Feld der theoretischen Festigkeit liegt. Von der Makro- bis zur Nanoskala konnten drei Bereiche identifiziert werden, wobei verschiedene Skalierungsgesetze die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von der Materialstärke beschreiben (Abb. 6.2b). Die Festigkeit spröder

Werkstoffe skaliert mit der kritischen Länge im Material enthaltener Risse.^{3,50,51} Im makroskopischen sind Materialfehler unabhängig von den absoluten Abmessungen eines Körpers. Mit sinkender Bauteilgröße kommt es hier zur moderaten Zunahme der Festigkeit entsprechend der statistischen Festigkeitsverteilung nach Weibull.^{3(S. 449-457),51(S. 90-93)} Unterhalb eines Übergangsbereiches von der Mikro- zur Nanoskala wird die Defektgröße nicht mehr als unabhängig vom Volumen eines Körpers angenommen, sondern es gilt der deterministische Ansatz, dass diese durch dessen Abmessungen selbst bestimmt ist.¹⁹ So ergibt sich für eine Schalenstruktur, deren einzig veränderliche Abmessungsgröße die Schalendicke, t , ist, aus dem Bruchkriterium nach Griffith⁵⁰ der Zusammenhang

$$\sigma_f = Y \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a_i}} \propto \left(\frac{1}{t}\right)^{1/2}$$

6.1

mit der Defektgröße, a_i , dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor, K_{IC} , und der dimensionslosen Konstante erster Ordnung, Y . Unterhalb einer kritischen Dicke tritt ein Übergang ein, von einer Festigkeitszunahme nach Gl. 6.1 zu einer Region, in der die Bruchspannung, unabhängig von der Schichtdicke, im Bereich der theoretischen Festigkeit, σ_{th} , verbleibt. Die innerhalb dieses Plateaus gemessenen Festigkeitswerte liegen für $E=165 \text{ GPa}$ ⁷⁹ jedoch noch deutlich unterhalb der im Allgemeinen angewandten Abschätzung³ von $\sigma_{th} = E/10$. Mit der aus plastischem Versagen abgeleiteten Abschätzung $\sigma_{th} = E/30$, welche aber auch als untere Grenze für sprödes Materialverhalten angewandt wird,^{19,96} stimmen Theorie und die experimentellen Daten dieser Arbeit jedoch sehr gut überein. Unter der Voraussetzung, dass nach wie vor ein fehlerbehaftetes Material vorliegt, würde somit das Erreichen der theoretischen Festigkeit bei $E/30$ die von Gao *et al.* postulierte Defektinsensitivität¹⁹ bedeuten.

Unabhängig von der Längenskala ihrer Strukturierung sind optimal designte Architekturen Materialien mit stochastischer Topologie hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften überlegen.^{5,8} Deren Verhalten ist durch Biegung bestimmt, durch gezielte Architektur kann wesentlich effizienteres, zugdominiertes Verhalten erreicht werden.⁸ Ob durch Mikroarchitektur gegenüber makroskopischen Strukturen jedoch wesentlich höhere Verhältnisse von Festigkeit zu Dichte erreichbar sind, hängt allein von der Wirkungsstärke der beschriebenen Größeneffekte ab. Um die Nutzbarkeit der großenbedingten Materialverfestigung in den entwickelten mechanischen Metamaterialien mit Mikroarchitektur zu untersuchen, wurden Druck- und Zugversuche mit Aluminiumoxid-Schalen zwischen 10 und 200 nm Dicke durchgeführt.

Im Vergleich mit konventionellen Materialien erzielen die hier entwickelten Al_2O_3 -Polymer-Verbundarchitekturen bisher unerreichte Kombinationen von hoher Festigkeit und niedriger Dichte. Abb. 6.3 zeigt ein Werkstoffauswahldiagramm für die Druckfestigkeit über der Dichte.⁷⁴ Die Fachwerktopologien II, und IV-VI übertreffen alle biologischen und technischen zellularen Materialien.^{1(S. 469-477),7(S. 42-49),73,98} Ihre spezifische Druckfestigkeit liegt im Bereich von Knochen und Metalllegierungen.^{1(S. 76f, 429-449),2(S. 53-55),73} Mit dem hexagonal-prismatischen Design (II) wird eine maximale Druckfestigkeit von 73 MPa bei einer Dichte von $0,37 \text{ g/cm}^3$ erreicht. Die Wabenstrukturen (I) erzielen spezifische Verhältnisse von bis zu 280 MPa bei $0,74 \text{ g/cm}^3$, im Bereich von Hochleistungsstählen und technischen Keramiken, nicht weit unterhalb von monolithischem Aluminiumoxid.^{1(S. 76f, 84),2(S. 53-55),73} Al_2O_3 -Hohlprofil-Mikrofachwerke⁶⁰, die ebenfalls mittels 3D-DLW und ALD hergestellt wurden, erzielen, zu den hier ermittelten Werten, vergleichbare spezifische Festigkeiten. Die Maximalwerte der Fachwerke II, V und VI, sowie die der Wabenstrukturen (I) erreichen die Hohlprofil-Fachwerke aber nicht. Mittels Projection-Micro-Stereolithography²⁸ hergestellte Al_2O_3 -Fachwerke³⁴, mit

Einheitszellgrößen im Bereich von 100 μm , erreichen deutlich geringere spezifische Festigkeiten als die mittels 3D-DLW produzierten Mikroarchitekturen (Abb. 6.3). Trotz der, aufgrund des Einflusses von Strukturkerben, gegenüber der Druckfestigkeit meist deutlich geringeren Zugfestigkeit, erzielen die hier entwickelten Al_2O_3 -Polymer-Verbundarchitekturen im Vergleich mit anderen Materialien auch verhältnismäßig hohe spezifische Zugfestigkeiten.⁷⁴

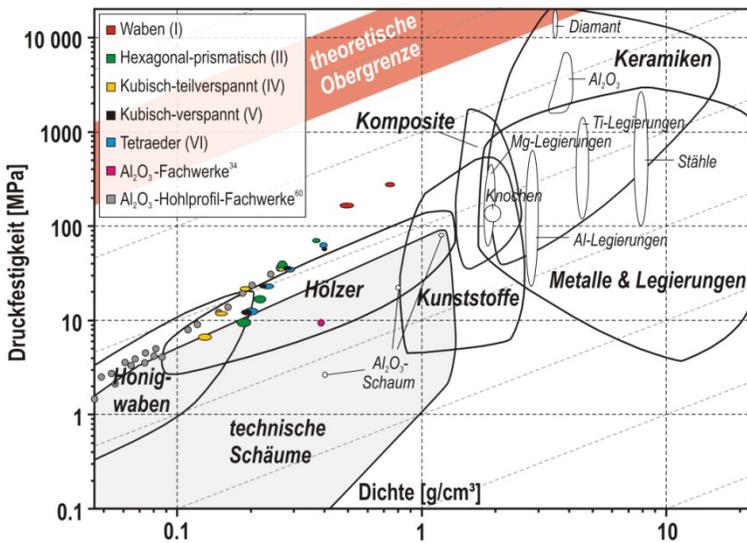


Abb. 6.3: Druckfestigkeits-Dichte Werkstoffauswahldiagramm, das die hier entwickelten Keramik-Polymer-Verbundarchitekturen im Vergleich mit konventionellen Werkstoffen, sowie anderen Materialien mit Mikroarchitektur^{34,60} zeigt.⁷⁴

Die Eigenschaften makroskopischer Architekturen sind durch ihr Strukturverhalten, aber auch durch die Eigenschaften ihres Basismaterials bestimmt. Innerhalb der hier diskutierten mechanischen Metamaterialien bedingt deren mikroskopische Skalierung ihrer Architektur die Festigkeit ihres Basiswerkstoffes, was wie-

derum auf das Strukturverhalten rückwirkt. Mit dem Ziel die spezifische Festigkeit der Komposit-Mikroarchitekturen zu maximieren, sollte die Schichtdicke für eine möglichst hohe Materialfestigkeit so dünn wie nötig, aber für den höchsten Knick- und Beulwiderstand sowie die beste Materialzusammensetzung so dick wie möglich sein. Für eine Beschichtung mit Al_2O_3 liegt die maximal erreichbare spezifische Festigkeit bei mindestens 50 nm, wenn die maximale Schichtfestigkeit erreicht wird, oder darüber. Eine Verringerung der Schichtdicke unter 50 nm bewirkt keine zusätzliche Festigkeitssteigerung, die Materialzusammensetzung des Komposits verschlechtert sich jedoch weiter. Versagen durch vorzeitiges Knicken und Beulen, das vor allem bei dünner und mittlerer Schichtdicke beobachtet wurde, reduziert zudem die erreichbare Strukturfestigkeit. Nur wenn Materialversagen vor Strukturversagen eintritt, kann größenbedingte Verfestigung vollständig ausgenutzt werden.

Wie gut die verschiedenen Topologien von auftretenden Größeneffekten profitieren können, hängt von ihrer Architektur sowie dem vorherrschenden Versagensmechanismus ab. Nach der Topologieoptimierung nimmt die Effizienz der hier entwickelten Topologien von der Wabenstruktur (I) bis zum Tetraederfachwerk (VI) immer mehr ab. Tatsächlich kommt es darauf an, ob Materialversagen oder Strukturversagen durch Instabilität dominiert, beziehungsweise wie nahe die beiden Mechanismen bei-einander liegen. Erwartungsgemäß erreichen die Waben unter einachsigen Druck die höchste spezifische Festigkeit. Wird uniaxiale Porosität verlangt, ist das hexagonal-prismatische Fachwerk (II) eine äquivalente offenporige Struktur, für die jedoch Knickversagen wesentlich kritischer ist. Sowohl I als auch II sind stark anisotrop, unter abweichenden Belastungsbedingungen ist ihr Verhalten nicht mehr durch Zug, sondern, wie bei stochastischen Schäumen, durch Biegung bestimmt und sie erreichen nur einen Bruchteil ihrer Festigkeit unter einachsiger

Längsbelastung. Das Tetraederfachwerk (VI) ist quasi isotrop und erzielt zug-dominiertes Verhalten unabhängig von der Belastungssituation. Im Fall dünner beschichteter Strukturen mit hoher Knickgefahr oder mehrachsiger Belastung ist es am besten geeignet. Die Zwischenlösungen III-V bieten gegenüber VI im Allgemeinen keine wesentlich verbesserten Eigenschaften, besitzen jedoch eine stärkere Anisotropie.

Der entscheidende Vorteil der hier untersuchten mechanischen Metamaterialien, gegenüber selbst ähnlichen makroskopischen Strukturen mit Abmessungen der Einheitszellen im Millimeter- oder Zentimeterbereich, ist die durch die Fertigung mittels 3D-DLW mögliche Sub-Mikrometer kleine Skalierung der Strukturierung. Auch makroskopische Architekturen erzielen gegenüber stochastischer Porosität deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften.^{5,8} Jedoch ist man hier auf die verfügbaren konventionellen Materialien angewiesen. Die gegenüber diesen um ein Vielfaches höhere Festigkeit von Nano-Fasern^{22,23,25}, -Partikeln^{22,25} und Dünnschichten^{25,79,89} sind nur schwer zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass die Mikroarchitektur der hier entwickelten Keramik-Polymer-Kompositstrukturen es ermöglicht, den beobachteten mechanischen Größeneffekt in der Festigkeit mittels ALD abgeschiedener Al_2O_3 -Dünnschichten auszunutzen. Das Aufbringen hochfester, jedoch nanometerdünner Keramiksichten auf eine makroskopische Kernstruktur würde deren Belastbarkeit nur unwesentlich beeinflussen. Bei einem Durchmesser, D , von 1 mm eines Rundstabes beträgt der Flächenanteil einer 100 nm dünnen Beschichtung beispielsweise lediglich 0,5%. Makroskopische Hohlstrukturen würden umgehend, wahrscheinlich bereits unter Eigengewicht, durch Instabilität versagen. Mit $D=1$ mm und der Wandstärke, $t=100$ nm strebt das der Beulspannung einer Kreiszyinderschale proportionale Verhältniss D/t gegen null.^{40(S. 561-639)} Auch Architekturen mit einer Strukturierung im Sub-Millimeter und Mikrometer Bereich, erreichen gegenüber mittels 3D-DLW

gefertigten Metamaterialien bereits deutlich reduzierte Festigkeiten.³⁴ Nur wenn die Skalierungsgröße einer Mikroarchitektur es erlaubt Materialstärken in der Größenordnung der kritischen Dicke, t^* , tatsächlich auszunutzen besteht gegenüber makroskopischen Architekturen im Hinblick auf die Festigkeit ein deutlicher Vorteil.

Durch Strukturoptimierung besteht trotz der hier erreichten Kombinationen von hoher Festigkeit und niedriger Dichte, noch Spielraum zur Verbesserung. Durch Optimierung der Kerbform der Fachwerkknoten könnten die dort vorliegenden Spannungskonzentrationen reduziert und eine erhebliche Steigerung der Festigkeit vor allem unter Zugbelastung ermöglicht werden. Eine solche Detailgestaltung ist jedoch in der Fertigung nur schwer herstellbar, da bereits die Stababmessungen an der Auflösungsgrenze des 3D-DLW Prozesses liegen.

Durch eine Optimierung des Materialdesigns auf Basis anderer Ausgangsmaterialien, neuer Materialkombinationen oder durch Verbesserung der Materialstruktur mittels entsprechender Prozessführung, besteht ebenfalls noch großer Spielraum die mechanischen Eigenschaften des Basismaterials weiter zu verbessern. Durch Multimaterial-Beschichtung könnten etwa Keramik-Metall-Nanolamine abgeschieden werden, die, ähnlich wie der hierarchische Komposit-Aufbau des Knochens,^{15,53} zusätzlich zur Festigkeit eine erhöhte Zähigkeit ermöglichen könnten. Durch Pyrolyse-Verfahren¹⁰⁸, wie sie in der Mikrosystemtechnik angewandt werden, ist beispielsweise eine Umwandlung von Polymer-Mikroarchitekturen in graphitartige Strukturen denkbar. Würde es theoretisch gelingen die bis heute höchsten gemessenen Festigkeiten monolager Graphen Schichten^{25,104}, von bis zu 130 GPa, zu nutzen, wären hierdurch, bei einem linearen Zusammenhang von Festigkeit und Strukturichte, unterhalb von 1 g/cm^3 sogar spezifische Festigkeiten, die die aller verfügbaren Vollmaterialien übersteigt, möglich (Vgl. Abb. 6.3).

Die größte Herausforderung um hochfeste mechanische Metamaterialien, wie sie hier gezeigt wurden, für makroskopische Bauteile zugänglich zu machen, ist die Skalierbarkeit der Fertigungsprozesse. Bereits hier konnte gezeigt werden, dass die Größeneffekte der Nanometerskala innerhalb von Mikroarchitekturen mit absoluten Abmessungen von bis zu 50 μm erhalten bleiben. Die 3D Laserlithographie ist eine noch junge Technologie, die sich schnell weiterentwickelt. So konnte die Prozessgeschwindigkeit kürzlich um einen Faktor 100 beschleunigt werden,¹⁰⁹ und ermöglicht nun, abhängig vom Detailgrad der Strukturierung, Millimeter bis Zentimeter große Teile, wohingegen das in wirtschaftlicher Zeit mittels 3D-DLW herstellbare Materialvolumen zuvor noch im Sub-Millimeter-Bereich lag. Eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens ist ebenfalls in Entwicklung.¹¹⁰ So sind Bauteile für die Mikrosystemtechnik bereits in absehbarer Zeit denkbar; bis hin zu Zentimeter und Meter großen tatsächlichen Strukturbauteilen, aufgebaut aus Millionen von mikroskopischen Fachwerkzellen, ist es jedoch noch ein weiter Weg. Ob es gelingt diesen zu bestreiten wird die Zeit zeigen; der Blick in die Zukunft ist aussichtsreich.

Literaturverzeichnis

1. Gibson, L. J. & Ashby, M. F. *Cellular Solids: Structure and properties*. (1997).
2. Ashby, M. F. *Materials Selection in Mechanical Design Third Edition*. (Butterworth-Heinemann, 2005).
3. Meyers, M. A. & Chawla, K. K. *Mechanical Behavior of Materials*. (Cambridge University Press, 2009).
4. Callister, W. D. J. *Fundamentals of Material Science and Engineering*. (John Wiley & Sons. Inc., 2001).
5. Fleck, N. A., Deshpande, V. S. & Ashby, M. F. Micro-architected materials: past, present and future. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **466**, 2495–2516 (2010).
6. Weidenmann, K. *et al.* in *Handbuch Leichtbau* (eds. Henning, F. & Moeller, E.) 157–428 (Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011).
7. Ashby, M. F. *et al.* *Metal foams: a design guide*. (Butterworth-Heinemann, 2000).
8. Deshpande, V. S., Ashby, M. F. & Fleck, N. A. Foam topology: bending versus stretching dominated architectures. *Acta Mater.* **49**, 1035–1040 (2001).
9. George, T., Deshpande, V. S. & Wadley, H. N. G. Mechanical response of carbon fiber composite sandwich panels with pyramidal truss cores. *Compos. PART A* **47**, 31–40 (2013).

10. Wadley, H. N. G., Fleck, N. A. & Evans, A. G. Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures. **63**, 2331–2343 (2003).
11. Valdevit, L. & Bauer, J. Fabrication of 3D micro/nano-architected materials. In *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization: fundamentals, technology, and application* (ed. Baldacchini, T.) (Elsevier, 2015).
12. Weiner, S. & Wagner, H. D. The Material Bone: Structure-Mechanical Function Relations. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 271–298 (1998).
13. JM, D. *Timber: Its Nature and Behaviour*. (Van Nostrand Reinhold, 1981).
14. Meyers, M. A., Chen, P., Lin, A. Y. & Seki, Y. Biological materials : Structure and mechanical properties. **53**, 1–206 (2008).
15. Fratzl, P. & Weinkamer, R. Nature’s hierarchical materials. *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1263–1334 (2007).
16. Nachtigall, W. *Biologisches Design Systematischer Katalog für bionisches Gestalten*. (Springer, 2006).
17. Currey, J. *Bones: Structure and Mechanics*. (Princeton Univ Press, 2002).
18. Wolff, J. *The Law of Bone Remodeling*. (Springer, 1986).
19. Gao, H., Ji, B., Jaeger, I. L., Arzt, E. & Fratzl, P. Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lesson from nature. *Proc Natl Acad Sci USA* **100**, 5597–5600 (2003).

20. Meyers, M. A., Lin, A. Y.-M., Chen, P.-Y. & Muyco, J. Mechanical strength of abalone nacre: role of the soft organic layer. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **1**, 76–85 (2008).
21. Ghosh, A. in *Mechanics Over Micro and Nano Scales* (ed. Chakraborty, S.) 61–94 (Springer, 2011).
22. Zhu, T. & Li, J. Ultra-strength materials. *Prog. Mater. Sci.* **55**, 710–757 (2010).
23. Kraft, O., Gruber, P. A., Mönig, R. & Weygand, D. Plasticity in Confined Dimensions. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 293–317 (2010).
24. Arzt, E. Size Effects in Materials due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review. *Acta Mater.* **46**, 5611–5626 (1998).
25. Zhu, T., Li, J., Ogata, S. & Yip, S. M echanics of Ultra-Strength Materials. *MRS Bull.* **34**, 167–172 (2009).
26. Gibson, I., Rosen, D. W. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies*. (Springer US, 2015).
27. Jacobsen, a. J., Barvosa-Carter, W. & Nutt, S. Micro-scale Truss Structures formed from Self-Propagating Photopolymer Waveguides. *Adv. Mater.* **19**, 3892–3896 (2007).
28. Zheng, X. *et al.* Design and optimization of a light-emitting diode projection micro-stereolithography three-dimensional manufacturing system. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 125001–6 (2012).
29. Maruo, S., Nakamura, O. & Kawata, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Opt. Lett.* **22**, 132–134 (1997).

30. Von Freymann, G. *et al.* Three-Dimensional Nanostructures for Photonics. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1038–1052 (2010).
31. Valdevit, L., Jacobsen, A. J., Greer, J. R. & Carter, W. B. Protocols for the optimal design of multi-functional cellular structures: From hypersonics to micro-architected materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **1**, 1–20 (2011).
32. Salari-Sharif, L., Schaedler, T. a. & Valdevit, L. Energy dissipation mechanisms in hollow metallic microlattices. *J. Mater. Res.* **29**, 1755–1770 (2014).
33. Bückmann, T. *et al.* Tailored 3D mechanical metamaterials made by dip-in direct-laser-writing optical lithography. *Adv. Mater.* **24**, 2710–2714 (2012).
34. Zheng, X. *et al.* Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials. *Science* **344**, 1373–1377 (2014).
35. Fischer, J., Ergin, T. & Wegener, M. Three-dimensional polarization-independent visible-frequency carpet invisibility cloak. *Opt. Lett.* **36**, 2059–2061 (2011).
36. Gansel, J. K. *et al.* Gold Helix Photonic Metamaterial as. *Science* **325**, 1513–1515 (2009).
37. Hussein, M. I., Leamy, M. J. & Ruzzene, M. Dynamics of Phononic Materials and Structures: Historical Origins, Recent Progress, and Future Outlook. *Appl. Mech. Rev.* **66**, 040802 (2014).
38. Parks, E. W. *Braced Frameworks*. (Pergamon Press, 1974).
39. Maxwell, J. On the calculation of the equilibrium and stiffness of frames. *Philos Mag Ser. 4* **27**, 294–299 (1864).

40. Wiedemann, J. *Leichtbau: Elemente und Konstruktion*. (Springer, 2007).
41. Mattheck, C. *Design in nature : learning from trees*. (Springer, 1998).
42. Harzheim, L. *Strukturoptimierung : Grundlagen und Anwendungen*. (Harri Deutsch, 2008).
43. Bendsøe, M. P. & Sigmund, O. *Topology optimization : theory, methods, and applications*. (Springer, 2004).
44. Sauer, A. Untersuchungen zur Vereinfachung biomechanisch inspirierter Strukturoptimierung. (Karlsruhe Institute of Technology, 2008).
45. Michell, A. G. M. The limits of economy of material in frame-structures. *Philos. Mag. Ser. 6* **8**, 589–597 (1904).
46. Asadpoure, A. & Valdevit, L. Topology optimization of lightweight periodic lattices under simultaneous compressive and shear stiffness constraints. *Int. J. Solids Struct.* **60-61**, 1–16 (2015).
47. Mattheck, C. *Thinking Tools After Nature*. (Karlsruhe Institute of Technology, 2011).
48. Asadpoure, A., Guest, J. K. & Valdevit, L. Incorporating fabrication cost into topology optimization of discrete structures and lattices. *Struct Multidisc Optim* **51**, 385–396 (2015).
49. Gross, D. & Seelig, T. *Fracture mechanics : with an introduction to micromechanics*. (Springer, 2006).
50. AA, G. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Phil Trans R Soc L. A* **221**, 163–198 (1921).

51. Munz, D. & Fett, T. *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe*. (Springer, 1989).
52. Yilmaz, E. D., Bechtle, S., Özcoban, H., Schreyer, A. & Schneider, G. a. Fracture behavior of hydroxyapatite nanofibers in dental enamel under micropillar compression. *Scr. Mater.* **68**, 404–407 (2013).
53. Gao, H. Application of fracture mechanics concepts to hierarchical biomechanics of bone and bone-like materials. *Int. J. Fract.* **138**, 101–137 (2006).
54. Trelewicz, J. R. & Schuh, C. a. The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation. *Acta Mater.* **55**, 5948–5958 (2007).
55. Carlton, C. E. & Ferreira, P. J. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Mater.* **55**, 3749–3756 (2007).
56. George, S. M. Atomic Layer Deposition : An Overview. *Chem. Rev.* **110**, 111–131 (2010).
57. Sudagar, J., Lian, J. & Sha, W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. *J. Alloys Compd.* **571**, 183–204 (2013).
58. Schaedler, T. A. *et al.* Ultralight metallic microlattices. *Science* **334**, 962–965 (2011).
59. Gu, X. W. & Greer, J. R. Ultra-strong architected Cu meso-lattices. *Extrem. Mech. Lett.* **2**, 7–14 (2015).
60. Meza, L. R., Das, S. & Greer, J. R. Strong, lightweight, and recoverable three-dimensional ceramic nanolattices. *Science* **345**, 1322–1326 (2014).

61. Bauer, J., Hengsbach, S., Tesari, I., Schwaiger, R. & Kraft, O. High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture. *Proc Natl Acad Sci USA* **111**, 2453–2458 (2014).
62. Frölich, A. M. On tailored three-dimensional optical materials by atomic layer deposition. (Karlsruhe Institute of Technology, 2013).
63. Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG. *Data Sheet P-561 · P-562 · P-563 PIMars™ XYZ Piezo System*. (2015). at <www.physikinstrumente.com>
64. Nanoscribe GmbH. *Photonic Professional User Manual*. (2012). at <www.nanoscribe.de>
65. Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G. & Anderson, H. L. Zweiphotonenabsorption und das Design von Zweiphotonenfarbstoffen. *Angew. Chemie* **121**, 3292–3316 (2009).
66. Nanoscribe GmbH. *Data Sheet Photonic Professional*. (2015). at <www.nanoscribe.de>
67. Cooper, E. How to Make a Better Invisibility Cloak—With Lasers. *IEEE Spectrum* (2014).
68. Nanoscribe GmbH. *Data Sheet IP-Photoresists*. (2015). at <www.nanoscribe.de>
69. Lorenz, H. *et al.* SU-8 : a low-cost negative resist for MEMS. *J. Micromech. Microeng.* **7**, 121–124 (1997).
70. Farsari, M., Vamvakaki, M. & Chichkov, B. N. Multiphoton polymerization of hybrid materials. *J. Opt.* **12**, 1–16 (2010).

71. Haller, S. Designing Structures: Investigations on the Force Cone Method. (Karlsruhe Institute of Technology, 2013).
72. Namatsu, H., Yamazaki, K. & Kurihara, K. Supercritical resist dryer. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **18**, 780–784 (2000).
73. Nanoscribe GmbH. *Safety Data Sheet: IP-Dip Photoresist*. (2013). at <www.nanoscribe.de>
74. CES EduPack. (2014). at <www.grantadesign.com>
75. Leica Microsystems. *Application Booklet: Leica EM CPD300 Automatic Critical Point Dryer*. (2013). at <www.leica-microsystems.com>
76. Ultratech/CambridgeNanotechALD. *Atomic Layer Deposition: A Tutorial*. (2005). at <www.cambridgenanotechald.com>
77. Groner, M. D., Fabreguette, F. H., Elam, J. W. & George, S. M. Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **16**, 639–645 (2004).
78. Fett, T., Ernst, E., Munz, D., Badenheim, D. & Oberacker, R. Weibull analysis of ceramics under high stress gradients. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 2031–2037 (2003).
79. Berdova, M. *et al.* Mechanical assessment of suspended ALD thin films by bulge and shaft-loading techniques. *Acta Mater.* **66**, 370–377 (2014).
80. Miller, D. C. *et al.* The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates. *J. Appl. Phys.* **105**, 093527 (2009).

81. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **7**, 1564–1583 (1992).
82. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **19**, 3–20 (2004).
83. Müller, G. *FEM für Praktiker - Band 1: Grundlagen*. (Expert-Verlag, 2007).
84. Agilent Technologies Inc. *Nano Indenter G200 User's Guide*. (2013). at <www.agilent.com>
85. Ansys Inc. ANSYS Academic Research. (2013). at <www.ansys.com>
86. Richerson, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, processing, and use in design*. (CRC Press Taylor & Francis Group, 2006).
87. Durelli, A. J., Morse, S. & Parks, V. The Theta Specimen for Determining Tensile Strength of Brittle Materials. *Mat. Res. Stand.* **2**, 114–7 (1962).
88. Quinn, G. D. *et al.* A novel test method for measuring mechanical properties at the small-scale: the theta specimen. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **26**, 117 (2005).
89. Bauer, J. *et al.* Push-to-pull tensile testing of ultra-strong nanoscale ceramic-polymer composites made by additive manufacturing. *Extrem. Mech. Lett.* **3**, 105-112 (2015).
90. Feng, R. & Farris, R. J. Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU-8 negative

- photoresist coatings. *J. Micromechanics Microengineering* **13**, 80–88 (2003).
91. Mcaleavey, A., Coles, G., Edwards, R. L. & Sharpe, W. N. Mechanical Properties of SU-8. *MRS Proc.* **546**, (1998).
92. Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P. & Hirth, T. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendung.* (Springer, 2012).
93. Saha, R. & Nix, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Mater.* **50**, 23–38 (2002).
94. Read, D. T. & A, V. A. in *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging* (eds. Suhir, E., Lee, Y. C. & Wong, C. P.) A135–A180 (Springer, 2007).
95. Philips, N. R., Compton, B. G. & Begley, M. R. High Strength Alumina Micro-Beams Fabricated by Inkjet Printing. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 3016–3018 (2012).
96. Jang, D., Meza, L. R., Greer, F. & Greer, J. R. Fabrication and deformation of three-dimensional hollow ceramic nanostructures. *Nat. Mater.* **12**, 893–898 (2013).
97. Cook, R. F. & Suo, Z. Mechanisms Active during Fracture under Constraint. *MRS Bull.* **27**, 45–51 (2002).
98. Hutchinson, J. W. & Suo, Z. Mixed Mode Cracking in Layered Materials. *Adv. Appl. Mech.* **29**, 63–191 (1991).
99. Kinloch, A. J. Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers. *Adv. Polym. Sci.* **72**, 45–46 (1985).

100. Ahmad, R., Ha, J.-H. & Song, I.-H. Enhancement of the compressive strength of highly porous Al₂O₃ foam through crack healing and improvement of the surface condition by dip-coating. *Ceram. Int.* **40**, 3679–3685 (2014).
101. Hartney, M. A., Hess, D. W. & Soane, D. S. Critical Review: Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **7**, 1–13 (1989).
102. Yakobson, B. I. & Avouris, P. in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (eds. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P.) 287–327 (Springer, 2001).
103. Yu, M. *et al.* Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* **287**, 637–641 (2000).
104. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
105. Lange, C. Konstruktion eines Mikrozugprüfstandes mit Push-to-Pull Mechanismus. (Karlsruhe Institute of Technology, 2013).
106. Eberl, C., Gianola, D. S. & Hemker, K. J. Mechanical characterization of coatings using microbeam bending and digital image correlation techniques. *Exp. Mech.* **50**, 85–97 (2010).
107. Peterson, R. E. *Stress Concentration Factors*. (John Wiley & Sons. Inc., 1973).
108. Lim, Y., Heo, J., Madou, M. & Shin, H. Monolithic carbon structures including suspended single nanowires and

- nanomeshes as a sensor platform. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1–9 (2013).
109. Thiel, M. *et al.* High-Speed 3D Direct Laser Writing of Micro-Optical Elements. in *CLEO: Applications and Technology*. Optical Society of America (2013).
110. Fischer, J. & Wegener, M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy. *Opt. Mater. Express* **1**, 614–624 (2011).

Anhang

Im Folgenden sind alle numerischen Messwerte und Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Es werden weiterführende Erläuterungen zu den beschriebenen Charakterisierungsmethoden gegeben.

Materialcharakterisierung

A1

Die exakte Form der linearisierten Beziehung

$$\varphi(u) = \varphi_0 - a \sin(u/2a)$$

a.1

die den Winkel zwischen Prüfstab und Hexagon-Rahmen im Push-to-Pull Mechanismus, $\varphi(u)$, in Abhängigkeit der Verschiebung des Indenters, u , beschreibt (Vgl. Kapitel 4.1) ist durch

$$\varphi(u) = a \sin\left(\frac{a \sin \varphi_0 - u/2}{a}\right)$$

a.2

gegeben. Für kleine Verschiebungen sind die Lösungen beider Formeln gleich. Im Bereich der hier betrachteten Bruchverschiebung der Komposit-Stäbe liefert die Linearisierung 1-2% höhere Werte als Gl. a.2 (Abb. A1). Die am Prüfstab anliegende Kraft bei Bruch, F_t^{Bruch} , ist mit der Linearisierung a.1 nach Gl. 4.1 etwa 3% niedriger als bei Verwendung von Gl. a.2. Für die Berechnung von

Last und Spannung der Komposit-Stäbe besteht also kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Gleichungen.

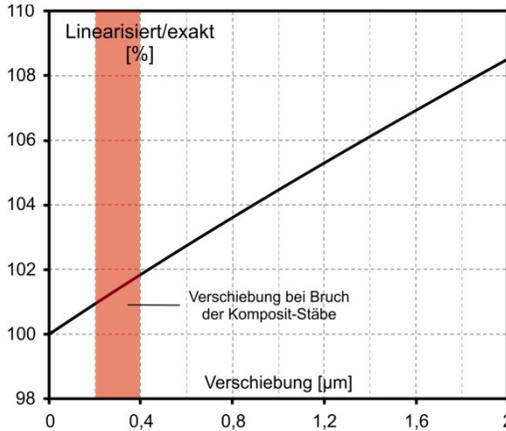


Abb. A1: Linearisierte Winkelbeziehung im Vergleich mit der exakten Lösung.

Wie der Vergleich mit in situ Messungen zeigt, gibt die Linearisierung a.1 die Verlängerung des Prüfstabes, Δs , (Vgl. Kapitel 4.1) jedoch deutlich genauer wieder als die mathematisch exakte Gleichung a.2. Besonders bei größeren Verschiebungen fällt ein Teil dieser der elastischen Verformung der Rahmenkonstruktion zu, wodurch Gl. a.2 die tatsächliche Verlängerung des Prüfstabes überschätzt. Für die in Abb. A2 gezeigte Verschiebung von etwa $1 \mu\text{m}$ wurde Δs mittels DIC auf 440 nm bestimmt (Δs wird auf lediglich eine Spiegelhälfte des Prüfstabes bezogen, Vgl. Kapitel 4.1). Auf Basis der Linearisierung a.1 wurde Δs zu 420 nm berechnet, während die Bestimmung mit Gl. a.2 einen deutlich höheren Wert von 768 nm liefert.

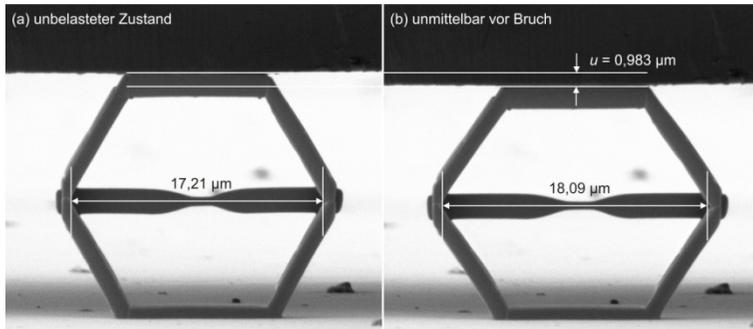


Abb. A2: in situ Messung der Verlängerung eines Prüfstabes innerhalb eines Push-to-Pull Zugversuches an einer nicht ausgehärteten Polymerprobe.

A2

Die Abmessungen der Push-to-Pull Mechanismen (siehe Abb. 4.3) wurden im REM optisch erfasst. Für die Kantenlänge, a , sowie die Breite, W , des hexagonalen Rahmens wurden die nominellen, programmierten Werte verwendet, Schrumpfungseffekte (Abb. A5) wurden nicht berücksichtigt, da sie keinen messbaren Einfluss auf den Winkel zwischen Prüfstab und Rahmen, φ , haben und die Abweichungen innerhalb der Berechnung vernachlässigbar sind. Die Querschnitte der Prüfstäbe wurden anhand von einzelnen Stäben vermessen (Abb. A3). Bei sehr hoher Vergrößerung können in der Rasterelektronenmikroskopie Bildverzerrungen auftreten, was bei der Bestimmung von Abmessungen von wenigen hundert Nanometern und darunter zu Messfehlern führen kann. Um diese zu vermeiden wurden die Maße der Prüfstäbe mit Hilfe eines ebenfalls mittels 3D-DLW gefertigten Messgitters mit einer Gitterweite von 1 µm erfasst. Anhand des Gitters kann ein verzerrungsfreies Bild eingestellt werden. Die Zahlenwerte aller Abmessungen sind in

Tabelle 2 gegeben. Die Längen der Prüfstababschnitte, l_i , sind primär durch die programmierten Koordinaten der Strukturen bestimmt und unterliegen keiner nennenswerten Streuung. Die eingangs gemessenen Werte wurden hier auf alle Testreihen übertragen.

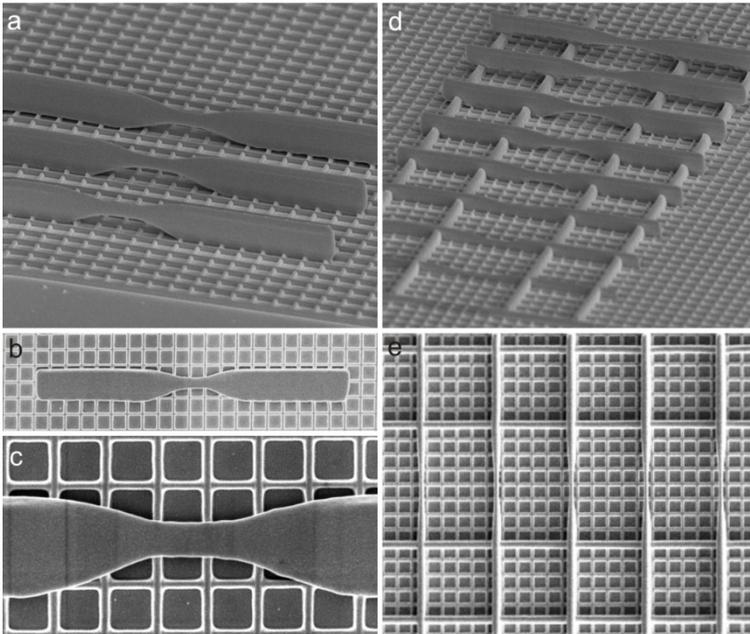


Abb. A3: Vermessung der Prüfstäbe mit Hilfe eines Messgitters (Gitterweite 1 μm). (a) Um die Höhe der Stäbe messen zu können, werden diese im 3D-DLW Prozess als „Flying Feature“ mit geringem Versatz über das Substrat geschrieben, so dass keine direkte Verbindung zu diesem besteht. (b-c) Im Entwicklungsprozess kommen die Stäbe durch Adhäsion mit dem Substrat in Kontakt und kippen teilweise auf die Seite, wodurch die Vermessung ihrer Höhe problemlos möglich wird. (d-e) Werden die Stäbe durch einen Rahmen fixiert, wird Verkippung vermieden und es kann die Breite gemessen werden.

Tabelle 2: Abmessungen (Vgl. Abb. 4.3) und experimentelle Ergebnisse der Push-to-Pull Zugversuche an Einzelstäben. Es sind die Mittelwerte sowie ggf. die Standardabweichung angegeben. \bar{h}_2 und \bar{w}_2 sind die mittlere Höhe und Breite der trapezförmigen Prüfstabverjüngung. Die Messwerte der Polymerversuche sind nicht auf den Bruch des Prüfstabes, sondern auf die 0,1% Dehngrenze von IP-Dip, bezogen.

Al ₂ O ₃ [nm]	0	10	20	30	50	100
H _a [μm]	1,6	1,75	1,63	1,8	1,8	1,6
H _b [μm]	1,02	1,2	1,01	1,28	1,28	1,05
H _s [μm]	1,44	1,54	1,5	1,5	1,5	1,52
W [μm]	5					
a [μm]	10					
l ₁ [μm]	0,5					
l ₂ [μm]	2,435					
l ₃ [μm]	5,67					
h ₁ [μm]	0,46	0,52	0,48	0,66	0,66	0,48
\bar{h}_2 [μm]	1,01	1,14	1,02	1,23	1,23	1,04
h ₃ [μm]	1,56	1,75	1,56	1,8	1,8	1,6
w ₁ [μm]	0,225	0,25	0,205	0,25	0,25	0,191
\bar{w}_2 [μm]	0,353	0,383	0,354	0,405	0,405	0,349
w ₃ [μm]	0,48	0,516	0,502	0,56	0,56	0,507
f _a [%]	0	10,4	22,0	25,2	36,8	64,0
u _{Bruch} [μm]	0,61	0,278	0,462	0,393	0,407	0,31
F _t ^{Bruch} [μN]	±0,019	±0,02	±0,042	±0,025	±0,022	±0,023
σ _c ^{Bruch} [MPa]	52,6	81,2	134,5	285,3	468,2	520,4
σ _p ^{Bruch} [MPa]	±3,1	±3,1	±11,6	±9,5	±17	±12,4
σ _c ^{Bruch} [MPa]	328	605	1174	1408	1953	2233
σ _p ^{Bruch} [MPa]	±15	±11	±102	±47	±71	±53
σ _a ^{Bruch} [MPa]	328	78	81	85	86	62
σ _a ^{Bruch} [MPa]	±15	±14	±14	±12	±12	±13
σ _a ^{Bruch} [MPa]	-	5128	5062	5343	5165	3454
σ _a ^{Bruch} [MPa]	-	±229	±511	±222	±215	±90
E _a [GPa]	-	150-198	141-178	151-174	140-167	130-140
m [-]	-	69	12	34	32	41
Testzahl [-]	5	6	9	7	7	5

Strukturcharakterisierung

A3

Die Abmessungsgrößen der untersuchten Architekturen sind in Abb. A4 exemplarisch für das kubisch-verspannte Fachwerk (V) dargestellt, für alle anderen Strukturen gelten diese analog. Die jeweilige Zuordnung von Kantenlänge, a , und Höhe, h , der Einheitszellen können Abb. 3.3 entnommen werden. Waagrechte und diagonale Fachwerkstäbe besitzen näherungsweise rechteckförmige Querschnitte, deren Ecken mit dem Radius, r , verrundet sind. Vertikale Streben haben einen kreisförmigen Querschnittsverlauf mit dem Durchmesser, B_{v1} , an den Stabenden und maximal, B_{v2} , auf der freien Länge. Für alle Architekturen sind die entsprechenden Zahlenwerte der Polymerkernstrukturen in Tabelle 3 und Tabelle 4 gegeben.

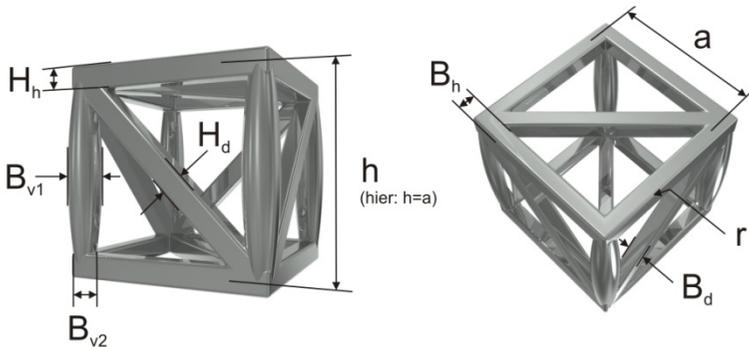


Abb. A4: Abmessungsgrößen der untersuchten Architekturen am Modell einer Zelle des kubisch-verspannten Fachwerkes (V).

Tabelle 3: Programmierte Längenabmessungen sowie mittels REM optisch gemessene Querschnittsabmessungen der Polymerkerne der geprüften Strukturen, bei großer Skalierung. Es sind die Mittelwerte angegeben. Für die Wabenstruktur (I) entspricht B_h der Schalenwandstärke. n_{xy} und n_z geben die Anzahl der Einheitszellen in der Gesamtstruktur pro Ebene sowie die Anzahl der Ebenen an. A_n und h_n sind die nominelle Stirnfläche und Gesamthöhe. Innerhalb der Zugversuche abweichende Werte sind in Klammern dargestellt.

Design	I	II	III	IV	V
a [μm]	3	5	10	10	10
h [μm]	10	10	-	-	-
H_h [μm]	-	1,3	1,3	1,3	1,3
B_h [μm]	0,58	0,925	0,925	0,925	0,925
H_d [μm]	-	-	1,3	1,3	1,3
B_d [μm]	-	-	0,925	0,925	0,925
r [μm]	-	0,2	0,2	0,2	0,2
B_{v1} [μm]	-	1,05	1,05	1,05	1,05
B_{v2} [μm]	-	1,58	1,58	1,58	1,58
n_{xy} [-]	7	19	16	16	16 (8)
A_n [μm^2]	163,7	1234,1	1600	1600	1600 (400)
n_z [-]	1	4	4	4	4 (2)
h_n [μm]	10	40	40	40	40 (20)

Tabelle 4: Programmierte Längenabmessungen sowie mittels REM optisch gemessene Querschnittsabmessungen der Polymerkerne der geprüften Strukturen, bei kleiner Skalierung. Es sind die Mittelwerte angegeben. Für die Wabenstruktur (I) entspricht B_h der Schalenwandstärke. n_{xy} und n_z geben die Anzahl der Einheitszellen in der Gesamtstruktur pro Ebene sowie die Anzahl der Ebenen an. A_n und h_n sind die nominelle Stirnfläche und Gesamthöhe. Innerhalb der Zugversuche abweichende Werte sind in Klammern dargestellt (* gelten nur für reines Polymer).

Design	I	II	IV	V	VI
a [μm]	1,5	2,5	5	5	5
h [μm]	5	5	-	-	-
H_h [μm]	-	0,658 (0,935)	0,658 (0,935)	0,658 (0,935)	0,660 (0,726)
B_h [μm]	0,29	0,555 (0,630*)	0,555 (0,630*)	0,555 (0,630*)	0,620 (0,677*)
H_d [μm]	-	-	0,646 (0,740*)	0,646 (0,740*)	0,755 (0,810*)
B_d [μm]	-	-	0,555 (0,630*)	0,555 (0,630*)	0,755 (0,810*)
r [μm]	-	0,1	0,1	0,1	0,1
B_{v1} [μm]	-	0,63 (0,71*)	0,63 (0,71*)	0,63 (0,71*)	-
B_{v2} [μm]	-	0,91 (1,00*)	0,91 (1,00*)	0,91 (1,00*)	-
n_{xy} [-]	7	19	16	16	61 (19)
A_n [μm^2]	40,9	308,5	400	400	1039,2 (259,8)
n_z [-]	1	4	4	4	2
h_n [μm]	5	20	20	20	16,3

A4

Die Abb. A5a-c zeigen die äußeren Längenabmessungen der untersuchten Strukturen am Beispiel eines kubisch-verspannten Fachwerkes (V). Die nominelle Strukturkantenlänge, S_n , ergibt sich aus der Summe der Einheitszellkantenlängen, hier $40 \mu\text{m}$ (mit $a=10 \mu\text{m}$) bzw. $20 \mu\text{m}$ (mit $a=50 \mu\text{m}$). An der mit dem Substrat verbundenen Bodenfläche entspricht die Strukturbreite der programmierten nominellen Breite (Abb. A5a, c). Aufgrund der Schrumpfung freistehender Strukturteile im Entwicklungsprozess kommt es in Höhenrichtung zu einer konischen Verjüngung der Strukturen. Die an den Stirnflächen auftretende maximale horizontale Schrumpfung beträgt für alle Strukturen etwa 5-6%. Die Schrumpfung in Höhenrichtung liegt ebenfalls in diesem Bereich (Abb. A5b). Zwar korreliert die Schrumpfung mit dem Vernetzungsgrad von IP-Dip, welcher, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, auch mit der Prozesstemperatur zusammenhängt, jedoch konnte kein systematischer Zusammenhang der Schrumpfung mit der Temperatur festgestellt werden. Der wesentliche Anteil des Schwundes trat im Entwicklungsprozess auf, während nachgeschaltete Temperaturbehandlungen keinen erkennbaren Einfluss hatten (Abb. A5c-d).

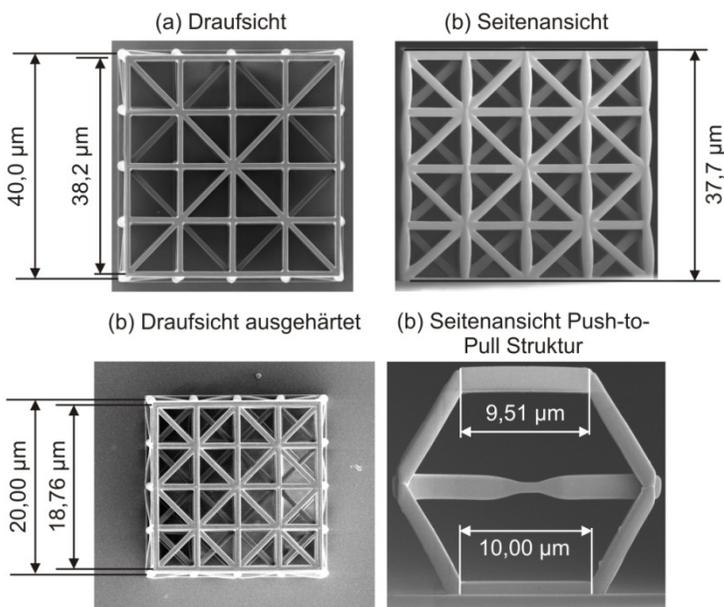


Abb. A5: Äußere Abmessungen eines (a-b) unbehandelten kubisch-verspannten Polymer-Fachwerkes ($a = 10 \mu\text{m}$) sowie (c) nach einer Aushärtung bei 250°C für 30 Minuten ($a = 5 \mu\text{m}$). (d) Unter denselben Bedingungen ausgehärteter Polymer-Push-to-Pull Mechanismus.

A5

Abb. A6 zeigt schematisch den Fertigungsprozess durch 3D-DLW eines Push-to-Pull Mechanismus zur Zugprüfung von Mikroarchitekturen.

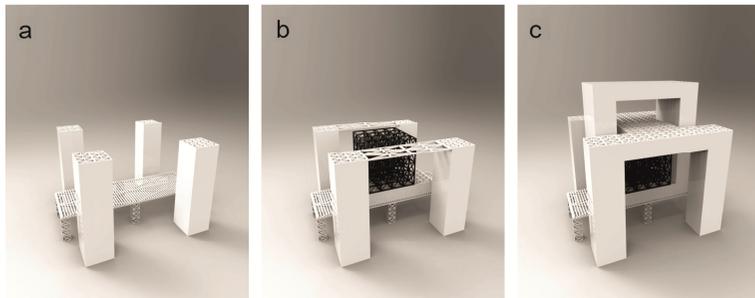


Abb. A6: Fertigungsprozess eines Push-to-Pull Mechanismus zur Zugprüfung von Mikroarchitekturen. (a) Zu Beginn werden die Standbeine des unteren Rahmens sowie eine Stützkonstruktion, zur Auflage des oberen Rahmens während der Fertigung, geschrieben. (b) Es folgt die Bodenplatte des oberen Rahmens sowie anschließend die Prüfstruktur. (c) Abschließend wird zunächst die untere, dann die obere Rahmenkonstruktion fertiggestellt.^{105(S.27)}

Tabelle 5: Experimentelle Ergebnisse bei großer Skalierung. Es sind Mittelwerte sowie gegebenenfalls die Standardabweichung, auf Basis von mindestens fünf Messungen angegeben. Werte in Klammern wurden unter Zug ermittelt. Der Materialanteil gibt den Vollmaterialvolumenanteil innerhalb der Einheitszellen und Al_2O_3 -Anteil wiederum den Volumenanteil der Beschichtung innerhalb des Vollmaterials.

Design	t [nm]	Mat, Anteil [vol%]	Al_2O_3 Anteil [vol%]	Festig- keit [MPa]	Dichte [kg/m ³]	Sp, Festigk, [MPa/ g cm ⁻³]
I	0	32,8	0	67,1±3	420±29	160
	10	34,0	3,3	109,6±7	450±29	243
	50	38,4	14,6	158,4±2	571±29	277
	200	55,2	40,5	318±19	1024±29	311
II	0	13,6	0	1,3±0,1	174±12	7
	50	15,3	11,1	11,0±0,3	220±12	50
	100	17,0	20,0	26,7±0,2	266±12	100
	200	20,4	33,4	54,3±0,3	359±12	152
III	0	6,4	0	0,4±0,1	82±6	5
	50	7,3	12,7	3,6±0,1	107±6	33
	100	8,2	22,5	7,6±0,2	132±6	58
	200	10,1	36,8	16,5±0,6	182±6	91
IV	0	9,2	0	1,9±0,1	117±8	16
	10	9,4	2,9	4,5±0,3	125±8	36
	50	10,5	12,8	10,9±0,5	154±8	71
	100	11,9	22,7	18,0±0,2	190±8	85
	200	14,6	37,1	26,9±0,2	263±8	102
V	0	11,9	0	2,3±0,1	153±11	15
	10	12,3	2,9	6,0±0,6	162±11	37
	50	13,7	12,9	14,8±0,2 (5,9±0,9)	200±11	74 (29)
	100	15,5	22,9	23,3±0,2	248±11	94
	200	19,0	37,2	33,2±0,2	343±11	97

Tabelle 6: Experimentelle Ergebnisse bei kleiner Skalierung, Es sind Mittelwerte sowie gegebenenfalls die Standardabweichung, auf Basis von mindestens fünf Messungen angegeben, Werte in Klammern wurden unter Zug ermittelt, Der Materialanteil gibt den Vollmaterialvolumenanteil innerhalb der Einheitszellen und Al₂O₃-Anteil wiederum den Volumenanteil der Beschichtung innerhalb des Vollmaterials,

Design	t [nm]	Mat, Anteil [vol%]	Al ₂ O ₃ Anteil [vol%]	Festigkeit [MPa]	Dichte [g/cm ³]	Spz, Festigk, [MPa/ g cm ⁻³]
I	10	36,2	6,3	165,7±2	495±30	335
	50	45,2	25,0	274±6,4	739±30	370
II	0	13,1 (17,2)	0	3,5±0,1 (15,2±0,1)	167±12 (220±15)	16 (65)
	10	13,8	5,2	9,6±0,9 (10,3±0,5)	188±12	51 (55)
	25	14,8	12,9	17,0±1,4 (13,5±1,8)	218±12	78 (47)
	50	16,5	25,8	37,3±4,4 (25,8±1,3)	269±12	139 (50)
	100	19,9	51,6	70,3±2,8 (23,4±2,3)	370±12	190 (70)
	0	9,0	0	3,1±0,1	115±8	27
IV	10	9,5	5,6	6,8±0,5 (4,3±0,1)	130±8	53 (33)
	25	10,2	14,1	11,8±0,4 (5,6±0,2)	152±8	77 (37)
	50	11,5	28,1	21,6±0,3 (7,1±0,2)	190±8	114 (47)
	100	14,0	56,2	34,8±1,0 (12,9±0,5)	266±8	131 (62)