

Herstellung mikrostrukturierter, lufthaltender Oberflächen und Einfluss kollektiver Effekte auf die Stabilität der Lufthaltung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Moritz Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 05. 2019

Referent:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schimmel

Korreferent:

PD Dr. rer. nat. Dr. rer. medic. Michael Hirtz

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Grenzflächenspannungen und Benetzung	3
2.1.1 Oberflächenspannung	3
2.1.2 Kontaktwinkel	4
2.2 Lufthaltung	6
2.2.1 Druck an gekrümmten Grenzflächen	6
2.2.2 Geometrische und diffusive Bedingungen für Lufthaltung	6
2.2.3 Lufthaltung an Säulenstrukturen	8
2.3 Reibungsreduktion durch Lufthaltung	11
2.4 Lufthaltung an biologischen Vorbildern	12
3 Herstellung mikrostrukturierter lufthaltender Proben	13
3.1 Masterstrukturen durch Laserlithographie	13
3.1.1 Erstellen der Probendesigns	16
3.1.2 Waferpräparation	17
3.1.3 Laserlithographie	17
3.1.4 Nachbearbeitung der Wafer	18
3.2 Formenherstellung	18
3.3 Replikation und Reinigung mit Epoxidharz	21
3.4 Silikonstrukturen	22
3.5 Ausblick: Vakuumassistierte Thermoplastreplikation in Silikonformen	26
3.5.1 Entwicklung des Konzepts	26
3.5.2 Vorversuche mit Silikon als Formmaterial	27
3.5.3 Aktive Unterstützung des Gastransports durch Vakuum	30
3.5.4 Replikation von Überhängen und Sub-Mikrometer Strukturen	32
4 Realisierte Probengeometrien	39
4.1 Hergestellte Probenstrukturen	39
4.2 Vergrößerte Durchmesser und Konizität der Säulen	43
4.2.1 Säulendurchmesser	43
4.2.2 Konizität der Säulen	45
4.3 Wanddesign	47
5 Langzeitstabilität der Lufthaltung	49
6 Bedeutung der Kompartimentierung einer Luftschicht bei lokalen Druckdifferenzen	53
6.1 Probenstrukturierung durch Stereolithographie	54
6.2 Hydrophobe Probenbeschichtung mit Ruß	55
6.3 Langzeitmessung von Ein- und Austauschzyklen	57
6.4 Selektives Entfernen der Rußbeschichtung	59
6.5 Fazit	62

7 Zylindrische Kavitäten - Kompartimentierung und kollektive Effekte	63
7.1 Verhalten einzelner zylindrischer Einheitszellen	64
7.1.1 Druckabhängige Grenzflächenkrümmung	66
7.1.2 Berechnung des Grenzflächenverlaufs für Beispielgeometrien	68
7.1.3 Einfluss des Laplacedrucks	70
7.2 Kommunizierende Einheitszellen	72
7.2.1 Randbedingungen und getroffene Annahmen	72
7.2.2 Koexistenz der beiden Blasenzustände	72
7.2.3 Druckabhängiger Grenzflächenverlauf	75
7.3 Druckexperimente an zylindrischen Kavitäten	78
7.3.1 3D-gedruckte Lochproben	81
7.3.2 Gefräste Lochproben	86
7.4 Zusammenfassung zylindrischer Kavitäten	95
8 Säulenstrukturen - Kompartimentierung und kollektive Effekte	99
8.1 Modell der Volumenvergrößerung	99
8.1.1 Definition der Einheitszellen	102
8.1.2 Berechnung des Basiskreises der Blase	104
8.2 Druckabhängiger Grenzflächenverlauf bei Säulenstrukturen	106
8.3 Kompartimentgröße als Parameter	109
8.4 Experimentelle Untersuchung der Kompartimentierung	113
8.4.1 Initiale Blasengröße in Abhängigkeit der Kompartimentgröße	113
8.4.2 Abweichungen von der regulären Blasenbildung	118
8.4.3 Vollständiger Kontaktverlust der Säulen ($m = n_{\text{ges}}$)	122
8.5 Fazit	131
9 Überdruckverhalten lufthaltender Strukturen	135
9.1 Blasenbildung vs. Selbstheilung	135
9.2 Variation der Säulenform	139
9.2.1 Progressive Überdruckbeanspruchung	139
9.2.2 Kurzzeitige Druckstöße	144
9.3 Einfluss der Kontaktwinkelhysterese	146
10 Zusammenfassung und Ausblick	149
Literaturverzeichnis	158
Abbildungsverzeichnis	159
Tabellenverzeichnis	162

1. Einleitung

Das Wasser ist ein freundliches Element für den, der damit bekannt ist und es zu behandeln weiß.

Johann Wolfgang von Goethe, 1809 [1]

Seit jeher prägt Wasser auf unterschiedlichste Art und Weise die Menschheitsgeschichte. Die Nutzbarmachung der Kraft des Wassers trug maßgeblich zur industriellen Revolution bei [2]. Auch das Prinzip der Dampfmaschine, die symbolisch für die industrielle Revolution steht [3], basierte auf Wasser.

Weit weniger bekannt ist hingegen, dass Wasser auch noch heutzutage als Transportweg für Güter einen ähnlich hohen Stellenwert in der Weltwirtschaft einnimmt. Bereits seit Jahrtausenden wird Handel über Wasserwege betrieben und die Schifffahrt als Fortbewegungsmittel genutzt. Mittlerweile werden etwa 90 % des weltweiten Warenverkehrs mit Schiffen bewältigt [4, 5].

Immer mehr geraten die gesundheitlichen Folgen der Schifffahrt in den Fokus [6]. In Studien aus den Jahren 2007 [7] und 2009 [8] werden die Abgase von Schiffen für jährlich 60.000 bzw. 87.000 vorzeitige Todesfälle verantwortlich gemacht. Neben den unmittelbaren gesundheitlichen Gefahren, hat der Warentransport auf dem Wasser durch die Verwendung von umweltschädlichem Schweröl und die große Menge an verbrauchtem Treibstoff auch klimatische Folgen [9, 10]. Im Jahr 2012 betrug der Anteil der Schifffahrt am globalen CO₂-Ausstoß 2,2 % (796 Mio.t). Zudem wird mit einem Anstieg zwischen 50 % und 250 % bis zum Jahr 2050 gerechnet [5].

Eine Möglichkeit zur Reduktion des Treibstoffverbrauchs besteht darin, die Reibung zwischen Schiff und Wasser, die für bis zu 85 % des Energieverbrauchs verantwortlich ist, zu verringern. Mit sogenannten „Air Lubrication Systems“ wird bereits eine Technologie zur Reibungsreduktion von Schiffen kommerziell eingesetzt. Dabei wird durch kleine Öffnungen in der Schiffshülle Luft gepumpt und ein Teppich aus Mikroblasen erzeugt, über den das Schiff hinweggleitet. So konnten in Labortests an Tankermodellen bereits Energieeinsparungen von bis zu 19 % erzielt werden [11].

Um von der aktiven Erzeugung eines Luftteppichs Abstand zu nehmen, ist es erstrebenswert, eine permanente Luftsicht am Schiff zu halten. Vorbilder für langzeitstabile Luftsichten finden sich in der Natur. Im Laufe der Zeit hat die Evolution im Tier- und Pflanzenreich viele Arten hervorgebracht, die wasserabweisende Oberflächen besitzen. Eines der wohl bekanntesten Beispiele ist die Lotospflanze, deren Blätter dank einer Mikro- und Nanostrukturierung wasserabweisend und dadurch selbstreinigend sind. Einige Tiere und Pflanzen gelingt es sogar, unter Wasser eine dünne Luftsicht auf ihrer Oberfläche zu halten [12–18].

Die technische Umsetzung dieser Lufthaltung, die auf einer Kombination aus Mikro- und Nanostrukturen [19] sowie einer hydrophoben Oberflächenchemie basiert, ist von großem wirtschaftlichem Interesse. Ein Objekt, das von einer Luftsicht umgeben ist, erfährt einen geringeren Strömungswiderstand im Wasser. Bei erfolgreicher Umsetzung könnte so der Reibungswiderstand von Schiffen reduziert werden [20–25]. Ein weiterer Aspekt einer Schiffswand, deren Wasserkontakt minimiert wird, ist die Reduktion von Biofouling [26–29], also dem Anhaften von marinen Lebewesen. Dieses Fouling stellt ein großes Problem in der Schifffahrt dar, da damit eine erhebliche Reibungserhöhung und entsprechend ein erhöhter Treibstoffverbrauch einhergehen [30]. Bislang wird Fouling hauptsächlich durch biozidhaltige Anstriche bekämpft [31, 32], was jedoch zu einer erheblichen Belastung der marinen Lebensräume führt [33, 34].

Künstliche Lufthaltung über kurze Zeit wurde bereits vielfach demonstriert [35–42]. Das Hauptproblem bei der erfolgreichen technischen Umsetzung liegt in der dauerhaften Stabilität der Luftsicht. Entsprechend gibt es auch zahlreiche Ansätze, eine verlorene Luftsicht wieder aktiv zu regenerieren [43–47].

In dieser Arbeit wird der Einfluss von kurzzeitigem Unter- und Überdruck auf die Stabilität von lufthaltenden Schichten untersucht. Es kommen zum einen Proben aus kommunizierenden zylindrischen Kavitäten und zum anderen Säulenstrukturen zum Einsatz. Bei den Untersuchungen liegt der Fokus auf kollektiven Effekten der Luft-Wasser-Grenzflächen. Durch die Wahl der Anzahl zusammengeschlossener Einheitszellen einer Probe, kann der Einfluss von Druckschwankungen auf die Luftsicht maßgeblich beeinflusst werden. So gelang es, Säulenstrukturen herzustellen, deren Luftsicht bis zu einem Unterdruck von 900 mbar erhalten blieb.

Die Stabilität gegenüber dem Eindringen von Wasser bei Druckstößen wird durch eine Variation der Säulenform erhöht. Zusammen mit dem Parameter der Kompartimentgröße wird so die Möglichkeit gegeben, lufthaltende Strukturen entsprechend der zu erwartenden Belastungen herzustellen.

Zunächst wird auf die Probenherstellung über einen Replikationsprozess eingegangen, der auf die verwendeten Mikrostrukturen angepasst wird. Dadurch werden lithographisch erstellte Masterstrukturen in Proben aus Epoxidharz oder Silikon umgewandelt und vervielfältigt. Zudem wird ein neues Konzept zur schnellen und kostengünstigen Produktion mikrostrukturierter Folien vorgestellt. Dabei handelt es sich um eine vakuumassistierte Replikationstechnik von Thermoplasten, die auf permeablen und elastischen Formen aus Silikon basiert.

Das Verhalten kommunizierender Kavitäten bei Unterdruck wird zunächst mit einem theoretischen Modell beschrieben, das anschließend durch Experimente bestätigt wird. Das Verhalten von Säulenstrukturen in Abhängigkeit von der Anzahl ihrer zusammenhängenden Einheitszellen wird ebenfalls durch ein Modell beschrieben. In mehreren Experimenten werden die getroffenen Vorhersagen überprüft. Aus diesen Untersuchungen können grundlegende Richtlinien für das Design von lufthaltenden Strukturen abgeleitet werden.

2. Grundlagen

Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundlagen von lufthaltenden Oberflächen erläutert. Zunächst werden in Abschnitt 2.1 das Auftreten von Oberflächenspannungen sowie die verschiedenen Benetzungszustände einer Oberfläche diskutiert. Darauf folgt in Abschnitt 2.2 eine Betrachtung von Kriterien und Kenngrößen von stabiler Lufthaltung. Zuletzt werden in 2.4 biologische Systeme vorgestellt, die Lufthaltung erfolgreich umsetzen.

2.1 Grenzflächenspannungen und Benetzung

2.1.1 Oberflächenspannung

Im Inneren einer Flüssigkeit wirken auf ein Molekül in alle Richtungen Kohäsionskräfte, wodurch der resultierende Kraftvektor gleich null ist. An der Oberfläche besitzt ein Molekül jedoch nicht in alle Richtungen Nachbarn der selben Phase. Dadurch kommt es zu einer resultierenden Kohäsionskraft, die in Richtung der Flüssigkeit zeigt (Abb. 2.1). Die Moleküle am Rand besitzen eine höhere Energie als diejenigen im Inneren der Flüssigkeit. Um eine Grenzfläche zu vergrößern, muss Energie aufgebracht werden. Dabei ist σ die spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung eines Stoffes:

$$\sigma \cdot \Delta A = \Delta W \quad (2.1)$$

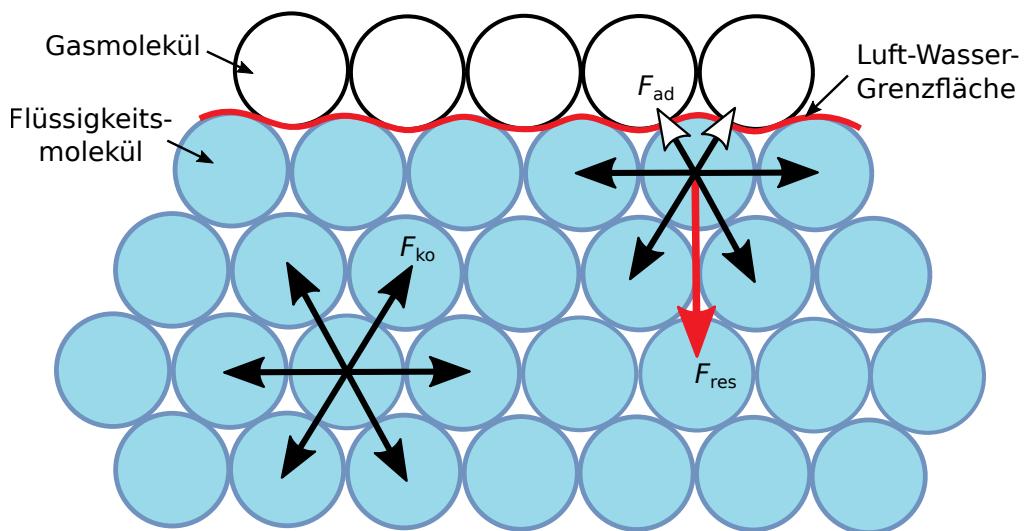


Abbildung 2.1: Innerhalb der Flüssigkeit heben sich die Kohäsionskräfte vektoriell gegenseitig auf, da jedes Molekül in alle Raumrichtungen von gleichartigen Molekülen umgeben ist. An der Oberfläche treten zwischen Flüssigkeit und Gas Adhäsionskräfte auf, die bei einer stabilen Grenzfläche kleiner als die Kohäsion sind. Die resultierende Kraft auf ein Molekül am Rand ist ins Flüssigkeitsinnere gerichtet.

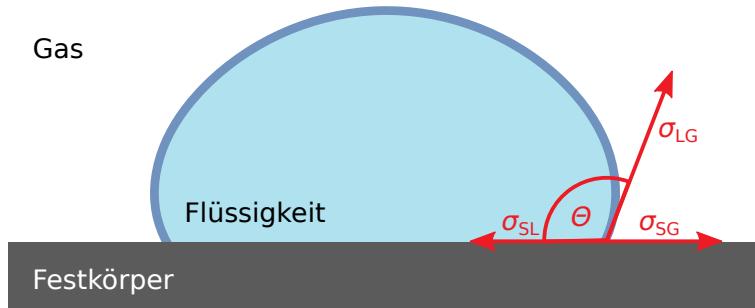


Abbildung 2.2: Das Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen gibt den Kontaktwinkel des Tropfens auf der Oberfläche vor. Der Tropfen bewegt sich so lange, bis die parallele Komponente σ_{LG} zur Oberfläche die beiden anderen Grenzflächenspannungen kompensiert. Die senkrechte Komponente zieht an der Festkörperoberfläche und wird von dieser kompensiert.

2.1.2 Kontaktwinkel

Nicht nur zwischen einem Stoff gegenüber Luft existiert eine Oberflächenspannung. Die verallgemeinerte Grenzflächenspannung tritt an Grenzflächen zwischen beliebigen Stoffen auf. Beim Auftreffen einer Flüssigkeit auf einen Festkörper treten drei Grenzflächenspannungen auf. In Abbildung 2.2 ist ein Wassertropfen dargestellt, der auf einem Festkörper aufliegt. In einem stabilen Zustand muss ein Gleichgewicht der drei Kraftkomponenten herrschen. Dies führt zur Young-Gleichung:

$$\sigma_{LG} \cdot \cos \Theta = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \quad (2.2)$$

Entsprechend nimmt der Tropfen im Kräftegleichgewicht den charakteristischen Winkel Θ_{WCA} (Water Contact Angle) ein. Dieser Winkel wird oft einfach Kontaktwinkel genannt. Ist σ_{SL} größer als σ_{SG} , will der Festkörper nicht benetzt werden und es stellt sich ein Kontaktwinkel $\Theta > 90^\circ$ ein. Wenn $\sigma_{SG} - \sigma_{SL} > 0$, dann benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche und der Kontaktwinkel ist $\Theta < 90^\circ$. Dieser Fall kann auftreten, wenn alle Grenzflächenspannungen positiv sind und gleichzeitig σ_{SG} größer als σ_{SL} ist. Zudem besteht die Möglichkeit, dass σ_{SL} negativ ist und damit beide Komponenten von der Flüssigkeit wegzeigen. Es kann auch zu vollständiger Benetzung einer Oberfläche kommen, wenn $|\sigma_{SG} - \sigma_{SL}| > \sigma_{LG}$. Dann existiert keine Lösung für Θ_{WCA} und die Oberfläche wird vollständig benetzt.

Über den Kontaktwinkel, den ein Wassertropfen mit einer bestimmten Oberfläche einnimmt, lässt sich deren Benetzungsverhalten einordnen. Einen Kontaktwinkel von $\Theta_{WCA} = 90^\circ$ nimmt eine Oberfläche ein, die indifferent ist, d.h. σ_{SG} und σ_{SL} sind gleich groß. Materialien mit höheren Kontaktwinkeln sind hydrophob. Bei kleineren Kontaktwinkeln gelten sie als hydrophil. Die Grenzen, ab denen ein Material als superhydrophob bzw. superhydrophil gilt, sind in der Literatur nicht immer einheitlich definiert. Meistens werden Oberflächen mit $\Theta_{WCA} > 150^\circ$ als superhydrophob bezeichnet und bei $\Theta_{WCA} < 20^\circ$ als superhydrophil [48–50]. In Abbildung 2.3 sind Tropfenformen auf unterschiedlich stark benetzenden Oberflächen dargestellt.

Wenzel-Zustand

Weisen Oberflächen eine Rauheit auf, so lässt sich der Wasserkontaktwinkel nicht mehr nur aus der materialspezifischen Oberflächenspannung berechnen. Die Gleichung 2.2 wurde von Wenzel um die Rauheit r erweitert [51]. Der Kontaktwinkel für rauere Oberflächen Θ_W berechnet sich wie folgt:

$$\cos(\Theta_W) = r \cdot \cos(\Theta_{WCA}) \quad (2.3)$$

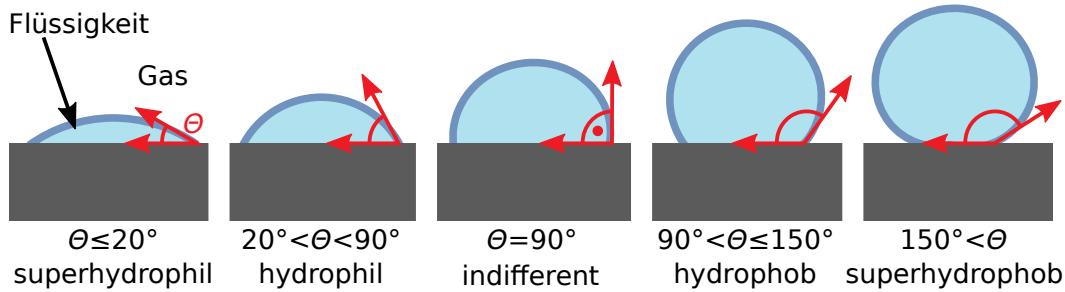


Abbildung 2.3: Einteilung von Oberflächen nach ihrer Benetzbarkeit mit Wasser.

Dabei ist $r \geq 1$ das Verhältnis der tatsächlichen Oberfläche der Probe zur projizierten Oberfläche. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Flüssigkeit die Rauheit der Oberfläche vollständig benetzt. Zudem muss die Rauheit klein im Vergleich zur Tropfengröße sein. Wie sich der Formel entnehmen lässt verstärkt eine Rauheit die Benetzungseigenschaft einer Oberfläche. Hydrophile Oberflächen werden durch das Einbringen einer Rauheit noch hydrophiler, während zuvor hydrophobe Oberflächen noch hydrophober werden.

Cassie-Baxter-Zustand

Für heterogen beschaffene Proben, deren Oberfläche sich aus verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Flächenanteilen f_i und Kontaktwinkeln Θ_i zusammensetzt, gilt nach Cassie-Baxter [52]:

$$\cos(\Theta_{CB}) = f_1 \cdot \cos(\Theta_1) + f_2 \cdot \cos(\Theta_2) \quad (2.4)$$

Wie auch zuvor bei der Beschreibung von Rauheiten durch Wenzel muss die Periodizität der Inhomogenität klein sein im Vergleich zur Tropfengröße. Für den Fall, dass eine Oberfläche eine starke Rauheit besitzt, die nicht benetzt wird, sondern mit Luft gefüllt bleibt, lässt sich der Kontaktwinkel als Kombination aus einem Festkörper mit Θ_1 und einem Teil Luft mit $\Theta_2 = 180^\circ$ beschreiben. Die Formel 2.4 vereinfacht sich entsprechend zu:

$$\cos(\Theta_{CB}) = f_1 \cdot \cos(\Theta_1 + 1) - 1 \quad (2.5)$$

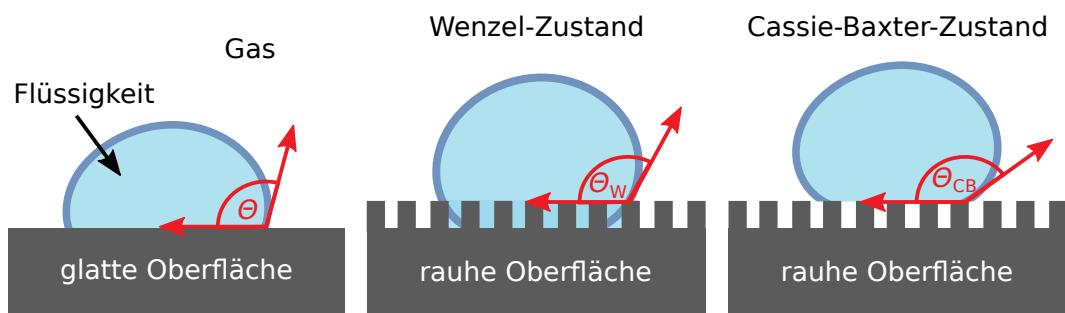


Abbildung 2.4: Benetzt Wasser eine raue Oberfläche vollständig, befindet sich das System im Wenzel-Zustand. Die Benetzungseigenschaften der glatten Oberfläche werden dadurch verstärkt. Beim Cassie-Baxter-Zustand benetzt das Wasser die Rauheiten der Oberfläche nicht vollständig und es bleibt Luft eingeschlossen.

2.2 Lufthaltung

Damit eine stabile Lufthaltung an einer Oberfläche möglich ist, sind mehrere Aspekte von Bedeutung. Grundsätzlich ist dafür eine raue Oberfläche notwendig. Zudem ist ein hydrophobes Strukturmaterialel Voraussetzung für eine dauerhafte Stabilität. In diesem Abschnitt werden die Kriterien für Lufthaltung erläutert.

2.2.1 Druck an gekrümmten Grenzflächen

Aufgrund der Oberflächenspannung entsteht an einer gekrümmten Grenzfläche ein Druck. Die Stärke dieser Druckdifferenz lässt sich mit der Young-Laplace-Gleichung bestimmen [53]:

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

Dabei ist σ die Oberflächenspannung und r_1 und r_2 sind die beiden Hauptkrümmungsradien der Grenzfläche. Für eine kugelförmige Oberfläche mit symmetrischer Krümmung ($r_1 = r_2$) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta p = \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.7)$$

Das bedeutet, dass sowohl in Luftblasen unter Wasser wie auch in Wassertropfen an der Luft ein höherer Druck als im umgebenden Medium herrscht. Diese Druckdifferenz aufgrund einer gekrümmten Grenzfläche spielt eine entscheidende Rolle bei langzeitstabiler Lufthaltung. Dieser Druck wird im Folgenden Krümmungs-, Kapillar- oder Laplace-Druck genannt.

2.2.2 Geometrische und diffusive Bedingungen für Lufthaltung

Eine Luft-Wasser-Grenzfläche ist stabil, wenn sich alle auf sie wirkenden Drücke gegenseitig aufheben. Die auftretenden Drücke, die die Luftsicht komprimieren, sind der hydrostatische Druck $p_{\text{hyd}} = \rho \cdot g \cdot h$, der aufgrund der Wassertiefe herrscht, sowie der Luftdruck über der Wasseroberfläche p_{Luft} . Gegen diese Drücke wirkt zum einen der interne Druck der Luftsicht p_{int} sowie der zuvor beschriebene Laplace-Druck der gekrümmten Oberfläche p_{lap} . In Schaubild 2.5 sind alle wirkenden Druckvektoren eingezeichnet.

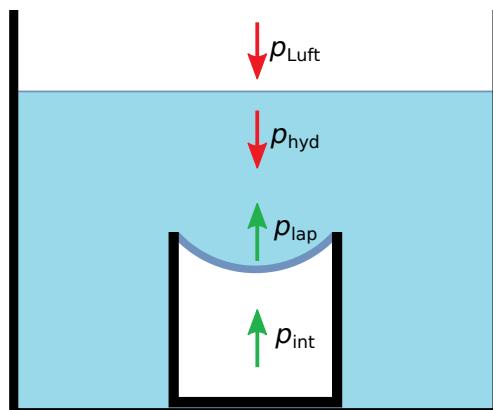


Abbildung 2.5: Die Luft-Wasser-Grenzfläche ist stabil, wenn die resultierende Kraft auf die Grenzfläche null beträgt. Dazu müssen die nach oben zeigenden Drücke p_{lap} und p_{int} die beiden Drücke p_{hyd} und p_{Luft} kompensieren.

Die Darstellung zeigt den normalen Zustand lufthaltender Oberflächen mit konkaver Krümmung, was hydrophobe Seitenwände der Struktur voraussetzt. Für zylindrische Löchern ist die maximale Krümmung der Grenzfläche durch den Radius des Lochs a und den Kontaktwinkel bestimmt:

$$p_{\text{lap}_{\max}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos(\Theta_{\text{WCA}})}{a} \quad \text{mit} \quad r_{\min} = \frac{a}{\cos(\Theta_{\text{WCA}})} \quad (2.8)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel Θ_{WCA} und der Krümmung der Grenzfläche ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

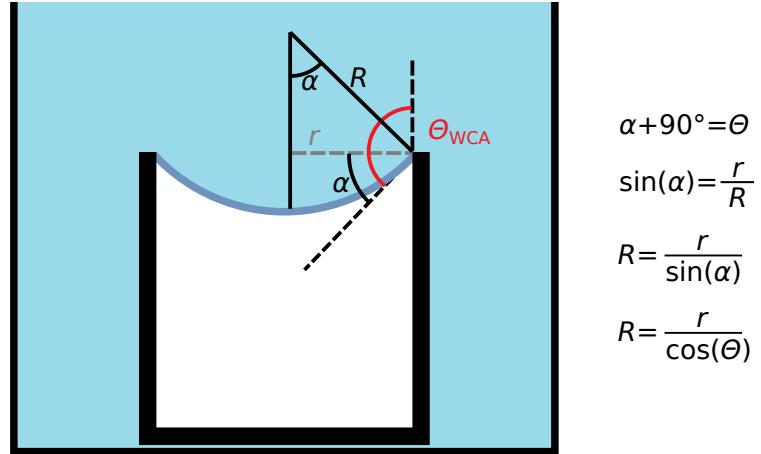


Abbildung 2.6: Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Grenzflächenkrümmung. Mit gegebenem Kavitätendurchmesser und Wasserkontaktwinkel kann die Krümmung der gepinnten Grenzfläche bestimmt werden.

Der vorige Abschnitt zeigt die Möglichkeit einer stabilen Grenzfläche durch zwei, dem Wasserdruck entgegen wirkende, Drücke: Zum einen durch eine Kompression der Luftsicht und die resultierende Erhöhung des Innendruck und zum anderen durch den Laplace-Druck der gekrümmten Oberfläche. Diese Betrachtung gilt jedoch nur für kurzzeitige Betrachtungen. Ein erhöhter Innendruck führt mit der Zeit zum diffusiven Verlust der Luftsicht. Das enthaltene Gas diffundiert durch das Wasser an die Atmosphäre. Konrad *et al.* [54] legten als Bedingung für eine unbegrenzt stabile Lufthaltung fest, dass der Innendruck der Luftsicht dem Luftdruck über der Wasseroberfläche entsprechen muss. Diese Bedingung vereinfacht das Kräftegleichgewicht aus Abb. 2.5 zu:

$$\begin{aligned} p_{\text{Luft}} + p_{\text{hyd}} &= p_{\text{lap}} + p_{\text{int}} \\ p_{\text{Luft}} &\stackrel{!}{=} p_{\text{int}} \quad (\text{diffusives Gleichgewicht}) \\ \Rightarrow p_{\text{hyd}} &= p_{\text{lap}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

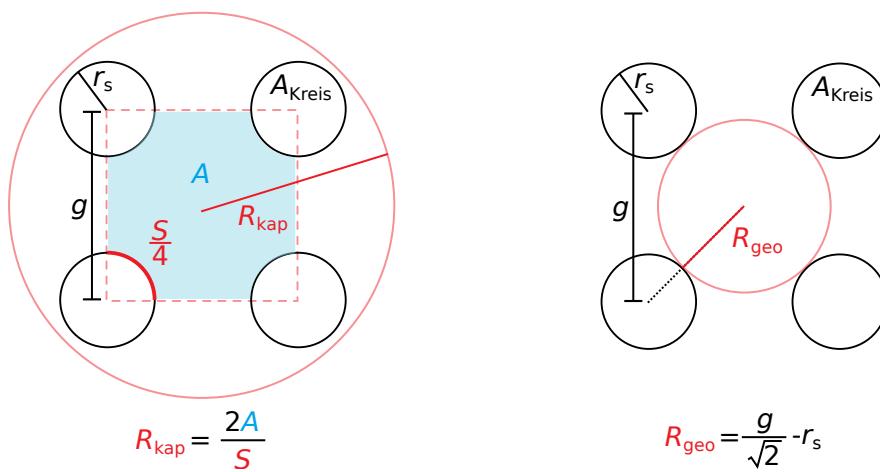
In Worte gefasst bedeutet dies, dass die Krümmung der Luft-Wasser-Grenzfläche alleine den hydrostatischen Druck kompensieren muss, um eine dauerhaft stabile Lufthaltung zu ermöglichen. Diese Bedingung wurde bereits von experimentellen Publikationen bestätigt [55]. Die Frage nach der Stabilität lässt sich also alleine mit dem Kontaktwinkel der Probe, der Geometrie der Mikrostruktur sowie der angestrebten Wassertiefe beantworten. Für

zylindrische Löcher mit Radius a ist die maximale stabile Tiefe h_{\max} einfach zu bestimmen. Sie entspricht der Kapillardepression einer offenen Röhre mit dem selben Radius:

$$\begin{aligned} p_{\text{hyd}} &= p_{\text{lap}} \\ \rho \cdot g \cdot h_{\max} &= \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\Theta}{a} \\ h_{\max} &= \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\Theta}{\rho \cdot g \cdot a} \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.2.3 Lufthaltung an Säulenstrukturen

In diesem Abschnitt wird die Lufthaltung von Oberflächen betrachtet, die nicht aus einer Aneinanderreihung einzelner Löcher besteht, sondern aus einer zusammenhängenden Luftsicht, die von Säulen gestützt wird. Bei diesen Säulenstrukturen ist die Bestimmung der maximalen Grenzflächenkrümmung und damit die maximale stabile Tiefe ebenfalls recht einfach zu bestimmen. Die Summe aller Kräfte auf eine statische Grenzfläche muss gleich null sein. Bei einer zur Luftsicht hin gekrümmten Grenzfläche wirkt zum einen der hydrostatische Druck. Damit die Grenzfläche in Ruhe bleibt muss eine entsprechend große Kraft von der Luftsicht wegführen. Die einzige Kraft, die neben den Drücken auf die Grenzfläche wirkt, ist die Kraft entlang der Kontaktlinien. Um die maximal erreichbare Krümmung zu bestimmen, wird ein äquivalenter Radius R_{kap} bestimmt [56, 57]. Dieser Radius entspricht einem zylindrischen Loch mit gleichem Verhältnis von projizierter Grenzfläche zu 3-Phasen-Kontaktlinie wie die Säulenanordnung:



(a) Definition des kapillaren Radius einer Säulenstruktur

(b) Definition des geometrischen Radius einer Säulenstruktur

Abbildung 2.7: Um eine einfache Beschreibung der Luft-Wasser-Grenzfläche von Säulenstrukturen zu ermöglichen, werden äquivalente Radien definiert, die der Säulenstruktur zylindrische Kavitäten zuordnen. Dabei wird der Einfluss der Volumenänderung durch R_{geo} genähert. Die Krümmung der Grenzfläche wird durch R_{kap} beschrieben. Mit diesen Radien und dem Kontaktwinkel kann die Kompression der Luftsicht bzw. der Laplace-Druck der Grenzfläche genähert werden.

$$\begin{aligned}
 \frac{A_{\text{Kreis}}}{U_{\text{Kreis}}} &= \frac{r_{\text{Kreis}}}{2} \\
 r_{\text{Kreis}} &= \frac{2 \cdot A_{\text{Kreis}}}{U_{\text{Kreis}}} \\
 \Rightarrow R_{\text{kap}} &= \frac{2 \cdot A}{S} \\
 p_{\text{lap}} &= \frac{S \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{A}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Dabei ist A die projizierte Luft-Wasser-Grenzfläche einer Einheitszelle und S der Umfang einer Säule. Das entsprechende Schema ist in 2.7 dargestellt. Mit R_{kap} und dem Kontaktwinkel Θ kann nun über Gleichung 2.10 der maximale Krümmungsdruck bzw. die maximale stabile Tiefe bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass, trotz der kompliziert geformten Grenzfläche, der Kontaktwinkel entlang der Kontaktlinie der Säulen annähernd konstant ist [56]. Schaubild 2.8 zeigt die theoretische stabile Eintauchtiefe für Säulenstrukturen verschiedener Größen und Anordnungen. Der für die Berechnung der Daten eingesetzte Kontaktwinkel betrug ideale $\Theta_{\text{WCA}} = 180^\circ$. Für kleinere Kontaktwinkel müssen die Werte entsprechend mit dem Kosinus angepasst werden.

Um die Volumenänderung der Luftsicht einer Säulenstruktur durch das Eindellen der Grenzfläche zu beschreiben, wird ein zweiter äquivalenter Radius bestimmt. Für die Bestimmung der Langzeitstabilität ist dieser irrelevant. Für kurzzeitige Druckschwankungen, die in späteren Kapiteln behandelt werden, ist die Kompression bzw. Expansion des Luftvolumens von Bedeutung.

$$\Rightarrow R_{\text{geo}} = \frac{g}{\sqrt{2}} - r_s \tag{2.12}$$

Der äquivalente geometrische Radius R_{geo} wird nach [57, 59] als maximaler Kreis, der zwischen die Säulen einer Einheitszelle passt, definiert.

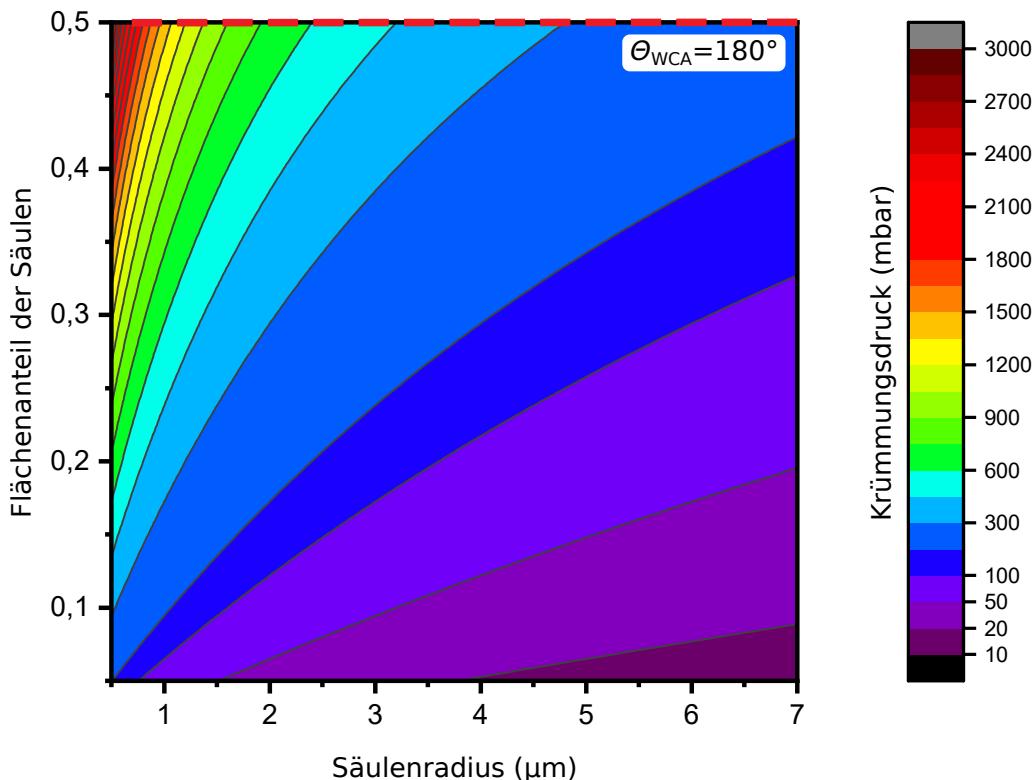


Abbildung 2.8: Maximal erreichbarer Krümmungsdruck von Säulenstrukturen. Die aufgetragenen Säulenradien bewegen sich zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $7 \mu\text{m}$. Der aufgetragene Flächenanteil der Säulen an der Oberfläche liegt zwischen 5% und 50%. Im äußersten Parameterbereich werden stabile Tiefen erreicht, die größer als der Tiefgang von gängigen Containerschiffen sind (Schiffe der Neopanamax-Klasse dürfen z.B. maximal 15,2 m Tiefgang haben um den Panamakanal passieren zu können [58]). Dem Flächenanteil von 50% (Rot gestrichelt) kommt eine besondere Bedeutung zu. Diesem Wert entsprechen neben sehr dicht stehenden Säulen auch zylindrische Löcher mit den jeweiligen Radien.

2.3 Reibungsreduktion durch Lufthaltung

Für reale Grenzschichtströmungen gilt die Haftbedingung bzw. die „No-Slip“-Bedingung. Sie sagt aus, dass die relative Strömungsgeschwindigkeit an einer Wand gleich null ist. Die Geschwindigkeit nimmt zu, je weiter man von der Wand entfernt ist, bis die Endgeschwindigkeit V_∞ erreicht ist. Der Geschwindigkeitsgradient hängt dabei von der Viskosität des Mediums ab. Wird nun bei einer Wasserströmung eine Schicht mit niedrigerer Viskosität zwischen Oberfläche und Wasser platziert, so kann in dieser Schicht eine größere Geschwindigkeit abgebaut werden, als in einer gleich großen Schicht aus Wasser. Die Endgeschwindigkeit wird nun in einem kleineren Abstand zur Festkörperoberfläche erreicht, als ohne Luftsicht. Extrapoliert man nun den Schwergeschwindigkeitsverlauf mit Luftsicht, so erhält man die Position der äquivalenten Oberfläche ohne eine Luftsicht. Diese Differenz zur tatsächlichen Position der Oberfläche ist die sogenannte Slip-Länge l . Für eine Luftsicht in einer Wasserströmung mit den unterschiedlichen Viskositäten η_l und η_g lässt sich die Slip-Länge berechnen:

$$l = h \cdot \left(\frac{\eta_l}{\eta_g} - 1 \right) \quad (2.13)$$

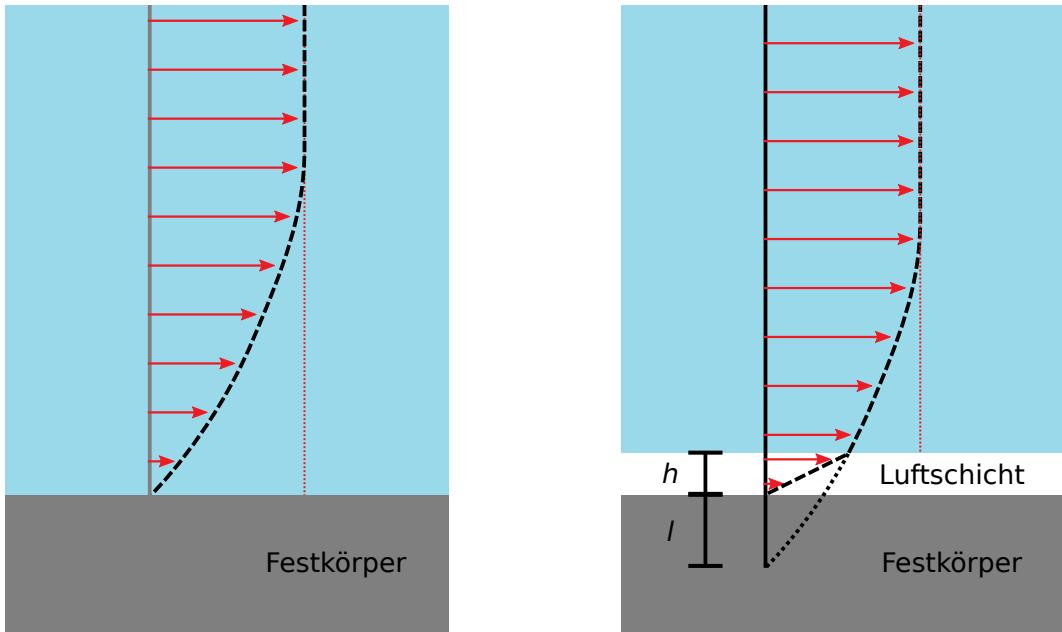


Abbildung 2.9: Durch die niedrigere Viskosität in der Luftsicht der Dicke h eine höhere Schergeschwindigkeit als im Wasser. So können im gleichen Abstand zur Oberfläche höhere Geschwindigkeiten erzielt werden als ohne Luftsicht. Wird das Geschwindigkeitsprofil extrapoliert, lässt sich die Slip-Länge l bestimmen. Erstellt nach [60]

2.4 Lufthaltung an biologischen Vorbildern

Es gibt zahlreiche Tier- und Pflanzenarten, bei denen eine Lufthaltung unter Wasser nachgewiesen wurde. Dazu zählen neben Insekten, wie dem gemeinen Rückenschwimmer [18], zum Beispiel auch Wasserspinnen, die mit ihrem behaarten Körper Luft in eine luftgefüllte Taucherglocke unter Wasser transportieren [61]. Die wohl bekannteste Pflanze, die eine superhydrophobe Oberfläche aufweist und auch in der Lage ist, Luft unter Wasser zu halten, ist die Lotospflanze [35]. Durch die selbstreinigende, superhydrophobe Oberfläche [62] wird eine dünne Luftsicht ausgebildet, die jedoch nicht dauerhaft stabil ist. Für die technische Umsetzung von Lufthaltung dienen vor allem die Schwimmfarne der Gattung *Salvinia* als Vorbild. Sie sind im Gegensatz zur Lotospflanze in der Lage, über lange Zeit eine stabile Luftsicht zu halten.

Die Art *Salvinia molesta* besitzt hochkomplexe, schneebesenartigen Trichome (Haare) auf ihrer Oberfläche. Zudem besitzen die superhydrophoben Trichome an ihrer Spitze wenige hydrophile Endzellen. Durch diese Zellen wird die Haftung des Wassers an den Haarspitzen verbessert und dadurch die Stabilität der Luftsicht erhöht. Dieses Zusammenspiel von hydrophober Blattoberfläche und hydrophilen Spitzten ist als Salvinia-Effekt bekannt [12]. Abbildung 2.10 zeigt die Blätter der *Salvinia molesta* mit ihren komplex geformten Trichomen. Die Haare weisen mit ihren Schneebesens als Verdickung der Haare und den hydrophilen Endzellen gleich mehrere Merkmale auf, die als günstig für Lufthaltung angesehen werden [19].

Sowohl von der komplexen Pflanzengeometrie als auch von der Größenordnung der Haare wurde in dieser Arbeit Abstand genommen. Mit der in dieser Arbeit vorwiegend angewandten Methode der Mikrostrukturierung war nur eine quasi-dreidimensionale Struktur realisierbar. Jedoch wurden die Strukturen weit kleiner hergestellt als die Pflanzenhaare sind. Für die Pflanzen, die sich direkt unterhalb der Wasseroberfläche befinden, treten keine großen hydrostatischen Drücke auf. Für den technischen Einsatz in größeren Tiefen ist eine Verkleinerung der Struktur unumgänglich.

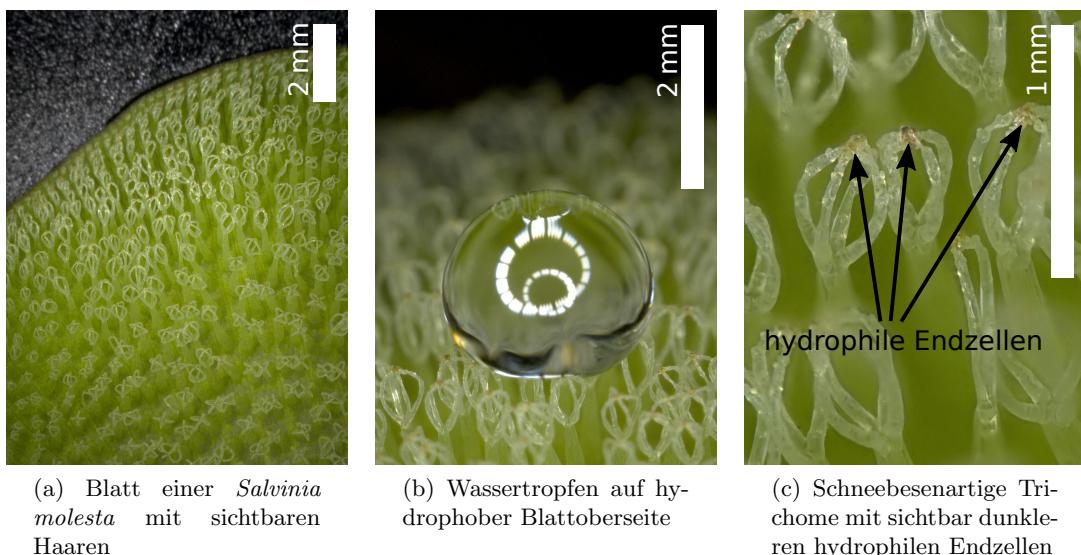


Abbildung 2.10: Digitalmikroskop-Aufnahmen von *Salvinia molesta*. Die Blattoberseite samt der Trichome ist mit kleinen Wachskristallen überzogen, wodurch eine superhydrophobe Oberfläche entsteht. Wasser dringt nicht zwischen die Trichome ein (b). Durch die abgestorbenen Endzellen (c), die keine Wachskristalle aufweisen, entsteht der Salvinia-Effekt, der Wasser an diesen Stellen bindet und so die Luftsicht stabilisiert

3. Herstellung mikrostrukturierter lufthaltender Proben

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten und weiterentwickelten Methoden zur Probenherstellung erläutert. Der in der Arbeit verwendete Prozess lässt sich grob in drei Schritte gliedern. Zunächst wird eine Masterstruktur hergestellt. Aus dieser Urform wird anschließend ein Negativ erstellt. Anschließend kann über einen Replikationsschritt die Masterstruktur vervielfacht werden.

In Abschnitt 3.1 wird zunächst die Laserlithographie als Strukturierungsmethode vorgestellt, mit der die Masterstrukturen erzeugt wurden. Dabei wird auf die prozessbedingten Vor-und Nachteile eingegangen, die diese Methode von den zuvor in der Arbeitsgruppe verwendeten Strukturierungsmethoden abgrenzt. Das Herstellen von Negativabdrücken der Masterstrukturen wird in Abschnitt 3.2 gezeigt. Dabei kamen verschiedene gießfähige 2-Komponenten-Silikone zur Anwendung, die eine schnelle und kostengünstige Herstellung flexibler Formen ermöglichen. Anschließend wird in Abschnitt 3.3 die Herstellung der Epoxidharzproben ausgeführt. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Übersicht über die verschiedenen Schritte der Probenherstellung.

3.1 Masterstrukturen durch Laserlithographie

Lufthaltende Oberflächen wurden in der Arbeitsgruppe bereits mit verschiedenen Methoden hergestellt. Erste Proben wurden durch händisch angeordnete Nadelstrukturen realisiert [64]. Dabei wurden für die Säulen Akkupunkturnadeln mit einem Durchmesser von $220\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Späteren Strukturen wurden mittels Stereolithographie additiv erzeugt [63, 65–68]. Dadurch ließen sich echte dreidimensionale Probengeometrien realisieren, jedoch war die Auflösung mit einer Pixelkantenlänge von $50\text{ }\mu\text{m}$ zu grob, als dass die Strukturen hohen Wassertiefen oder Druckschwankungen hätten Stand halten können. Mit diesen Herstellungsmethoden lagen die kleinsten realisierbaren Säulenstrukturen weit im dreistelligen Mikrometerbereich und waren damit, allen gängigen Theorien nach, nur für Lufthaltung unter sehr geringen hydrodynamischen Drücken geeignet. Eine weitere bereits angewandte Strukturierungsmethode basiert auf der Polymer-Blend-Lithographie [69, 70]. Die so erzeugten Proben weisen zwar Strukturen im sub-Mikrometerbereich auf, man ist jedoch durch die zufällige statistische Verteilung der Strukturen stark im Design der Proben eingeschränkt. Zudem hat eine statistische Anordnung der Strukturen einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Luftsicht. In Abbildung 3.2 sind Beispiele der bereits zuvor innerhalb der Arbeitsgruppe angewandten Herstellungsverfahren abgebildet.

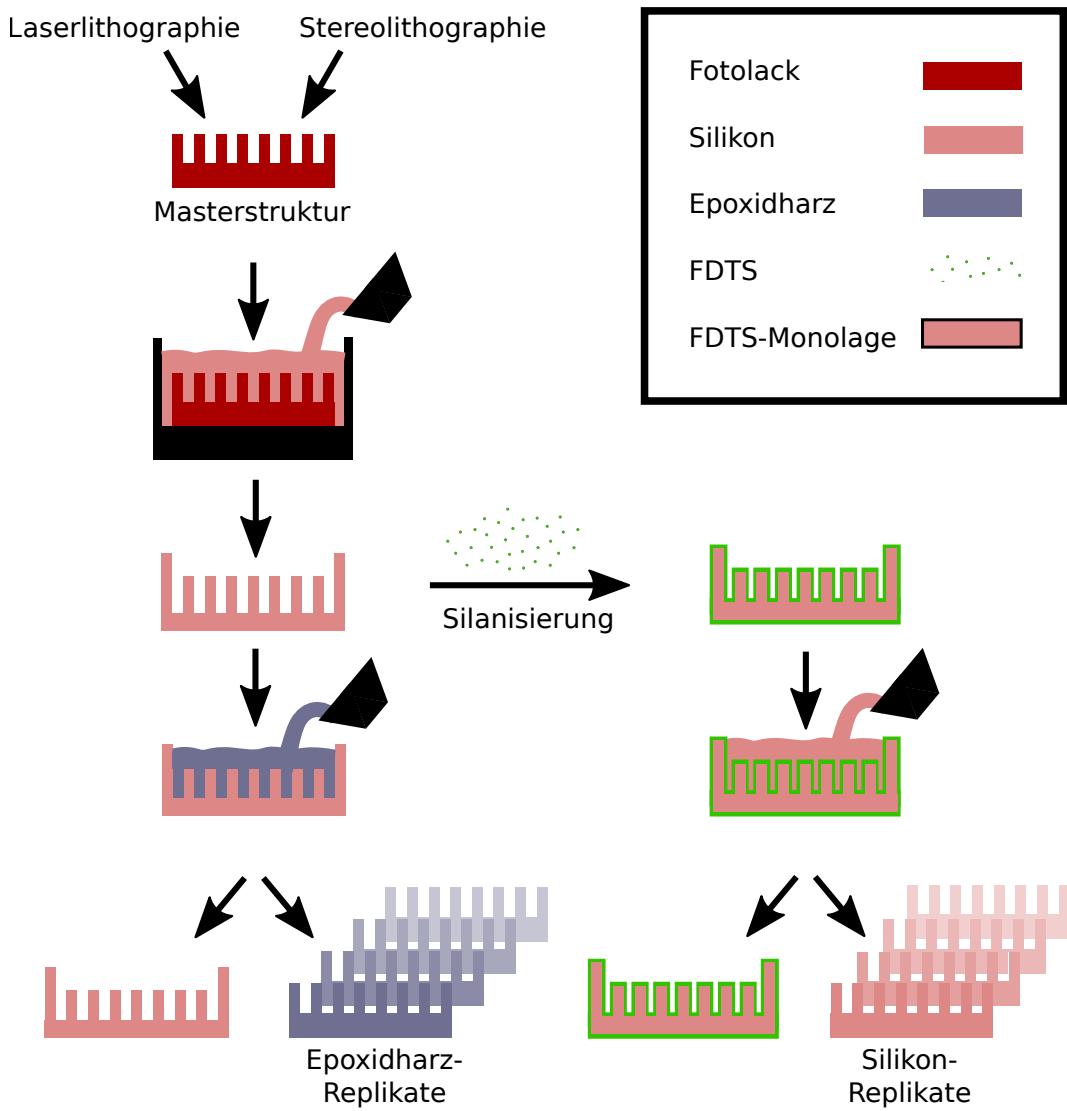


Abbildung 3.1: Schema des Herstellungsprozesses. Zunächst werden die Masterstrukturen gefertigt. Dazu kamen in dieser Arbeit Laser- und Stereolithographie zum Einsatz. Es kann jedoch auch jedes beliebig andere Verfahren genutzt werden, das Strukturen liefert, deren Materialien die Vernetzungsreaktion des Silikons nicht inhibieren. Anschließend wird eine Negativform des Masters aus Silikon erstellt. Für die Replikation mit Epoxidharz kann dieses Negativ direkt verwendet werden. Sollen elastische Proben aus Silikon hergestellt werden, so muss zunächst die Oberfläche des Negativs passiviert werden. Dies geschieht über die Gasphasendeposition des fluorierten Silans FDTs. Mit den jeweiligen Negativen können die Replikate aus Epoxidharz bzw. Silikon gewonnen werden. Entnommen und bearbeitet aus [63]

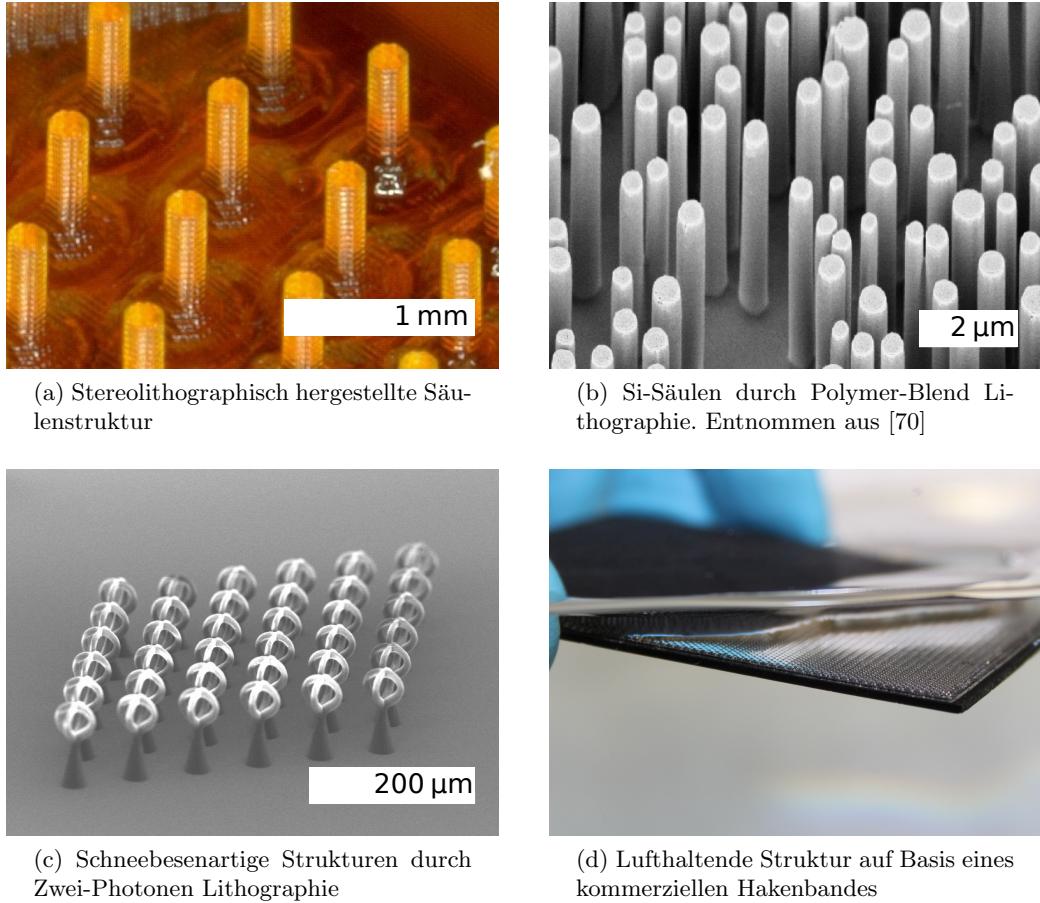


Abbildung 3.2: Übersicht über bisherige Beispielstrukturen. (a) Eine Möglichkeit der Herstellung lufthaltender Strukturen war die Stereolithographie, die in vielen Arbeiten Anwendung fand. (b) Bei der Polymer-Blend Lithographie wurde durch Phasenseparation einer Polymerlösung ein Templat aus statistisch verteilten Kreisen erzeugt. Mit diesem Templat konnten durch reaktives Ionentiefenätzen eine Säulenstruktur auf einem Si-Wafer erzeugt werden. Aufnahme (c) zeigt eine Anordnung aus 6×6 künstlichen *Salvinia Trichomen*, die über einen Zwei-Photonen Prozess hergestellt wurden. Die Strukturen wurden mit einem Lithographen der Firma Nanoscribe hergestellt. Mit diesem Prozess konnten auch Hohlräume, wie der schneebesenartige Kopf der Säulen, gefertigt werden. (d) Für die großflächige Herstellung von lufthaltenden Oberflächen wurden Proben auf Basis von kommerziell verfügbaren Mikrostrukturen erprobt. Die Abbildung zeigt Lufthaltung an einer modifizierten Hakenstruktur eines Klettverschlusses [71].

Für diese Arbeit wurde ein Prozess zur Probenherstellung gesucht, der es ermöglicht, nahezu beliebig angeordnete Strukturen im ein- bis zweistelligen Mikrometerbereich zu erstellen und dabei trotz der feinen Auflösung eine Probengröße im Bereich von Quadratzentimetern erlaubt. Für unsere Anwendung kamen verschiedene Strukturierungsmethoden in Frage. Direct Laser Writing (DLW), bei dem mittels eines Multiphotonenprozesses ein Resist ausgehärtet wird, ist in der Lage, echt dreidimensionale Strukturen bis hinunter in den Submikrometerbereich zu erzeugen, ist jedoch wegen des schichtweisen Aufbaus der Strukturen ein langsamer Prozess. Den selben Nachteil einer langen Schreibdauer durch einen schichtweisen Aufbau hat die Mikrostereolithographie. Dabei wird entweder in einem seriellen Prozess mittels Laserstrahl oder in einem parallelen Prozess mittels eines Spiegelarrays ein Photopolymer ausgehärtet. Beide genannten Verfahren ermöglichen es, echte dreidimensionale Strukturen zu erzeugen. Dadurch können stärkere Krümmungen der Luft-Wasser-Grenzfläche erreicht werden, was für die Stabilität einer Luftsicht unter Wasser von großem Vorteil ist [56, 72, 73].

Da für die vorliegende Arbeit, in Bezug auf Testmessungen und auch eine spätere Anwendung, die Großflächigkeit der Proben als wichtiger angesehen wurde als komplexe dreidimensionale Strukturen, wurde der Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Strukturen durch Laserlithography hergestellt. Dabei wird ein Wafer mit einer dünnen Schicht Photoresist mit einem Laser abgerastert und selektiv belichtet. Dabei belichtet der Laserstrahl den Lack auf der gesamten Dicke. Der Querschnitt der so erstellten Strukturen kann entlang der z-Achse nicht frei manipuliert werden und die Strukturen besitzen senkrechte Wände. Mit der Anlage des Typs DWL66fs (Heidelberg Instruments) am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des KIT konnten Strukturen mit Details bis hinunter in den einstelligen Mikrometerbereich erstellt werden. Auf einer Fläche eines 4in Wafers wurden die Strukturen in negativem Photoresist geschrieben. Die so erstellten Masterstrukturen wurden anschließend in mehreren Replikationsschritten in die eigentlich verwendeten Proben überführt. Im diesem Kapitel wird beginnend mit dem Design der Proben auf alle Schritte des Herstellungsprozesses mittels Laserlithographie eingegangen.

3.1.1 Erstellen der Probendesigns

Das Design der Proben wurde mit der freien Software K-Layout erstellt. K-Layout ist ein Editor für Layoutdaten für die Herstellung integrierter Schaltkreise. Die Anlage zur Fotolithographie benötigte für den Schreibprozess das Strukturdesign in einem der verschiedenen unterstützten Dateiformate (DXF, HPGL, Gerber, GDSII oder CIF). In dieser Arbeit wurden die Daten im GDSII-Format, einem Standardformat in der Halbleiterindustrie, erstellt. Die Daten werden vor dem Schreiben von der Gerätesoftware in das vom Lithographen benötigte LIC-Format konvertiert. Es wurden zweidimensionale Skizzen der zu belichtenden Lackstellen erzeugt. Die einzelnen Elemente in einem Layout lagen dabei nicht vektoriell, sondern als Polygone vor, so dass alle runden Elemente genähert werden mussten. Für gewöhnlich wurden die Kreise, die in der fertigen entwickelten Struktur den gewünschten Säulen entsprachen, durch 100 Punkte approximiert.

Jedes Design bestand aus sich wiederholenden Einheiten, den Kompartimenten. Die Kompartimente bestanden wiederum aus einem Feld identischer Säulen und einer Umrandung. Neben der physikalischen Bedeutung der Kompartimente für die Stabilität der Lufthalzung, worauf in den Kapiteln 6 und 7 dieser Arbeit genau eingegangen wird, vereinfacht diese auch den Gestaltungsvorgang des Probenlayouts. Mit den sich wiederholenden Kompartimenten als Bausteine konnten auf einfache und schnelle Art großflächige Strukturen mit mehreren Millionen Säulen designt werden.

3.1.2 Waferpräparation

Die laserlithographische Strukturierung inklusive der vorbereitenden Schritte, wie dem Belacken der Wafer und der nachfolgenden Entwicklung der geschriebenen Struktur, wurde im Reinraum des Instituts für Mikrostrukturtechnik am Campus Nord des KIT durchgeführt. Die Materialien sowie Dienstleistungen für die Laserlithographie wurden über die Karlsruher Nano Micro Facility (KNMF) bereitgestellt. Dies fand mittels eines externen Antrags im Rahmen des EU-Projekts AIRCOAT [74] statt.

Als Substrat für den Schreibprozess dienten 100 mm Siliziumwafer der Firma (MEAS Deutschland GmbH). Die Wafer waren vom Hersteller aus mit einer Titanschicht der Reinheit 99,9 % versehen. Die Schichtdicke des Titans betrug 2,5 µm. Die Wafer hatten eine nutzbare, beschichtete Fläche mit einem Durchmesser von 96 mm und einen Rand von 2 mm. Vor dem Aufbringen des Lacks wurde der Ti-Wafer zunächst oxidiert. Titanoxid erzeugte eine raue Oberfläche auf dem Wafer und sorgte dadurch für bessere Haftung der späteren Struktur. Die Oxidation fand in 20 ml einer 20 %-igen NaOH-Lösung statt. Die Wafer wurden darin für 1,5 min oxidiert und anschließend im Wasserbad gespült. Die so oxidierten TiOx-Wafer wurden anschließend mit einem Laserbeschrifter beschriftet (Modell „Scriba“).

Bevor der Photolack aufgebracht werden konnte, musste der Wafer mit einem Dehydrations-Bake von Feuchtigkeit befreit werden. Eine zu hohe Restfeuchtigkeit des Wafers hat starken Einfluss auf die Qualität des Belackungsprozesses. Sowohl die Präzision der Schichtdicke als auch die spätere Haftung des gehärteten Lacks am Wafer wurden durch Feuchtigkeit massiv beeinträchtigt. Zum Trocknen wurde der Wafer für 10 min bei 150 °C auf einer Heizplatte erhitzt. Anschließend wurde der Lack mittels Spincoating aufgebracht. Dafür kam das Modell Primus STT15 von ATMgroup zum Einsatz. Je nach gewünschter Lackdicke kamen dabei zwei verschiedene Photolacke zum Einsatz. Für Schichtdicken < 50 µm wurde der Lack MRX-10 von micro resist technology verwendet. Für größere Schichtdicken > 50 µm kam der Lack MRX-50 desselben Herstellers zum Einsatz. Bei beiden handelte es sich um SU-8 basierte Fotolacke. Die gewünschte Schichtdicke wurde dabei durch verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten und Rotationsdauern festgelegt. Diese speziellen, auf langjähriger Erfahrung der Mitarbeiter des Instituts für Mikrostrukturtechnik basierenden Rezepte zur Belackung der Wafer, waren im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich. Realisiert wurden Strukturen in Schichtdicken zwischen 12,5 µm und 60 µm. Die so belackten Wafer wurden einem Pre-Bake unterzogen. Wie auch der Dehydrations-Bake fand dieser wieder auf einer Heizplatte statt. Lackdicken unter 50 µm wurden für 30 min bei 95 °C ausgebacken. Um eine gleichmäßige Erwärmung bzw. Abkühlung des Lacks bei dickeren Schichten > 50 µm zu gewährleisten, wurden dort aufwändige Rampen gefahren. Dies diente dazu, Spannungen sowie Rissbildung im Lack zu vermeiden. Dickere Schichten wurden zunächst über 30 min auf 75 °C gebracht und anschließend dort für 1 h gehalten. Anschließend wurde die Temperatur über 1 h hinweg auf 95 °C erhöht und dort für 2 h gehalten. Zuletzt wurden die dick belackten Wafer über 4 h wieder auf Raumtemperatur gebracht.

3.1.3 Laserlithographie

Die Strukturen wurden mit dem Laserlithographen DWL66fs der Firma Heidelberg Instruments in den Lack geschrieben. Das System arbeitet mit einem UV-Laser der Wellenlänge von $\lambda = 355$ nm. Die Laserleistung konnte variiert werden und wurde mit größeren Lackdicken erhöht. Für 50 µm Schichtdicke wurde mit einer Leistung von 215 mW belichtet. Die Anlage besitzt ein 25 nm adressierbares Gitter und ermöglicht so eine Auflösung von über 1 mio dpi. Es stehen mit verschiedenen Objektiven unterschiedliche Modi zur Verfügung, die sich in minimaler Strukturgröße und Schreibgeschwindigkeit unterscheiden. Alle für diese Arbeit erstellten Strukturen wurden mit einem Objektiv mit Brennweite

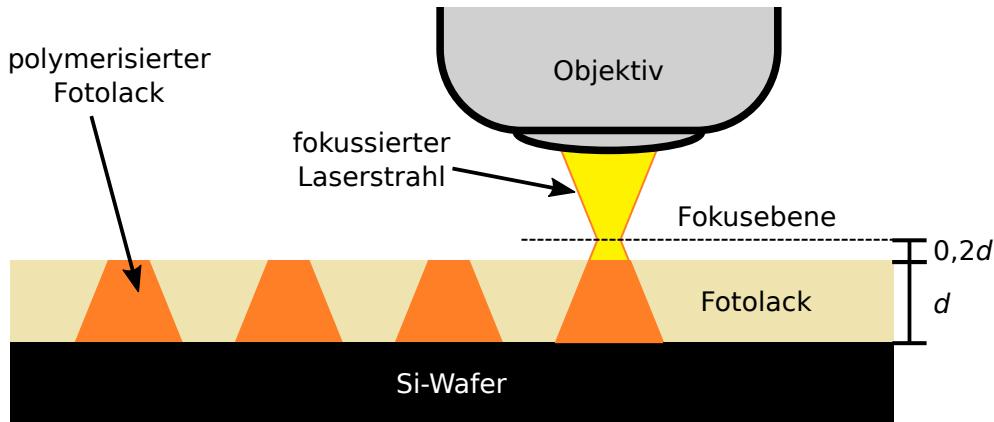


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Laserlithographie. Das Substrat wird von dem fokussierten Laser abgerastert und selektiv belichtet. Die in dieser Arbeit verwendeten Lacke waren Negativ-Fotolacke. Bei Belichtung mit UV-Licht vernetzte der Lack. Im Entwicklungsschritt wurde der restliche unbelichtete Lack entfernt. Die Fokusebene lag um 20% der Lackdicke oberhalb des Lacks. Der Lack wurde mit dem divergierenden Strahl belichtet.

$D = 10 \text{ mm}$ geschrieben. Die vom Hersteller angegebene minimale Strukturgröße betrug dabei $2,5 \mu\text{m}$ bei einer Schreibgeschwindigkeit von $36 \frac{\text{mm}^2}{\text{min}}$. Diese Einstellung lieferte einen guten Kompromiss aus Detailgrad und annehmbaren Schreibzeiten. Für einen vollständig beschriebenen Wafer mit einer nutzbaren Fläche mit $d = 96 \text{ mm}$ betrug die Schreibzeit in etwa $T_{\text{write}} = (\frac{\pi}{2} \cdot 96 \text{ mm}^2) / (36 \frac{\text{mm}^2}{\text{min}}) \approx 3,4 \text{ h}$. Mit anderen Objektiven sind jedoch theoretisch Strukturgrößen bis zu $0,6 \mu\text{m}$ möglich, wobei die Geschwindigkeit auf $3 \frac{\text{mm}^2}{\text{min}}$ sinkt. Dies lässt für die Zukunft eine Verkleinerung der Strukturen zu, ohne dass die weiteren Schritte der Probenherstellung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeitet wurden, verändert werden müssen.

3.1.4 Nachbearbeitung der Wafer

Nach dem Schreibvorgang wurden die Wafer erneut einem Ausbackprozess unterzogen. Beim sogenannten Post-Exposure-Bake wurden die Proben in einem Umluftofen über 30 min auf 75°C erhitzt. Nach weiteren 30 min bei konstanten 75°C wurden die Proben über 4 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss konnte der eigentliche Entwicklungsschritt durchgeführt werden. Hierzu wurde der Wafer für 1 h in einem Becherglas mit 1-Methoxy-2-propylacetat (PGMEA) entwickelt. Danach wurde für 15 min in Isopropanol gespült. Beim anschließenden Trocknen an Luft wurde der Wafer unter einem Becherglas platziert, um das Verdunsten des Lösemittels zu verlangsamen und Spannungen im Lack vorzubeugen. Zuletzt wurden die fertigen Wafer einzeln in Boxen gepackt und in Plastikfolie eingeschweißt, bevor sie aus dem Reinraum ausgeschleust wurden.

3.2 Formenherstellung

Die mit Laserlithographie hergestellten Strukturen wurden nicht direkt für Experimente zur Lufthaltung verwendet. Eine Replikation ist zwingend notwendig, um große Probenflächen zu erzeugen, die über die Fläche der geschriebenen Masterstrukturen hinausgehen. Ein mehrmaliges Anfertigen derselben Struktur per Laserlithographie kam aufgrund des zeitlich aufwändigen und teuren Prozesses nicht in Frage. Für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente an Proben war keine Flächenvergrößerung gegenüber der Masterstrukturen auf Wafergröße notwendig. Für viele Messungen, die im Rahmen des AIRCOAT Projekts geplant sind, wird jedoch eine vielfache Fläche der Originalstrukturen nötig sein. Zum einen nimmt die Präzision von strömungsmechanischen Messungen zur Reibungsreduktion stark mit der Größe der vermessenen Fläche und damit einer größeren absoluten Reibung zu. Zudem sind viele der strömungsmechanischen Aufbauten schlicht auf größere

Flächen ausgelegt. So war die erste geforderte Iteration der Proben von AIRCOAT mit $50\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ weit größer als die zugrundeliegende Masterstruktur. Die Entwicklung eines flexiblen und vielfältig anwendbaren Replikationsprozesses stand hier also im Vordergrund.

Ein weiteres wichtiges Argument für den Abformungsprozess neben der Flächenvergrößerung war der Wechsel zu anderen Strukturmaterialien. So ist man bei den Replikaten nicht auf den im Lithographieprozess verwendeten Photoresist als Strukturmaterial angewiesen. Die Originale wurden über einen mehrstufigen Prozess repliziert und konnten in andere Materialien überführt werden. Aus dem mehrteiligen Aufbau des Masters aus Siliziumwafer, Titanoxid und Fotolack wurden monolithische Kopien erzeugt. Zudem konnten dadurch die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Strukturen durch geschickte Materialwahl beeinflusst werden. Grundlage für den ausgearbeiteten Replikationsprozess waren die in der Arbeitsgruppe etablierten Methoden der Replikation mittels Silikonen und Epoxidharz, die zuvor auf gröbere Strukturen angewandt wurden.

Um die großflächigen Säulenstrukturen von mehreren Quadratzentimetern auf den Wafers replizieren zu können, war es notwendig, dass das Negativ aus einem flexiblen Material bestand. Die starke Verzahnung der Probe und der Form ließ es nicht zu, zwei starre Materialien mit geringem Kraftaufwand zu entformen, da diese anders als flexible Teile parallel voneinander getrennt werden müssen, um ein Abbrechen der Strukturen zu vermeiden. Hier bietet sich die Analogie zum Öffnen eines Klettverschlusses an. Die Negative für die Abformung des starren Wafers wurden demzufolge aus Silikon gefertigt.

Für die Herstellung des Negativabdrucks der Wafer wurde ein additionsvernetzendes, zweikomponentiges Silikon (TFC Typ1 von Troll Factory Rainer Habekost e.K.) mit der Shorehärte von 18 – 20 ShoreA und einer Vulkanisationszeit von 40 min bei 23°C verwendet. Der abzuformende Wafer wurde mit einem dünnen, doppelseitigen Klebestreifen am Boden einer Petrischale aus Polystyrol befestigt. Basis und Härter des Silikons wurden wie im Datenblatt angegeben im Verhältnis 1 : 1 in einem Rührbecher abgewogen. Die beiden Teile wurden anschließend für 1 bis 2 Minuten gründlich umgerührt, bis aus der grünen Basis und dem weißen Härter eine gleichmäßig gefärbte Gießmasse entstand. Zum Rühren wurde ein Metallspatel verwendet, der zuvor mit der Verschlussfolie ParafilmM (Bemis Inc.) umwickelt wurde. So wurde verhindert, dass beim Vermischen der beiden Komponenten kleine Partikel des Rührbechers aus Kunststoff abgeschabt wurden und in die Gießmasse gelangen konnten. Das Silikon wurde in einem dünnen Strahl aus etwa 30 cm Höhe neben den Wafer in die Petrischale gegossen. Dadurch wurde einerseits gewährleistet, dass größere Luftblasen, die beim Vermischen der beiden Komponenten eingerührt wurden, direkt beim Ausgießen in einem dünnen Strahl entwichen und andererseits wurde der Wafer so gleichmäßig von den Rändern her mit Silikon überflossen und die Masterstruktur kaum mechanischer Belastung ausgesetzt. Die Menge an Silikon wurde so gewählt, dass der Wafer von etwa 5 mm bedeckt war. Negativformen in diesem Dickenbereich hatten sich bewährt, da sie gleichzeitig flexibel und dennoch ausreichend formstabil waren. Bei zu dünnen Formen kam es vor, dass diese beim Ablegen auf eine Oberfläche leicht verzerrt wurden und aufgrund hoher Adhäsion und geringer Steifigkeit nicht von alleine in ihre ursprüngliche Form zurückgingen.

Das Silikon musste zunächst 40 bis 60 Minuten bei Raumtemperatur ruhen. Im Anschluss folgten weitere 40 bis 60 Minuten bei 60°C , um eine vollständige Polymerisation zu erreichen. Es wurde darauf verzichtet, direkt bei höheren Temperaturen zu vernetzen. So sollte die Viskosität, die während des Vernetzungsvorgangs stetig zunahm, möglichst lange niedrig gehalten werden, um ein vollständiges Umschließen der Masterstruktur durch das Silikon zu gewährleisten. Insgesamt wurde die im Datenblatt angegebene Zeit von

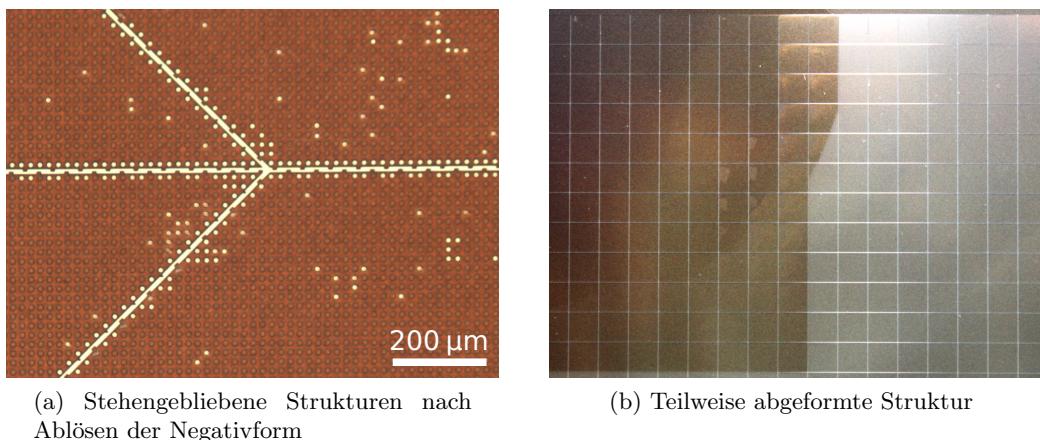


Abbildung 3.4: Abformung von Masterstrukturen mit Silikon. Die Abbildung zeigt zwei verschiedene Proben. (a) In der Nähe der Wände sind vermehrt intakte Säulen zu sehen, die beim Entformen des Silikonnegativs nicht abgerissen waren. Bei der teilweise abgeformten Struktur in (b), lässt sich aufgrund der fehlenden Säulen deutlich erkennen, bis zu welcher Stelle das Silikon appliziert wurde. Die rechte Seite mit intakten Säulen streut Licht besonders stark und erscheint dadurch heller.

40 min bei 23 °C bewusst deutlich überschritten, da es mehrfach vorkam, dass das Silikon nach 40 min noch nicht vollständig klebefrei ausgehärtet war. Auf ein aktives Entlüften des angerührten Silikons vor dem Übergießen der Masterstruktur wurde aufgrund der geringen angegebenen Verarbeitungszeit von 6 – 8 min bei 23 °C und der entsprechend schnell ansteigenden Viskosität des Gemisches verzichtet. Aus demselben Grund wurde auch auf ein Entlüften des übergossenen Negativs abgesehen. Die erhaltenen Negativformen bestätigten, dass die Selbstentlüftung des Silikons ausreichend war, um eingerührte Luftblasen und zwischen Silikon und Struktur verbliebene Luft abzutransportieren.

Nach dem Aushärten und anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Negativ in einer langsamen gleichmäßigen Bewegung vom Wafer abgezogen. Wegen der großen Kontaktfläche zwischen Silikonnegativ und der Positivstruktur und der zu geringen Haf tung des Photolacks auf dem Wafer blieben große Teile der Struktur im Negativ stecken (Abb. 3.4a). Größtenteils waren es die Säulen, die sich vom Wafer gelöst hatten und im Negativ verblieben waren. Der Grund dafür lag vermutlich im Verhältnis von Kontaktfläche mit Silikon zu Kontaktfläche mit dem Wafer. Dieses Verhältnis war bei den schmalen Säulen entsprechend größer als bei breiten Wänden gleicher Höhe. Zudem werden beim fortlaufenden Abschälen des Silikons vom Wafer die zusammenhängenden Wände anders mechanisch beansprucht als die freistehenden Säulen. Während eine Säule nur über die eigene Grundfläche haftet, wird der Wandabschnitt, der momentan aus dem Silikon gelöst wird, zusätzlich zu seiner Grundfläche auch von den bereits ausgelösten bzw. noch fest im Silikon verbleibenden Wandsegmenten gehalten. Diese direkte Silikonabformung der Masterstruktur auf Siliziumwafer wird im folgenden „Originalnegativ“ genannt. Abbildung 3.4b zeigt eine lithographisch geschriebene Struktur, die nur teilweise mit Silikon abgeformt wurde. Die linke Seite, die mit Silikon übergossen wurde, wirkt ohne die streuenden Säulen dunkler. Vereinzelt sind kleine Inseln mit stehen gebliebenen Säulen zu erkennen.

Zudem rissen in seltenen Fällen einzelne Teile des Silikons ab und verblieben in der Positivstruktur auf dem Wafer. Dies trat zum einen bei sehr massiv geschriebenen Strukturen auf, bei denen einzelne Säulen direkt von Wänden umgeben waren. Des Weiteren war ein Abreißen des Silikons gehäuft am äußersten Rand der Wafer zu beobachten. Dies wurde

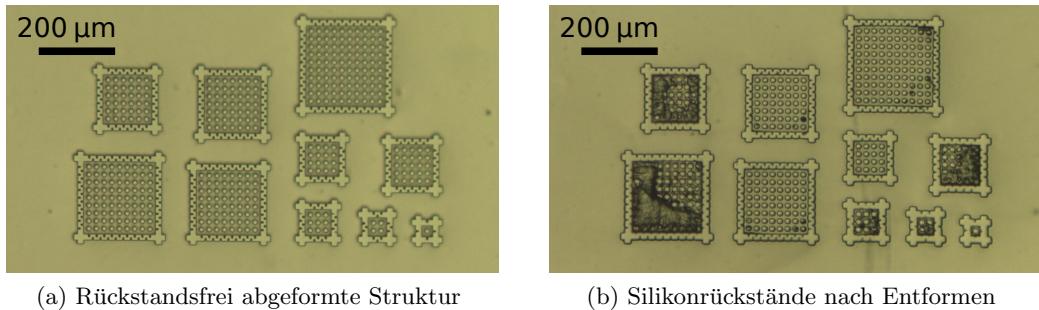


Abbildung 3.5: Silikonrückstände bei Negativherstellung. In seltenen Fällen blieben Teile des Silikonnegativs in der Masterstruktur zurück. Dies trat vor allem bei Kompartimenten mit sehr geringer Säulenanzahl auf sowie im Randbereich des Wafers. Die Strukturen der beiden Aufnahmen befanden sich 2 mm voneinander entfernt. Nicht vollständig ausgespültes Fotopolymer kommt als Ursache in Frage, da das Silikon dann nicht vollständig aushärten kann.

auf ein mangelhaftes Spülen an diesen Stellen oder eine mangelhafte Beschichtung des Wafers mit Titanoxid zurückgeführt. Die Abbildungen 3.5a und 3.5b zeigen zwei Ausschnitte des selben Wafers, die nur 2 mm entfernt voneinander lagen. Für alle anderen erstellten Strukturen mit mehr als 4 Säulen pro Kompartiment sowie mehr als 10 mm Entfernung vom Waferrand war die Reißfestigkeit des Silikons ausreichend hoch und es traten keine Fehler beim Erstellen des Negativs auf.

3.3 Replikation und Reinigung mit Epoxidharz

Um die verbliebenen, abgebrochenen Reste des Photoresists aus dem Originalnegativ zu entfernen, wurde zunächst ein Reinigungsschritt durchgeführt. Dieser Schritt unterschied sich vom Prozess her nicht von der späteren Abformung mit Epoxidharz, bei der fertige Positivstrukturen gewonnen wurden. Er diente jedoch dazu, dass das verwendete Epoxidharz mit den im Negativ verbliebenen Strukturfragmenten der Masterstruktur verklebt und im Anschluss gemeinsam als Verbund entfernt werden konnte.

Verwendet wurde das Epoxidharz L zusammen mit dem Härter L (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH). Basis und Härter wurden nach Verarbeitungshinweis im Verhältnis 100 : 40 abgewogen und mit einem Spatel gründlich 1 bis 2 Minuten vermischt. Anschließend wurde das Harz in einem Exsikkator entlüftet. Zunächst expandierte die im Harz vorhandene Luft und bildete einen dichten Schaum. Bei einem Druck von etwa 10 mbar verbanden sich einzelne Blasen und begannen allmählich zu platzen. Mehrmaliges abruptes Belüften und erneutes Evakuieren beschleunigte diesen Prozess. Zusätzlich wurde zwischen den Evakuierungsschritten die Oberfläche der Proben mit einem Isopropanol Sprühnebel benetzt, was zusätzlich das Zerplatzen der Blasen begünstigte. Wenn nach 5 bis 10 Minuten der Großteil der Blasen verschwunden war, wurde das entlüftete Harz in das Originalnegativ gegeben. Es war eine gewisse Mindesthöhe an Harz in der Form nötig, da das Epoxidharz das Negativ sonst wieder entnetzte.

Aufgrund der schlechten Benetzung des Negativs durch das Harz war ein weiterer Evakuierungsschritt nötig um sicherzustellen, dass das Harz in die feinen Kavitäten des Negativs eindrang. Das befüllte Negativ wurde, wie zuvor das reine Harz, in einem Exsikkator auf etwa 10 mbar entlüftet. Die vom Harz in den Kavitäten eingeschlossene Luft expandierte dabei und stieg als Blasen allmählich an die Oberfläche. Auch wenn die Kavitäten bei Unterdruck noch luftgefüllt waren, wurde Harz durch den Überdruck beim Belüften des

Exsikkators hineingedrückt. Abbildung 3.6 zeigt Positivstrukturen aus Epoxidharz, bei denen die Negative bis auf unterschiedliche Drücke evakuiert wurden. Man kann erkennen, dass der Füllgrad der Löcher im Negativ und damit die Detailtreue der Säulen vom minimalen angelegten Druck abhing.

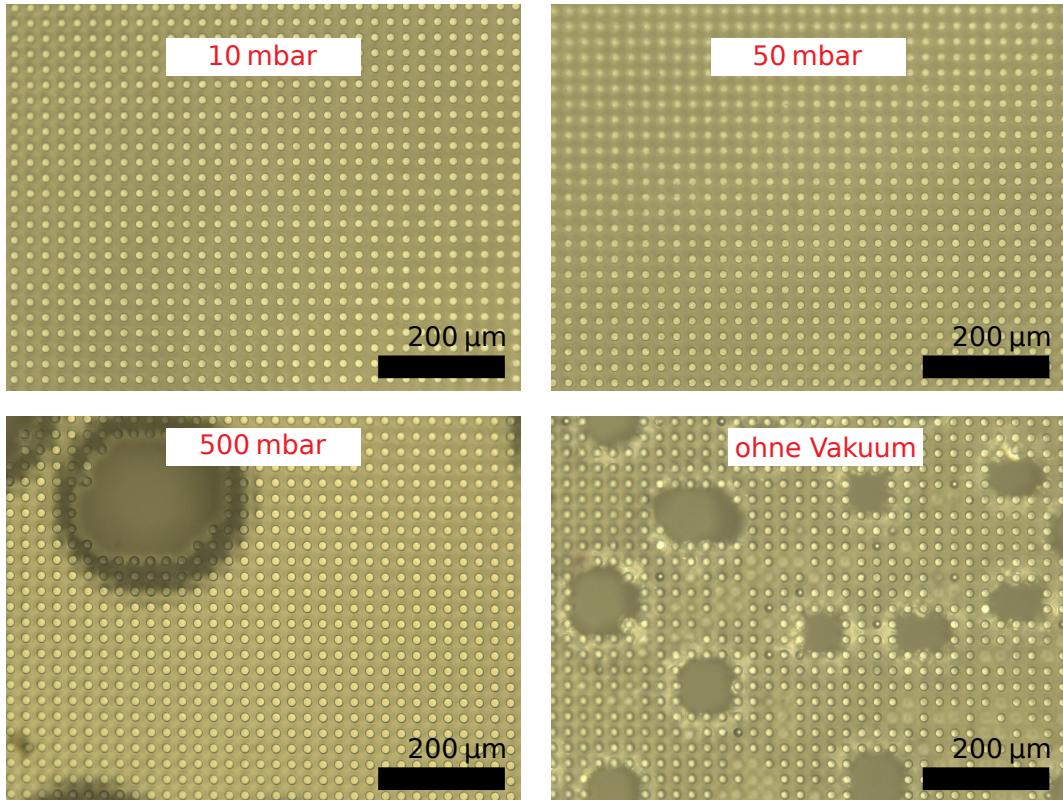
Nach drei Stunden bei 60 °C war das Reinigungspositiv vollständig ausgehärtet. Aufgrund der leichten Verformbarkeit von Epoxidharz musste besonders darauf geachtet werden, dass die Probe bereits vollständig ausgekühlt war, bevor sie aus dem Negativ entformt werden konnte. In der ersten Epoxidabformung des Negativs zur Reinigung ließen sich zahlreiche abgebrochene Säulen der Masterstruktur erkennen, die in der Harzstruktur eingebettet waren. Säulen, die bereits ein wenig aus dem Negativ gezogen wurden, bevor sie abgebrochen waren, ließen sich in der Reinigungsabformung als „niedrigere“ Säulen erkennen (Abb. 3.7b).

Nachdem die Silikonform von den Resten der ursprünglichen Struktur gesäubert wurde, konnten mit demselben Prozess identische Replikate der Masterstruktur aus Epoxidharz gewonnen werden. Aus diesen war es wiederum möglich, weitere Silikonnegative herzustellen. Dabei wurde genau so wie bei der Herstellung des Originalnegativs verfahren. Eine Reinigung war im Anschluss jedoch nicht notwendig, da der monolithische Epoxidmaster bei der Abformung intakt blieb.

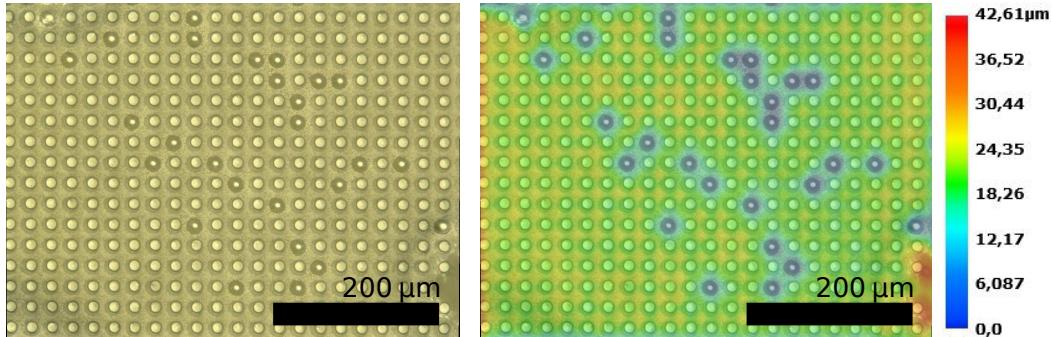
3.4 Silikonstrukturen

Im Rahmen der Projekte ARES und AIRCOAT war ein wichtiger Kernaspekt die Herstellung elastischer Strukturen. Elastizität wird von Solga *et al.* [19] als eine der wünschenswerten Eigenschaften für stabil lufthaltende Strukturen definiert. Dahinter steckt die Idee, dass sich elastische Härchen mit einer sich bewegenden Luft-Wasser-Grenzfläche mitbewegen können und so ein frühzeitiges Ablösen von den Haarspitzen verhindert wird. Des Weiteren sollte durch ein elastisches Strukturmaterial einer möglichen mechanischen Beanspruchung im späteren maritimen Anwendungsbetrieb und einer daraus resultierenden Beschädigung vorgebeugt werden. Hinzu kommt, dass bereits verfügbare und erfolgreich eingesetzte „Fouling-Release“-Beschichtungen auf Silikon basieren. Entsprechend bestand der Wunsch, diese Materialklasse für lufthaltende Strukturen nutzbar zu machen. In dieser Arbeit wurden keine Messungen an Mikrostrukturen aus Silikon durchgeführt. Die Replikation in Silikon wird im laufenden AIRCOAT-Projekt eine entscheidende Rolle einnehmen. Entsprechend wird an dieser Stelle der Prozess zur Herstellung von Silikonstrukturen vorgestellt, der an lithographisch hergestellten Mikrostrukturen erprobt wurde.

Um die Silikonnegative für das Befüllen mit einem weiteren Silikon verwenden zu können, musste eine Anti-Haftbeschichtung auf die Negative aufgebracht werden. Ohne diese Beschichtung hätte das flüssige Silikon sich beim Aushärten mit der Form vernetzen können. Dadurch würde ein Entformen erschwert oder sogar unmöglich gemacht. Um das zu verhindern, wurde die Negativform mit Perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS) (abcr GmbH Deutschland) beschichtet. Das Silan bindet an Hydroxygruppen und geht mit ihnen eine kovalente Bindung ein. Vor der Silanisierung wurde das Silikon in einem Sauerstoffplasma gereinigt und oxidiert, um möglichst viele Kopplungsstellen für das Silan zu bieten [75]. Dazu wurde ein Plasmacleaner des Modells Diener Atto B verwendet. Die Silikonformen wurden für 3 Minuten bei einem O₂-Prozessdruck von 0,6 mbar und einer Leistung von 50% behandelt. Anschließend wurden die zu beschichtenden Proben in einem Exsikkator platziert. Zusätzlich wurde als Referenz ein Deckglas in den Exsikkator gelegt, um an dessen WCA den Erfolg des Beschichtungsvorgangs abschätzen zu können. Eine kleine Glasflasche mit wenigen Tropfen FDTS wurde zu den Silikonformen in den Exsikkator gestellt und anschließend geöffnet. Der Exsikkator wurde geschlossen und auf ca. 50 mbar



(a) Qualität der Replikation mit Epoxidharz in Abhängigkeit vom Entlüftungsdruck.



(b) Nicht replizierte Säulen bei Abformung ohne Entlüftung

Abbildung 3.6: Entlüftung bei der Replikation mit Epoxidharz. (a) Bei einem Druck von mehr als 500 mbar traten große Luftblasen auf, die sich im Replikat als Löcher in der Struktur zeigten. Bei der Replikation ganz ohne zusätzliches Entlüften, waren einige der Säulen nicht vollständig vorhanden. Die Luftblasen konnten verhindert werden, indem auf niedrigere Drücke abgepumpt wurde. Bei 50 mbar und 10 mbar wurden Replikate ohne Fehler produziert. (b) Bei der Struktur ohne Entlüften wurden einige Kavitäten des Negativs nicht mit Harz gefüllt, was sich als fehlende Säulen im Positiv äußert. Es wurde eine Multi-Focus-Aufnahme der Probe angefertigt. Durch die eng stehenden, hohen Säulen wird der Boden der Probe abgeschattet, was dazu führt, dass die über den Fokus bestimmten Höhen nur qualitative Aussagen erlauben. Die Multi-Focus Aufnahme ordnet z.B. den Säulen fälschlicherweise eine geringere Höhe zu als dem Probenboden. An den Stellen der fehlenden Säulen sind kleine Vertiefungen zu sehen. Dass es sich dabei um Vertiefungen und nicht um teilweise abgeformte Säulen handelt, lässt sich aus dem vergrößerten Durchmesser ableiten. Dort drang das Harz nicht in das Negativ ein, sondern es bildete sich eine kleine Luftblase über den Löchern.

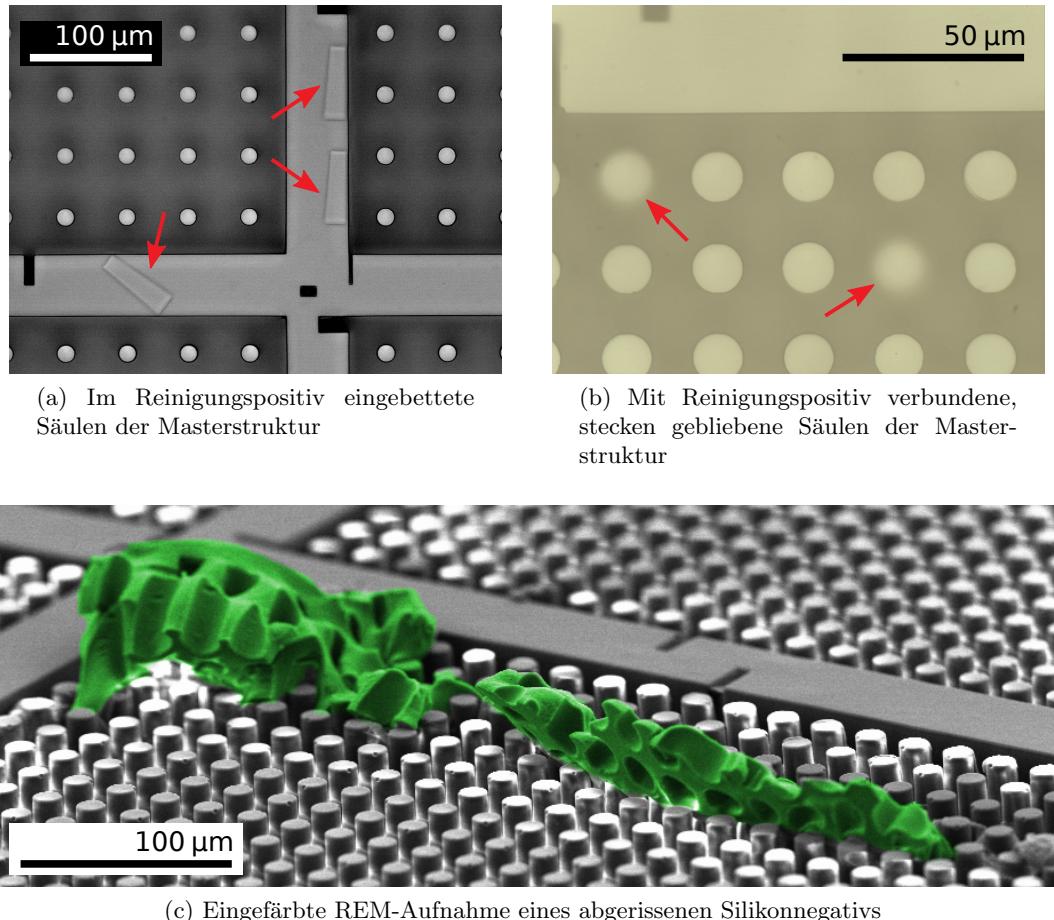


Abbildung 3.7: Reinigung der Negativform und Defekte beim Entformen. Die erste Abformung des Silikonnegativs aus Epoxidharz diente der Reinigung. In (a) sind Säulen aus Fotopolymer zu sehen, die lose in der Negativform lagen und bei der Replikation im Epoxidharz eingebettet wurden. (b) zeigt eine Mikroskopaufnahme, bei der zwei Säulen nicht in der gleichen Ebene liegen wie die benachbarten Säulen. Dadurch sind sie in der Aufnahme unscharf zu sehen. Die Säulen waren niedriger als die scharf dargestellten Säulen. Dabei handelt es sich um Säulen der Masterstruktur, die beim Entformen des Negativs abbrachen, jedoch teilweise in den Löchern des Silikons stecken geblieben waren. In (c) ist ein abgerissener Teil eines Silikonnegativs zu sehen, der im Positiv aus Epoxidharz verblieben ist. Ein Abreißen des Silikons trat äußerst selten auf und kam vermutlich dann vor, wenn das Silikon beim manuellen Entformen zu stark parallel zur Säulenstruktur gedehnt wurde.

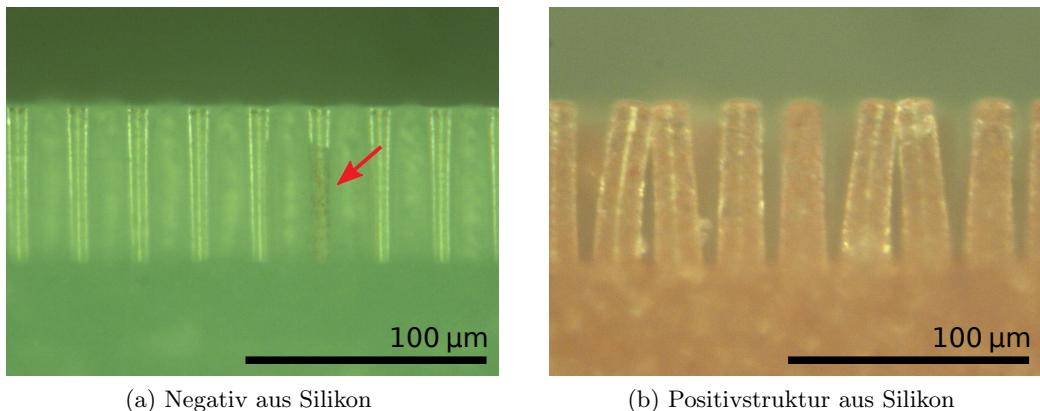


Abbildung 3.8: Replikation der Mikrostrukturen in Silikon. (a) zeigt einen Querschnitt durch ein Silikonnegativ aus dem Silikon Typ1. Die Öffnungen der Löcher zeigen im Bild nach oben. Die Formen der Säulen erscheinen schmäler als beim Positiv in (b), da beim Aufschneiden des Negativs nicht exakt die Mitte einer Säulen- bzw. Lochreihe getroffen wurde. In einem der Löcher lässt sich eine Silikonsäule erkennen, die beim Entformen abgerissen war. Das Positiv in (b) zeigt einen Schnitt durch eine Probe, die aus dem Negativ in (a) gewonnen wurde. Hierzu wurde das Silikon Typ3 verwendet. Durch die Elastizität des Materials und die eng stehenden Säulen, standen die meisten der Säulen nicht perfekt senkrecht.

abgepumpt. Durch das Evakuieren wurde vorhandene Feuchtigkeit im Exsikkator entfernt, mit der das Silan ansonsten reagieren hätte können, anstatt sich auf der Probe anzulagern. Die Proben wurden in der Regel über Nacht, jedoch mindestens 3 Stunden, im Exsikkator belassen. Anschließend wurden die Proben unter fließendem VE-Wasser gesäubert, um eventuell beim Silanisierungsprozess entstandene Salze abzuwaschen.

Die so beschichteten Negative konnten nun mit Silikon gefüllt werden. Dazu wurden verschiedene Silikone genutzt. Zum einen wurde das zweikomponentige, additionsvernetzende Silikon Elastosil M4370 von der Firma Wacker verwendet. Dieses Silikon eignete sich mit seiner hohen Shorehärte von 55 ShoreA dafür, Säulenstrukturen mit Aspektverhältnissen > 1 zu gießen. Basis und Härter wurden im Verhältnis 9 : 1 gemischt. Wie zuvor bei Silikon Typ1 wurde hierbei auf eine gründliche Durchmischung der beiden Komponenten geachtet. Die Gießmasse wurde in die Form gefüllt und anschließend in einem Exsikkator auf < 10 mbar entlüftet. Nach wenigen Minuten, wenn das Silikon nahezu blasenfrei war, wurde der Exsikkator belüftet und die Probe entnommen. Das Aushärten fand für 3 h bei 60°C statt. Ein weiteres Silikon, das häufig zum Einsatz kam für das Erstellen von Positiven war Typ3 von Trollfactory. Dabei handelte es sich ebenfalls um ein zweikomponentiges additionsvernetzendes Silikon. Im vom Hersteller angegebenen Mischungsverhältnis von 1 : 1 von Basis und Härter hatte es eine Shorehärte von 33 ± 2 ShoreA und war somit weicher als Elastosil M4370.

3.5 Ausblick: Vakuumassistierte Thermoplastreplikation in Silikonformen

Durch die Replikation in Epoxidharz und Silikon können durch Aneinanderreihen der Proben Flächen erzeugt werden, die größer sind als die lithographische Masterstruktur. Da beide Varianten jedoch Proben erzeugen, die aus 2 Komponenten reaktiv hergestellt werden, ist die minimale Dauer eines Replikationsschrittes nach unten begrenzt. Für wirklich großflächige Anwendungen im maritimen Bereich sind jedoch Flächen von hunderten bzw. tausenden Quadratmetern notwendig. Auch bereits während der Erforschung lufthaltender Strukturen sind große Flächen unumgänglich, um z.B. Reibungsreduktion mit geringen Fehlern messen zu können. Im laufenden AIRCOAT Projekt sind bereits Reibungsmessungen geplant, bei denen ein Testkörper mit einer Fläche von mehreren Quadratmetern¹ beschichtet werden soll.

Da die beiden vorgestellten Replikationsmethoden nicht nur aus Zeitgründen, sondern auch, wegen der eingesetzten Materialien, aus Kostengründen nicht für eine Anwendung in einem solchen Maßstab in Frage kommen, wurde nach einer alternativen Replikationsmethode gesucht. Diese sollte sowohl einen höheren Durchsatz als auch geringere Kosten in Aussicht stellen.

Mit der vakuumassistierten Thermoplastreplikation in Silikonformen wurde ein Konzept entwickelt, das in Zukunft die schnelle und flexible Herstellung mikrostrukturierter Folien ermöglichen soll. In dieser Arbeit wurden erste Tests durchgeführt, um die grundlegende Funktionalität und flexible Anwendbarkeit des Konzepts zu zeigen. Das Verfahren wird im Rahmen des AIRCOAT Projekts und zwei laufenden Doktorarbeiten von Lutz Speichermann [76] und Robert Droll [77] weiterentwickelt und für die industrielle Anwendung optimiert.

3.5.1 Entwicklung des Konzepts

Um den Replikationsprozess zu beschleunigen, wurden thermoplastische Polymere als bevorzugtes Strukturmaterial identifiziert. Mit Mikro-Thermoforming, Mikro-Spritzguss und Hot-Embossing existieren Fertigungsmethoden, mit denen auch mikrostrukturierte Proben hergestellt werden können. Bei all diesen Proben wird das erweichte Material unter hohem Druck in eine Form gepresst. Die Formen sind entsprechend der hohen Druckbelastung in der Regel aus Metall oder anderen starren Materialien gefertigt [78].

Der hier verfolgte Ansatz grenzt sich grundlegend von den zuvor erwähnten Methoden zur Mikroreplikation ab, da zum einen eine flexible Negativform aus Silikon verwendet wird und zum anderen das Polymer nicht mit Druck in die Form gepresst wird. Da Silikon von allen Polymeren eine der höchsten Gaspermeabilitäten [79, 80] aufweist, wurde versucht, diesen Umstand zu nutzen um ein Füllen der Form zu erreichen, ohne das Luftvolumen in der Form durch hohen Druck komprimieren zu müssen (Abb. 3.9).

Das Gas in den Hohlräumen der Form sollte durch den Formkörper entweichen und so den Druck abbauen können, der entsteht, wenn das Gas durch das eindringende Polymer komprimiert wird. Ein weiterer Vorteil von Silikon als Negativform ist dessen Flexibilität, wodurch erwartet wurde, dass sogar eine Replikation von komplexeren Strukturen z.B. mit Hinterschneidungen möglich sein sollte. Ein dritter nicht zu unterschätzender Vorteil

¹Die Reibungsmessungen werden an einem zylindrischen Testkörper durchgeführt, der einen Durchmesser von 0,6 m und eine Länge von 10 m hat. Die zu beschichtende Fläche liegt damit bei 18,8 m².

einer Negativform aus Silikon besteht in der Einfachheit ihrer Herstellung. Mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen Prozess kann eine Negativform ganz einfach durch Ausgießen eines Positivs innerhalb weniger Stunden gewonnen werden, ohne dass spezielle Maschinen benötigt werden. So schließt sich ein Kreislauf aus Positivherstellung und Negativherstellung, der keine aufwändige und teure Herstellung von Metallformen benötigt.

3.5.2 Vorversuche mit Silikon als Formmaterial

Es wurden einige Vorversuche unternommen, um das Verhalten von flüssigen Thermoplasten auf den Silikonformen qualitativ bewerten zu können. Die Negative wurden aus dem additionsvernetzenden und hitzebeständigen 2-Komponenten Silikonkautschuk Typ3 von Trollfactory hergestellt. Der Anwendungsbereich dieses Silikons ist die Herstellung von Gussformen für niederschmelzende Metalle wie Zinn und Blei. Die maximale kurzzeitige Temperaturbeständigkeit war mit 450°C angegeben [81]. Die Herstellung des Negativs erfolgte durch Abformen von Positivstrukturen aus Epoxidharz.

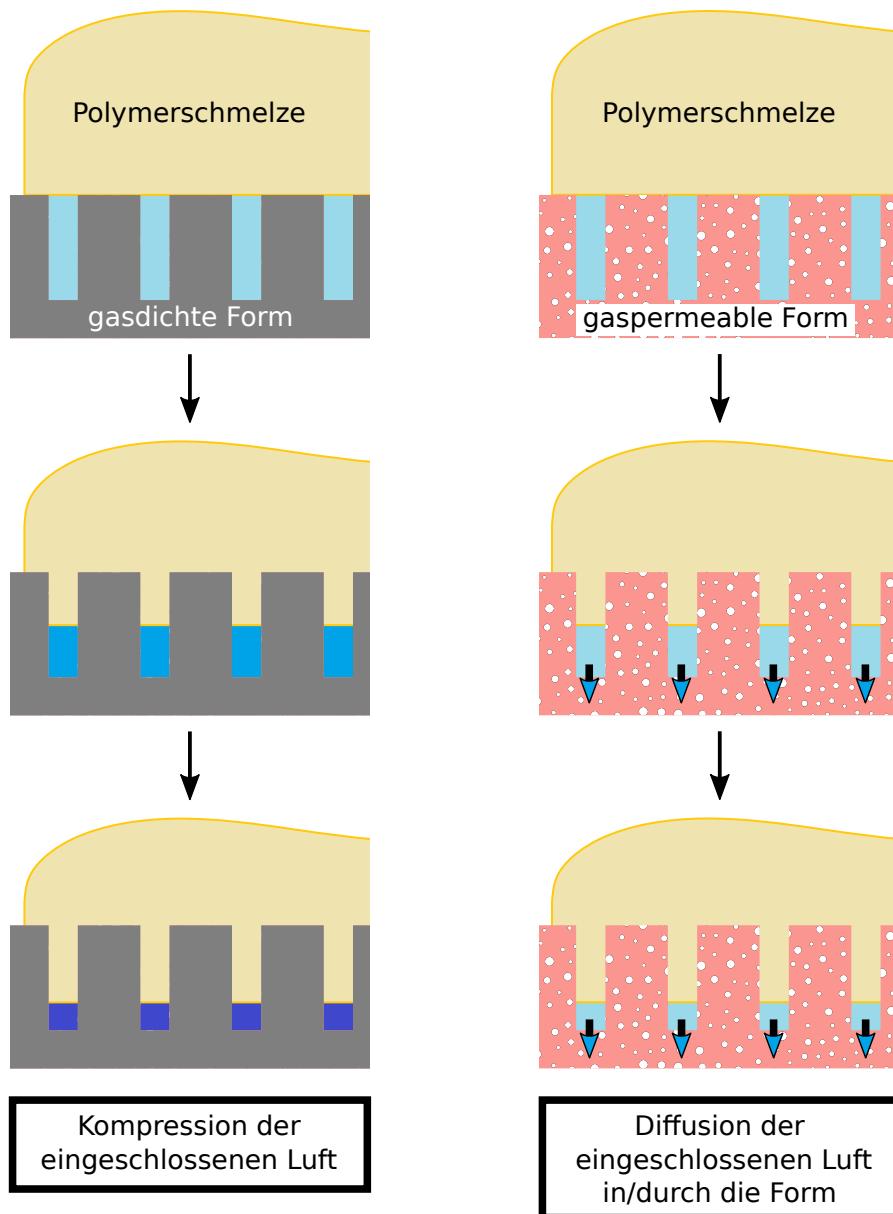
Als erstes wurde mit einer handelsüblichen Heißklebepistole (Steinel Glumatic 3002) Polyamid (Bühnen 0460) auf eine Negativform bei Raumtemperatur appliziert. Dabei gab es eine starke Blasenbildung, für die zwei mögliche Ursachen in Frage kamen. Zum einen kann die Expansion der erwärmten Luft in den Kavitäten des Negativs zur Blasenbildung beitragen und zum anderen kommt das Verdampfen von Wasser in Frage, das vom Silikon aufgenommen wurde. Die Blasenbildung konnte in späteren Versuchen durch ein Vorheizen des Negativs auf ca. 100°C unterbunden werden.

In diesem Versuch trat durch die Blasenbildung jedoch ein interessanter Effekt auf. Während bei einer luftundurchlässigen Form ein identisches Eindringen des Polymers an allen Vertiefungen des Negativs zu erwarten wäre, war das Ergebnis beim Silikonnegativ anders. In Abbildung 3.10 sind zwei Proben aus Polyamid gezeigt, die mit der Heißklebepistole auf Silikonnegative bei Raumtemperatur aufgebracht wurden. Beide Proben weißen nur Säulen an Stellen auf, die in der Nähe eines größeren Luftvolumens liegen. In einer der Aufnahmen ist eine Wand aus Polymer zu sehen, die immer wieder über Strecken von $\approx 100 \mu\text{m}$ durch Luftblasen unterbrochen war. Die ersten Säulenreihen auf beiden Seiten dieser Wand hatten nur dort vorhandene Säulen, wo die Wand nicht abgeformt wurde. Bei der zweiten Probe waren nur in direkter Nähe zu einer Blase abgeformte Säulen zu erkennen, während der Rest der Probenfläche ohne Säulen war.

Dieses Phänomen kann nicht erklärt werden, wenn man die Löcher des Negativs als separat voneinander betrachtet. Die Füllung des Negativs hing dann nur vom Druck des Polymers sowie dessen Fließfähigkeit ab. Dass an den Stellen mit vorhandenen Säulen mehr thermische Energie vorhanden war und dadurch das Polymer langsamer erstarrte, ist höchst unwahrscheinlich. Durch das Fehlen von Polymer an den benachbarten Säulen sollte im Gegenteil die Wärme schneller an das kühlende Silikon abgegeben worden sein.

Wird angenommen, dass die Löcher der Probe miteinander kommunizieren, so lässt sich erklären, weshalb eine Blase das Befüllen der benachbarten Löcher im Negativ begünstigt. Benetzt der Thermoplast das Negativ, so hat die Blase durch ihre kleinere Krümmung einen geringeren Druck als die Luft der benachbarten Vertiefungen. Dadurch kann die Luft aus den Säulenkavitäten durch die Seitenwände in das Volumen der Blase diffundieren.

Wurden Negative mit dem Granulat der Thermoplaste bedeckt und zusammen im Ofen für mehr als eine Stunde erhitzt, so wurde eine vollständige Replikation der Säulenstruktur erzielt. Über längere Zeit wird das Gas in den Kavitäten auch ohne ein benachbartes



(a) Füllvorgang der Form bei gasdichtem Negativmaterial

(b) Füllvorgang bei gaspermeabler Negativform

Abbildung 3.9: Füllvorgänge bei gasdichten bzw. gaspermeablen Gussformen. (a) Wird das eingeschlossene Luftpolygon bei einer dichten Form nicht durch extra vorgesehene Belüftungskanäle bzw. durch die Polymerschmelze selbst abgeführt, dann wird es mit Eindringen des Materials immer weiter komprimiert. Dementsprechend ist ein hoher Druck für das Befüllen notwendig. (b) Hat die Luft die Möglichkeit, durch die Gussform zu entweichen, so ist ein vollständiges Befüllen der Form ohne Druck möglich. Benetzt das flüssige Polymer die Form nicht, muss der entsprechende Krümmungsdruck zum Befüllen jedoch überwunden werden. In dieser Arbeit trat bei allen verwendeten Polymeren ausreichend Benetzung auf, so dass sich die Negative auch ohne externen Druck nach ausreichend langer Zeit gefüllt hatten.

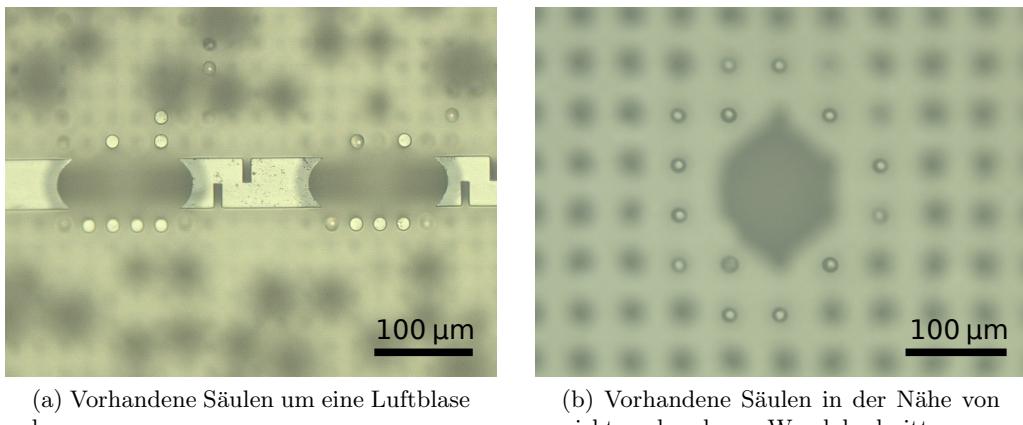


Abbildung 3.10: Einfluss von Luftvolumina auf die thermoplastische Abformung. Die Aufnahmen zeigen zwei Replikate von verschiedenen Strukturen, die durch Auftragung von Polyamid aus einer Heißklebepistole hergestellt wurden. In der Mikroskopaufnahme (a) ist zu erkennen, dass an denjenigen Stellen das Negativ gefüllt wurde, die sich neben einer ungefüllten Stelle der Wand befanden. Neben intakten Replikationen der Wände sind keine Säulen repliziert worden. Bei der zweiten Aufnahme in (b) ist das analoge Verhalten zu sehen, das heißt, dass auf der freien Säulenfläche nur in direkter Nachbarschaft zu einer Luftblase Säulen vorhanden waren.

Luftreservoir abtransportiert. Die Luft wird dabei wegen des erhöhten Innendrucks der eingeschlossenen Luft durch bzw. in das Silikonnegativ transportiert.

Ein weiteres Indiz für ein kollektives Verhalten der kommunizierenden Luftvolumen in den Löchern war der Einfluss des Säulenabstands auf das Abformergebnis. In Abbildung 3.11 sind zwei Testflächen zu sehen, die auf dem selben Wafer geschrieben wurden, sich jedoch durch den Säulenabstand unterscheiden. Die Mittelpunktabstände der Säulen betrugen 25 μm bzw. 50 μm . Mit einem Schmelzgerät der Firma Robatech und einem passenden Flächenkopf wurde Polyamid (Albolit PA 401 von Albon-Chemie) auf das Negativ aufgetragen. Dazu wurde das Negativ mit konstanter Geschwindigkeit unter dem Flächenauftragskopf bewegt. Während bei der Struktur mit größerem Säulenabstand alle Säulen vollständig repliziert wurden, war bei den engen Abständen nur etwa die Hälfte aller Säulen vorhanden.

Bei der Form mit 50 μm gibt es pro Einheitszelle um eine Säule ein größeres Silikonvolumen, in das die Luft diffundieren kann. Wäre das Negativ nicht aus einem gaspermeablen Material gefertigt und würden sich die einzelnen Löcher des Negativs nicht gegenseitig beeinflussen, dann wäre ein identisches Abformergebnis der verschiedenen Säulen zu erwarten gewesen.

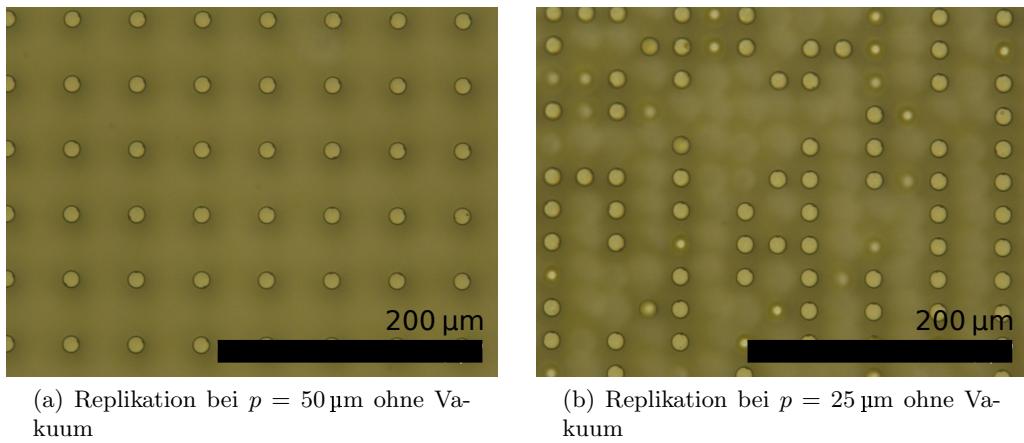


Abbildung 3.11: Einfluss des Säulenabstands auf die Replikation. Beide Strukturen befanden sich auf dem selben Negativ direkt nebeneinander. Der einzige Unterschied zwischen beiden Strukturen war der Abstand der Säulen, der bei (a) mit $p = 50 \mu\text{m}$ doppelt so groß war wie bei (b). Das Negativ wurde mit einer flüssigen Schicht Polyamid aus einem Extruder mit Flächendüse bedeckt. Während beim großen Säulenabstand alle Säulen vollständig vorhanden waren, war dies nur bei etwa 40% (72/180 im gezeigten Bildausschnitt) der Säulen für $p = 25 \mu\text{m}$ der Fall. Es ist auch zu beachten, dass es hauptsächlich Stellen gab, bei denen die Säulen entweder gar nicht vorhanden oder vollständig vorhanden waren. Nur ein kleiner Teil der Säulenkavitäten wurde vom Polyamid teilweise gefüllt.

3.5.3 Aktive Unterstützung des Gastransports durch Vakuum

Um den Replikationsprozess zu beschleunigen, wurde in einem nächsten Schritt der Abtransport der Luft in den Hohlräumen der Säulen durch das Anlegen eines Vakuums erhöht.

Dazu wurde eine Druckzelle gefertigt, die es ermöglichte auf der strukturabgewandten Seite der Silikonnegative ein Vakuum anzulegen, ohne dass sich die flexiblen Negative verformten. Dabei kam poröses Aluminium² zum Einsatz, das einen Luftransport ermöglichte und gleichzeitig genügend Auflagepunkte für die Silikonformen bot, so dass sich diese nicht durchbogen. Die technischen Zeichnungen zur Fertigung der Druckzelle wurden von Lutz SpeichermaNN erstellt. Abbildung 3.12 zeigt die Druckzelle und ihren schematischen Aufbau.

Nun wurde der Unterschied in der Replikation mit bzw. ohne angelegtem Vakuum untersucht. Dazu wurde das auf 100°C vorgeheizte Negativ durch den Flächenkopf mit Polyamid beschichtet. Der Kopf, und damit das Polymer, waren auf 150°C geheizt. Die Beschichtungsgeschwindigkeit betrug dabei etwa $1 \frac{\text{m}}{\text{min}}$. Die Dicke des Materialauftrags betrug 1,9 mm. Der Vorgang wurde nun einmal mit und ohne Vakuum durchgeführt³, wobei die übrigen Parameter identisch waren. In Abbildung 3.13 sind die Polyamidreplikate gezeigt, die mit und ohne Vakuum abgeformt wurden. Während bei der Replikation ohne Vakuum die eng stehenden Säulen nur zum Teil vorhanden waren, konnten durch den Einsatz von Vakuum alle Säulen abgeformt werden.

²Es wurden maßgefertigte poröse Aluminiumwerkstücke der Marke ALUPOR™ der Firma Composite Materials Ltd. verwendet. Die Porosität entsteht dabei durch das vorherige Einbringen von kristallinem NaCl in die Gussform des Aluminiums. Dadurch erhält man offenporiges Aluminium, aus dem das Salz anschließend ausgewaschen werden kann [82, 83].

³Bei dem Durchgang mit Vakuum wurde der Druck unter dem Negativ auf unter 10 mbar abgesenkt. Bei dem Referenzprozess wurde der Druck auch leicht abgesenkt auf bis zu 800 mbar. Dies diente dazu, dass das Negativ in beiden Fällen auf der Druckzelle angesaugt wurde und die gleiche Position hatte.

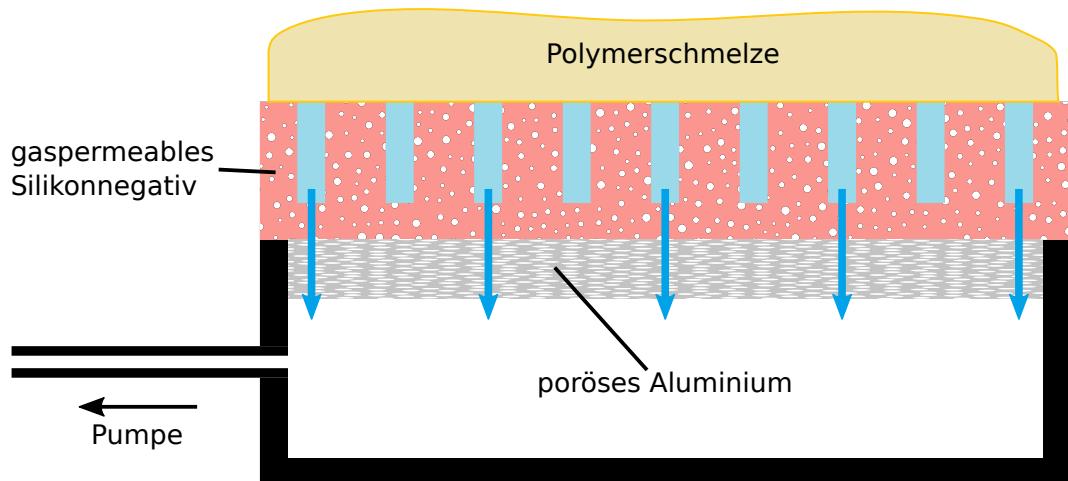


Abbildung 3.12: Unterdruckzelle für thermoplastische Replikation. Die Zelle wurde aus Aluminium gefertigt. Im gefrästen Hohlraum der Zelle waren Zylinder, die die poröse Aluminumscheibe abstützten. Über ein Loch im Boden konnte die Zelle evakuirt werden. Die Silikonnegative dichteten den Rand selbstständig ab, sobald Unterdruck angelegt wurde.

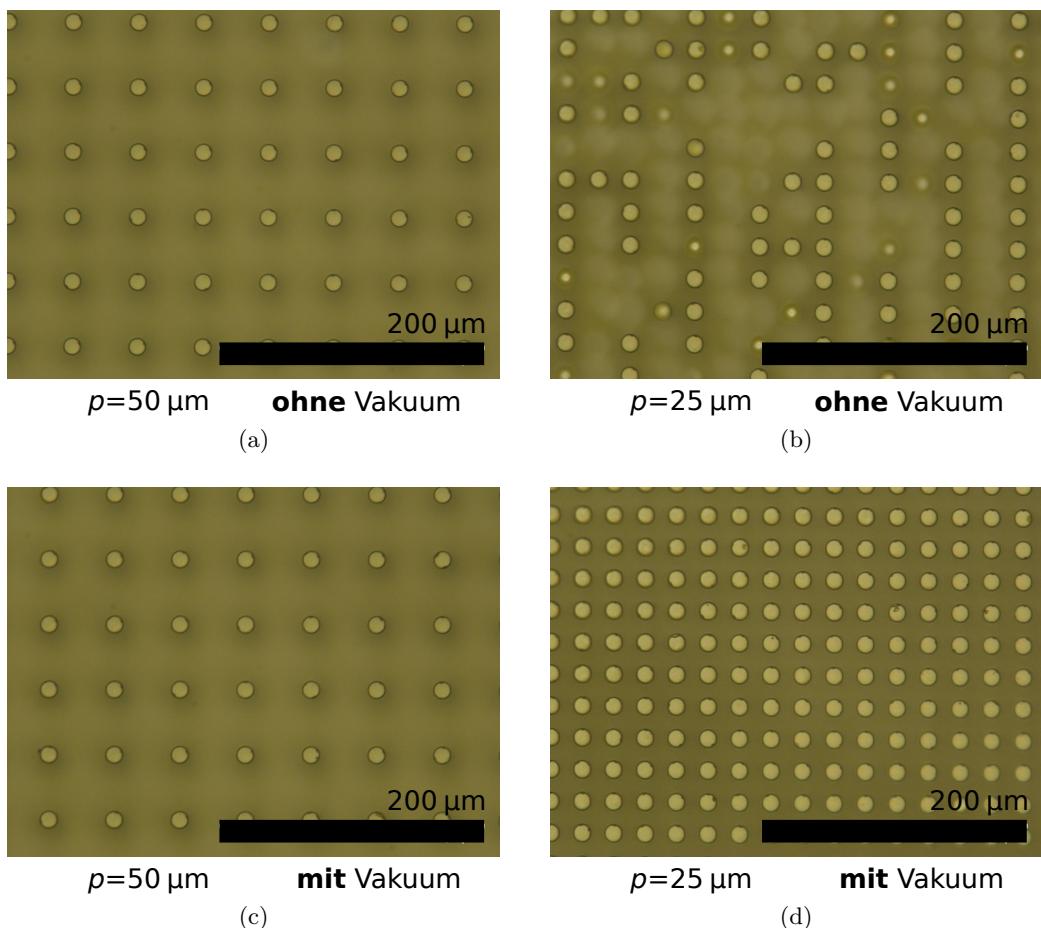


Abbildung 3.13: Einfluss von Unterdruck auf die Replikation. In der oberen Reihe sind als Referenz die beiden Bilder aus Abbildung 3.11. Diese Abformungen fanden ohne zusätzliches Vakuum unter dem Negativ statt. (c) und (d) zeigen Abformungen, die unter Anwendung von Unterdruck aus demselben Negativ gewonnen wurden. Bis auf den Druck waren alle Parameter zwischen der ersten und der zweiten Zeile identisch. Die dicht stehenden Säulen konnten mit Hilfe eines Unterdrucks vollständig repliziert werden.

3.5.4 Replikation von Überhängen und Sub-Mikrometer Strukturen

In dieser Arbeit wurden lufthaltende Proben mit einfachen zylindrischen Säulen und einem Durchmesser von $\varnothing > 5 \mu\text{m}$ hergestellt. Nachdem anhand dieser Strukturen der Herstellungs- und Replikationsprozess etabliert wurde, sollen zukünftig auch dünnerne Säulen und Strukturen mit komplexeren Säulengeometrien realisiert werden. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass diese beiden Ziele mit dem hier angewandten Herstellungsprozess umsetzbar sind.

Säulenformen mit Überhängen

Als Beispiel einer Teststruktur mit Überhängen wurden Säulen mit einer aufgesetzten Kugel verwendet. Die Masterstruktur wurde über einen Zwei-Photonen Prozess mit einem 3D-Drucker von Nanoscribe geschrieben. Die Säulen hatten einen Durchmesser von $\varnothing = 5 \mu\text{m}$. Auf diesen Säulen war eine Kugel mit $\varnothing = 8 \mu\text{m}$ angebracht.

Als Referenz für die Replikationsqualität wurde zunächst ein Replikat der Masterstruktur aus Epoxidharz angefertigt, um das Original für die Betrachtung im REM nicht mit Metall beschichten zu müssen. Für die thermoplastische Replikation wurden zunächst Negative aus dem temperaturstabilen Silikon Typ3 und dem normalerweise verwendeten Silikon Typ1 hergestellt.

Abformungen aus dem Negativ Typ3 (ShoreA 33 ± 2 [81]) wurden mit Polyamid (Albolit PA 401 von Albon-Chemie), Polyethylen (LDPE 1700 MN 18 C von Total) und Polycaprolactone (Plaast von Bengs-Modellbau) durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Abformung aus Polyamid in dem weicheren Negativ Typ1 (ShoreA 19 ± 1 [84]) erzeugt. Der Replikationsvorgang fand auf der evakuierten Druckzelle statt, die auf einer Heizplatte platziert war. Die Temperatur sowie die Dauer wurden immer weiter erhöht, bis die Oberseite der Polymere geschmolzen war. War dieser Punkt erreicht, konnte von einem vollständigen Befüllen des Negativs ausgegangen werden. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wurden die Strukturen manuell von den Negativen getrennt.

In der Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der entformten Thermoplaste dargestellt. Bei den Proben aus Polyethylen waren die meisten der Säulen beim Trennen aus der Form langgezogen oder abgebrochen worden. Zwei der Zellen wiesen jedoch nur leicht verbogene Säulen auf. Beim genaueren Betrachten zeigte sich, dass die Kugeln in diesen Zellen nicht mittig auf den Säulen saßen, weshalb die Strukturen an einer Seite keine Überhänge und somit weniger Widerstand beim Herauslösen hatten. Bei der Probe aus Polycaprolactone waren die Säulen von ihrer ursprünglichen Höhe von etwa $15 \mu\text{m}$ auf bis zu $200 \mu\text{m}$ gestreckt worden und legten sich quer über die gesamte strukturierte Fläche. Bei der Replikation mit Polyamid in Silikon Typ3, brach ein Großteil der Wände und Säulen beim Entformen ab. Mit dem weicheren Negativ Typ1 gelang es jedoch, eine vollständige fehlerfreie Struktur zu erzeugen.

Die Tests mit verschiedenen harten Silikonen und Thermoplasten zeigten, dass es bei passender Kombination aus elastischem Negativ und stabilem Positiv möglich ist, komplexe Strukturen mit Überhängen zu erzeugen. Es wurde ebenfalls deutlich, dass das Trennen von Probe und Form ebenfalls einen großen Einfluss auf den Erfolg der Replikation hat. Die Anzahl der intakten Säulen variierte bei der Replikation von Polyamid in Typ3 zwischen den verschiedenen Zellen stark. Die Werte schwankten dabei zwischen 14/19 intakten Säulen bis hin zu Kompartimenten ganz ohne intakte Säule. Durch einen kontrollierten Trennvorgang sollte entsprechend auch mit dieser Materialkombination eine perfekte Replikation möglich sein.

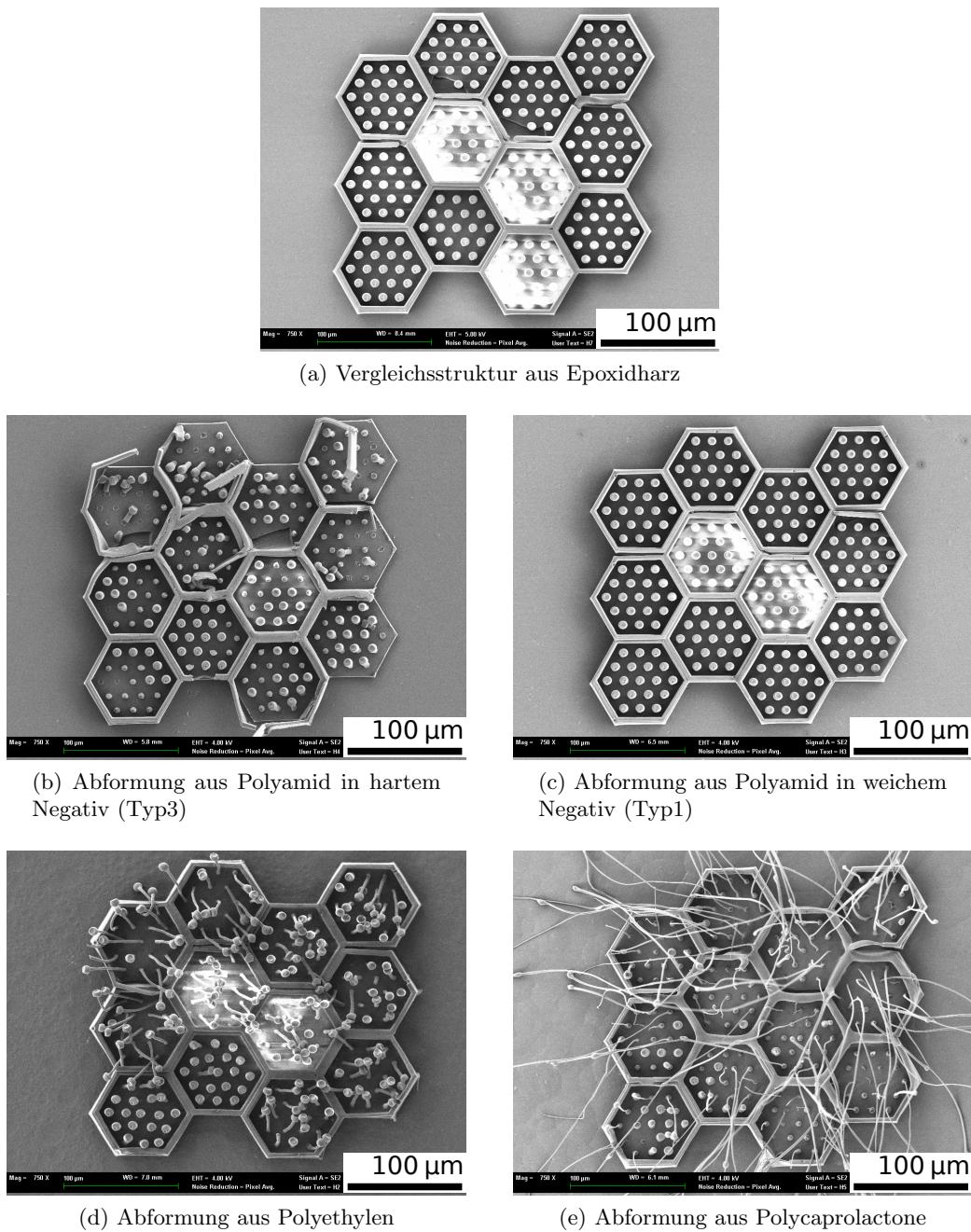
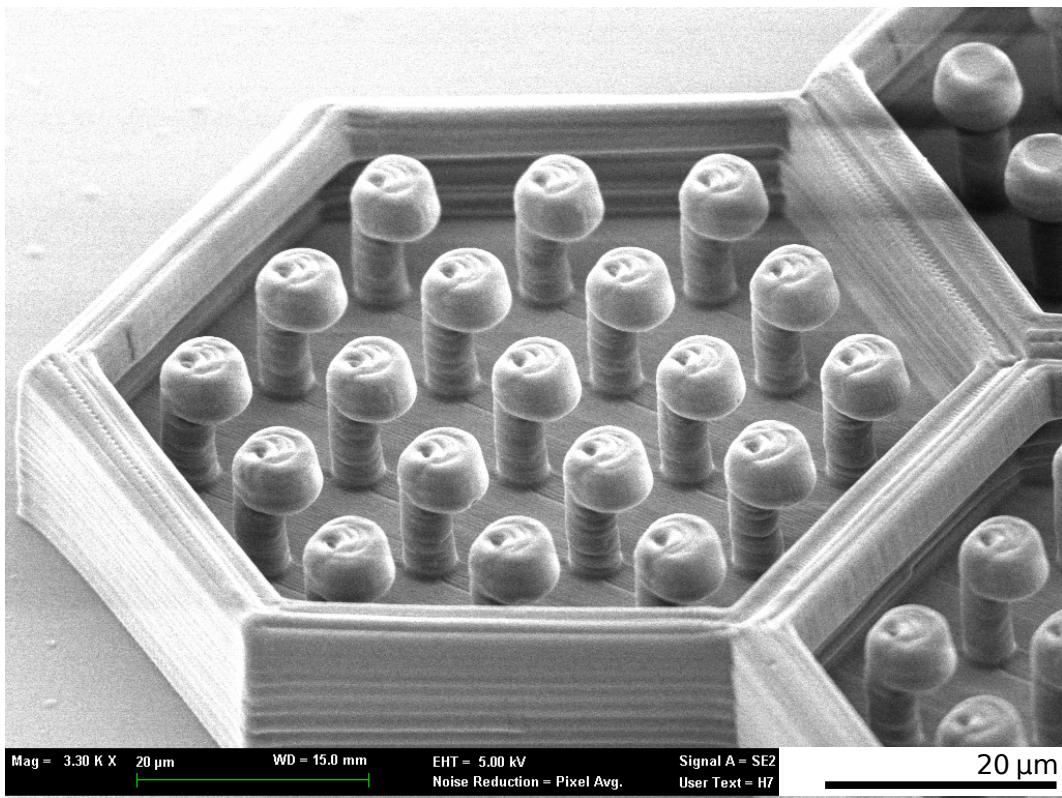
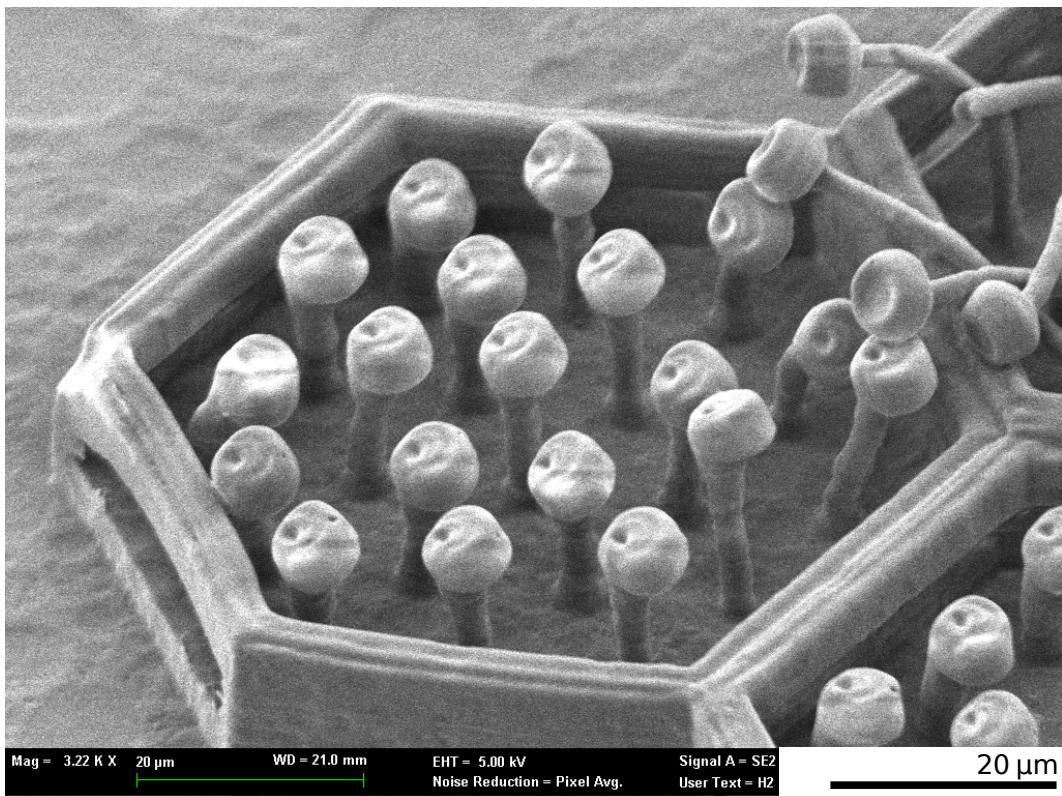


Abbildung 3.14: Replikation von überhängenden Säulenstrukturen. (b) Bei der Abformung mit der Form aus Silikon Typ3 brachen die meisten der Säulen und einige Wände ab. (c) Durch die Wahl eines weicheren Silikons für die Gussform konnte bei der Abformung aus Polyamid ein fehlerfreies Ergebnis erzielt werden. Bei den weicheren Thermoplasten Polyethylen (PE) und Polycaprolactone (PCL) dehnte sich ein Großteil der Säulen beim Entformen. (d) Bei PE waren zwei der Zellen größtenteils intakt (links unten). In diesen Zellen saß die Kugel aufgrund eines Schreibfehlers beim 3D-Druck nicht mittig auf den Säulen. Dadurch verschwand der Überhang auf einer Seite und die Säulen ließen sich leichter entformen. (e) Bei PCL dehnten sich die Säulen auf ein Vielfaches der ursprünglichen Höhe und lagen ungeordnet über der Struktur. Bei geschickter Kombination aus weichen Negativen und hartem Positiv gelang die Replikation komplexer Strukturen mit Überhängen.



(a) Detailaufnahme der Referenzstruktur aus Epoxidharz



(b) Detailaufnahme des Replikats aus Polyethylen

Abbildung 3.15: Detailaufnahmen der Replikate einer überhängenden Struktur. Abbildung (a) zeigt die Referenzprobe, die durch Abformung der 3D-gedruckten Masterstruktur aus Epoxidharz repliziert wurde. Bei den Strukturen im Kompartiment in der Bildmitte saßen die Kugeln nicht zentrisch auf den Säulen, was das Entformen begünstigte. Am rechten oberen Bildrand sind Säulen zu sehen, deren Kugeln mittig sitzen und die in allen Richtungen einen Überhang aufweisen. (b) Die Replikation der Struktur durch Polyethylen gelang bei den Säulen in der Bildmitte ohne große Defekte. Die Säulen waren leicht elongiert und verbogen. Im rechten oberen Bereich sind die Säulen mit mittig aufgesetzten Kugeln zu sehen. Diese waren auf etwa das 3-fache der ursprünglichen Säulenhöhe gestreckt.

Kleinste replizierbare Strukturgrößen

Um größeren Wassertiefen von bis zu 20 m standzuhalten, müssen die Strukturgrößen in Zukunft weiter schrumpfen. Die Abformgenauigkeit für das Silikon Typ3, dem Material für die Negativherstellung, wurde vom Hersteller mit 2 µm angegeben [81]. Um zu untersuchen, ob die tatsächliche Abformtreue auch bei Strukturdetails von weniger als 1 µm gegeben ist, wurde eine Probe mit zufällig angeordneten Strukturen im einstelligen Mikrometer und Sub-Mikrometerbereich abgeformt.

Die Masterstruktur war ein Polymer-Blend Film [69, 70], bei dem die Komponente mit dem größeren Menganteil herausgelöst wurde⁴. Das Ergebnis waren statistisch verteilte Polystyrol-Inseln mit einer Höhe von bis zu 700 nm. Von diesem Master wurde zunächst ein Replikat aus Epoxidharz gefertigt⁵. Von dieser Epoxidharzstruktur wurde nun das Negativ für die Thermoreplikation aus Silikon Typ3 hergestellt. Wie zuvor wurde das Negativ mit Polyamidgranulat bedeckt und auf der Vakuumzelle erhitzt. Die Heizplatte unter der Vakuumzelle war auf 170°C eingestellt. Nach 5 min wurde das Negativ samt Polyamid von der Vakuumzelle entfernt.

Die Topographie der Strukturen wurde mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. In Abbildung 3.16 sind Aufnahmen der Originalstruktur aus Epoxidharz und des Replikats aus Polyamid zu sehen. Es konnten alle Inseln der Epoxidharzstruktur auch im Polyamid repliziert werden. Die beiden Profile zeigen, dass sogar Erhebungen mit weniger als 50 nm Höhe im Polyamid repliziert werden konnten. Da es sich bei den hier untersuchten Strukturen um flache Inseln mit einem Aspektverhältnis < 1 handelte, kann noch keine definitive Aussage über die Replizierbarkeit von echten Säulenstrukturen in dieser Größenordnung getroffen werden. Dieses erste Experiment zeigt jedoch, dass die Abformgenauigkeit des verwendeten Silikons bis hinunter in den zweistelligen Nanometerbereich gegeben war.

⁴Zur Herstellung des Polymer-Blend-Film wurde eine eine Polymerlösung von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat(PMMA) auf einen Silizium-Wafer per Spincoating aufgebracht. Die Verwendete Lösung mit einer Konzentration von 25 mg/ml enthielt PS ($M_W = 98.000$) und PMMA ($M_W = 22.000$) im Massenverhältnis 3 : 7. Aufgesponnen wurde die Lösung bei 1500 U/min. Das PMMA wurde anschließend in einem Essigsäurebad entfernt.

⁵Vor der Abformung mit Silikon Typ1 wurde die Probe über Nacht mit dem Silan FDTs beschichtet (siehe Abs. 3.4), um ein Anhaften des Silikons an den freigelegten Stellen des Si-Wafers zu unterbinden.

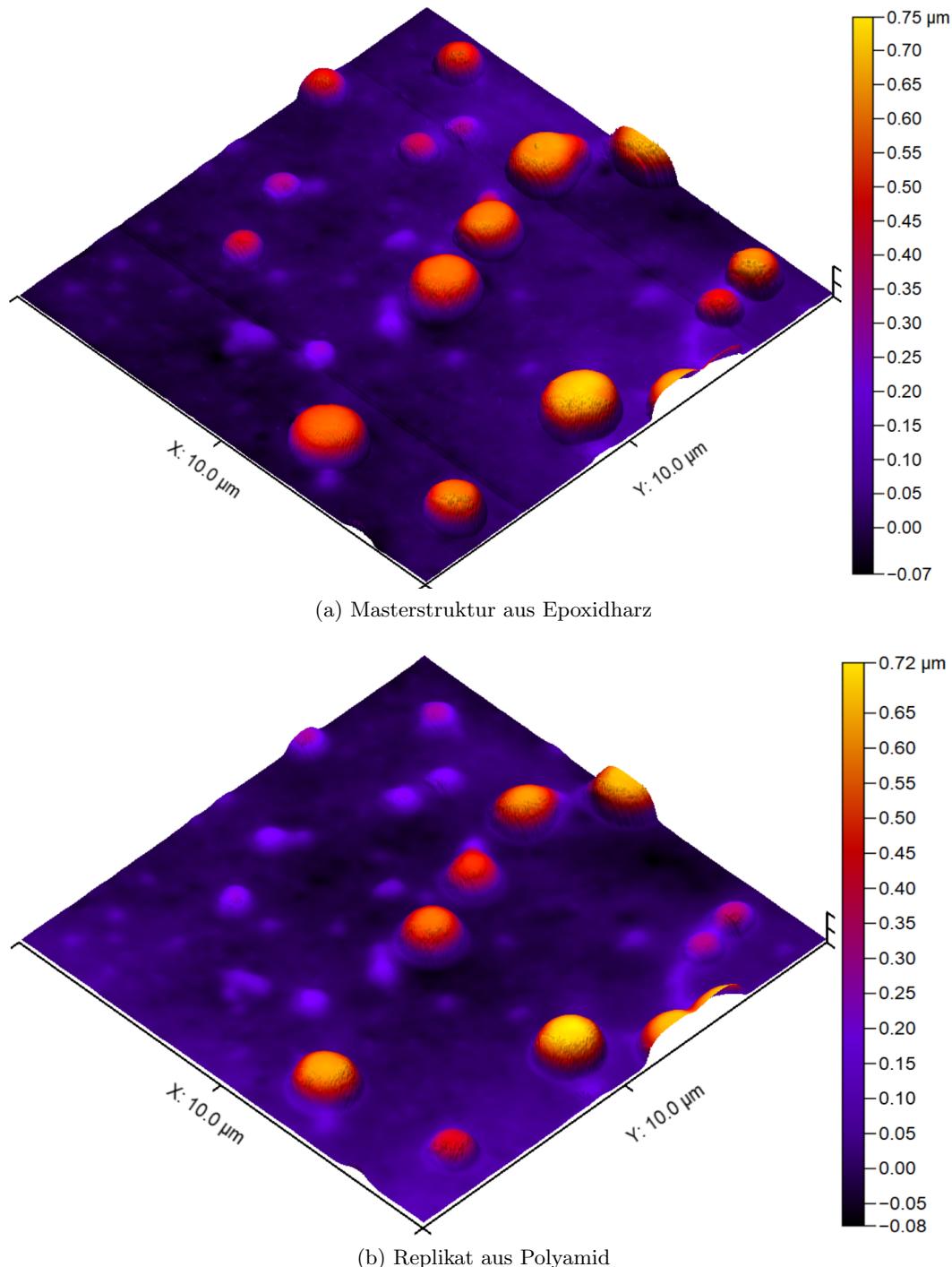


Abbildung 3.16: Thermoreplikation im Submikrometerbereich. In (a) ist der Master zu sehen, der über Abformung aus einer Polymer-Blend Struktur hergestellt wurde. (b) zeigt das Replikat der Masterstruktur in Polyamid (Albolit PA 401). Das Negativ war aus den Silikon Typ3 hergestellt worden. Die Inselstrukturen des Replikats laufen spitzer zu als die des Originals. Ebenso lässt sich erkennen, dass die Höhe der Inseln im Replikat leicht abgenommen hat. Die Abnahme schien bei kleineren Inseln stärker zu sein als bei größeren.

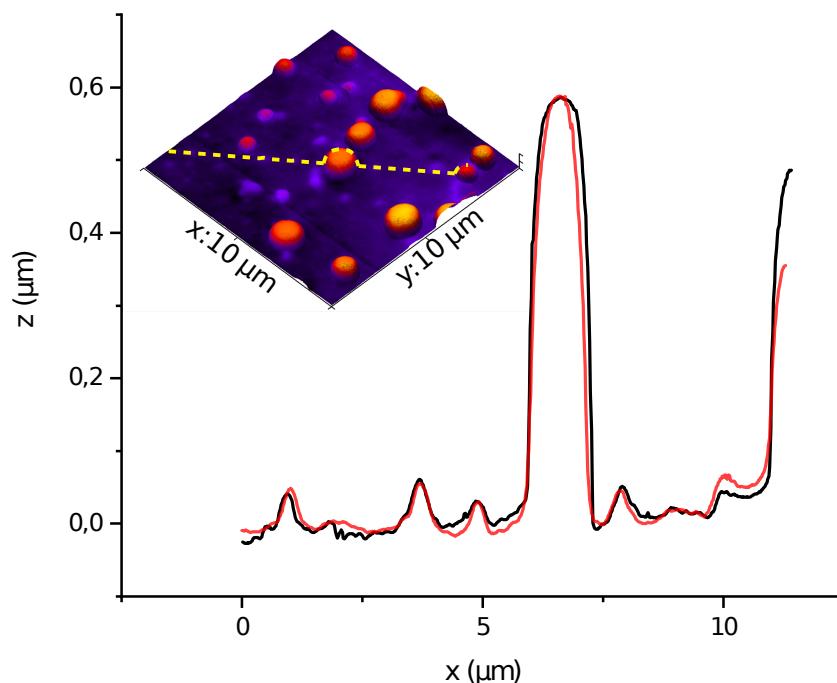


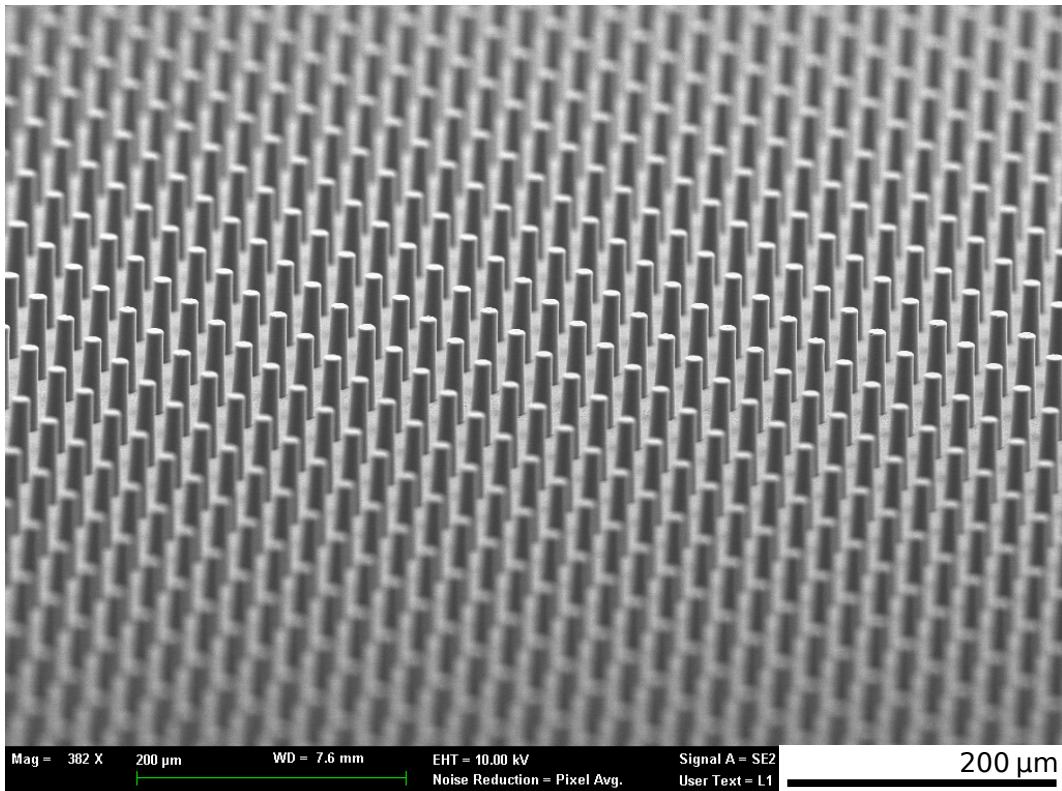
Abbildung 3.17: Vergleich der Topographie von Master und Replikat. Es wurde durch beide Bilder in Abbildung 3.16 ein Querschnitt gelegt und anschließend übereinander gelegt. Dabei wurden die Position und Neigung der Probe im Bild korrigiert, so dass die Kurven möglichst genau übereinstimmten. Die Graphen zeigen, dass topographische Details weit niedriger als 100 nm noch abgeformt werden konnten.

4. Realisierte Probengeometrien

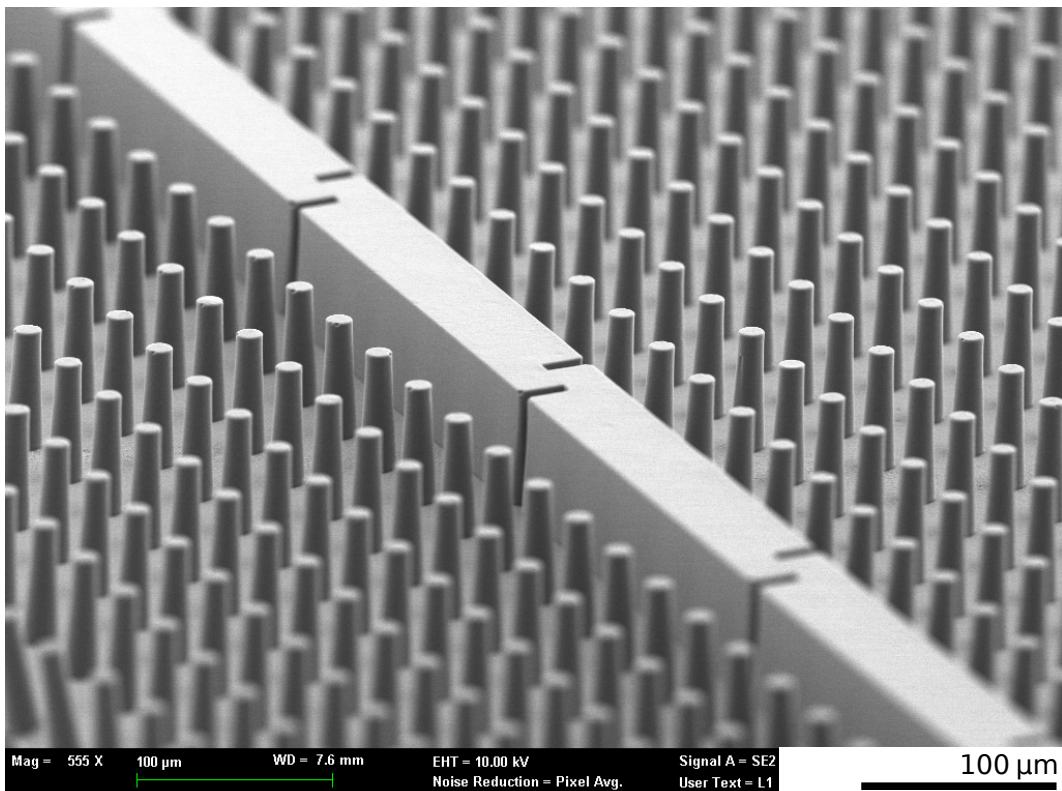
Um die Eignung des vorgestellten Prozesses zur Herstellung von lufthaltenden Strukturen zu untersuchen, wurden Proben für verschiedene Experimente angefertigt. Neben der Langzeitlufthaltung wurde auch die Reibungsreduktion untersucht. In diesem Kapitel werden die 4 realisierten Probengeometrien L1, L2, L3 und L4 vorgestellt. Zudem werden die allgemeinen Eigenschaften aller hergestellten Strukturen beleuchtet, die durch den Herstellungsprozess bedingt waren.

4.1 Hergestellte Probenstrukturen

In Tabelle 4.3b werden die tatsächlichen Maße der replizierten Epoxidharzproben, sowie die daraus berechneten stabilen Tiefen aufgelistet. Abbildung 4.3a zeigt den maximalen Krümmungsdruck bei einem Kontaktwinkel von 121° , was dem rücklaufenden Kontaktwinkel mit Teflon beschichteter Epoxidharzstrukturen entspricht. Die Farbskala wurde identisch zum Schaubild 2.8 mit $\Theta_{WCA} = 180^\circ$ gewählt, um den Abfall der Druckwerte auf das 0,52-fache durch den verringerten Kontaktwinkel zu verdeutlichen. Die vier Proben wurden entsprechend ihrer vermessenen Geometrien im Schaubild als rote Punkte eingezeichnet. Die orangen Punkte entsprechen den zugehörigen Sollwerten der Strukturen im Layout.



(a) Säulenfeld der Probe L1 aus Epoxidharz



(b) Wandstruktur der Probe L1 aus Epoxidharz

Abbildung 4.1: Übersicht über Proben L1. (a) zeigt eine großflächige REM-Aufnahmen eines Säulenfelds von der Probe L1 aus Epoxidharz. Die Säulen hatten an ihrer Spitze einen Durchmesser von $\varnothing = 13,5 \mu\text{m}$ bei einem Säulenabstand (Mitte zu Mitte) von $p = 50 \mu\text{m}$. Die Höhe der Säulen betrug $h = 56 \mu\text{m}$. In Abbildung (b) ist die Wand zu sehen, die die Probenfläche in einzelne Kompartimente unterteilt. Diese hatte eine Breite von $p = 50 \mu\text{m}$ und war mit kleinen Einbuchtungen versehen, die dafür sorgten, dass auftretende Spannungen im Material kompensiert wurden.

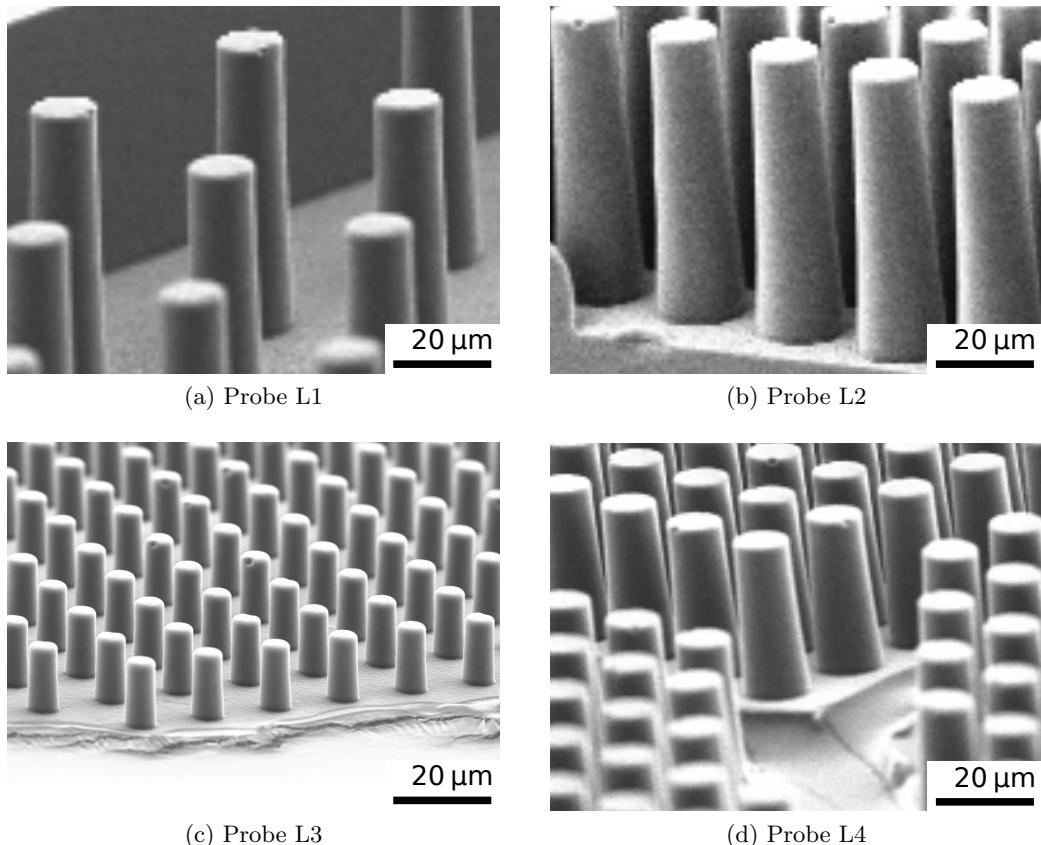
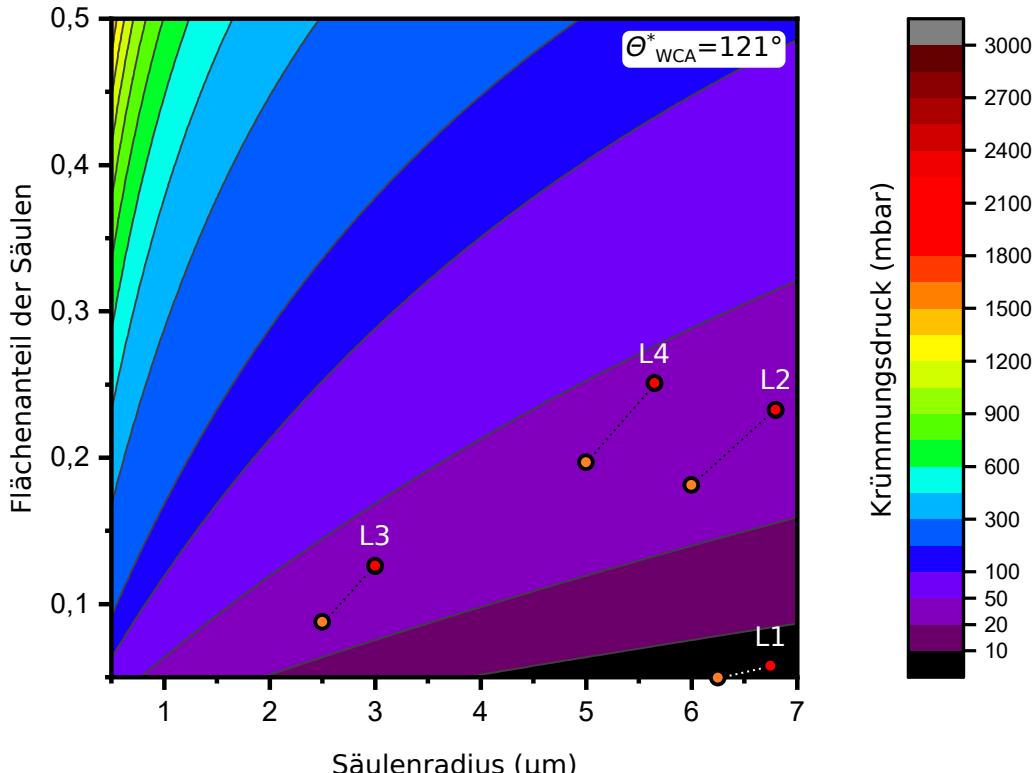


Abbildung 4.2: Vergleich der realisierten Probenstrukturen. Die REM-Aufnahmen zeigen die vier hergestellten Probenstrukturen aus Epoxidharz. Die Bilder haben alle die selbe Vergrößerung, um den Unterschied zwischen den Probengeometrien hervorzuheben. Die Aufnahmen wurden unter einem Neigungswinkel von 70° aufgezeichnet. Die Proben wurden für die Untersuchung im REM zerbrochen, weshalb in (d) ein Versatz zwischen verschiedenen Bruchstücken zu sehen ist.



(a) Druckstabilität der Luft-Wasser-Grenzfläche. Der Kontaktwinkel Θ_{WCA}^* ist der, um die Konizität der Säulen korrigierte, fortschreitende Kontaktwinkel des mit Teflon beschichteten Epoxidharzes. Vermessene Epoxidharzproben (rot) und ursprüngliche Probendesigns (orange).

	Durchmesser (μm)	Pitch (μm)	Strukturhöhe (μm)	Krümmungsdruck (mbar)
L1	$13,5 \pm 0,3$	50	56	7 ± 0
L2	$13,6 \pm 0,4$	25	55	33 ± 2
L3	$6,0 \pm 0,4$	15	12	36 ± 3
L4	$11,3 \pm 0,4$	20	29	44 ± 3

(b) Strukturmaße der realisierten Proben aus Epoxidharz

Abbildung 4.3: Realisierte lufthaltende Proben aus Epoxidharz. Beim Abstand der Säulen untereinander wurde keine Abweichung zu den Werten des zugrundeliegenden Layouts festgestellt. Diese Werte wurden als fehlerfrei angenommen. Die Säulendurchmesser wurden jeweils an 10 Säulen einer Probe bestimmt. Die Strukturhöhe wurde anhand von REM-Aufnahmen der Proben bestimmt. Bei der Berechnung des maximal erreichbaren Krümmungsdrucks wurden sowohl der Fehler der Radien wie auch die Konizität der Säulen berücksichtigt.

Tabelle 4.1: Abweichungen zwischen den Maßen der Masterstrukturen und den zugrundeliegenden Probenlayouts. Die Abweichung war als absoluter Wert auch bei verschiedenen Säulendurchmessern konstant.

Säulendurchmesser in μm			
	Sollwerte des Layouts	Messwerte der Masterstruktur	Abweichung
L1	12,5	$13,6 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,5$
L2	12,5	$13,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
L3	5	$6,1 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,4$
L4	10	$11,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$

Tabelle 4.2: Vergleich der replizierten Säulenstrukturen aus Epoxidharz mit den lithographisch erstellten Masterstrukturen. Die mittlere Abweichung ist mit $-0,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$ vernachlässigbar klein.

Säulendurchmesser in μm			
	Master	Replikat	Abweichung
L1	$13,6 \pm 0,5$	$13,5 \pm 0,3$	$-0,1 \pm 0,8$
L2	$13,6 \pm 0,3$	$13,6 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,7$
L3	$6,1 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 0,7$
L4	$11,5 \pm 0,3$	$11,3 \pm 0,4$	$-0,2 \pm 0,7$

4.2 Vergrößerte Durchmesser und Konizität der Säulen

4.2.1 Säulendurchmesser

Durch die laterale Ausdehnung des polymerisierenden Bereichs im Laserfokus, wichen die geschriebenen Säulen leicht von den vorgegebenen Maßen ab. Tabelle 4.1 zeigt die Messwerte der Säulendurchmesser der Proben L1 bis L4. Die Messung erfolgt am Lichtmikroskop (Leica DMRE). Die Strukturen wurden von oben mikroskopiert und die Säulendeckel wurden scharf gestellt. Die Säulen wurden anschließend mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ vermessen. Ein systematischer Fehler mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,3 \mu\text{m}$ wurde angenommen. Dieser entstand durch das Anpassen einer Kreiskontur durch drei manuell bestimmte Punkte auf dem Säulenrand. Die im Folgenden angegebenen Fehler setzten sich aus systematischen und statistischen Fehler zusammen. Es wurden sowohl die Masterstrukturen vermessen wie auch Replikate aus Epoxidharz. Die mittlere Abweichung der Säulendurchmesser der lithographischen Strukturen von den Vorlagen betrug $1,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Diese konstante Abweichung der gemessenen Säulendurchmesser von den Sollwerten deckt sich mit der vermuteten Ursache im Fokussdurchmesser.

Für den Abstand der Säulen untereinander (Mitte zu Mitte) konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Abweichung zu den vorgegebenen Werten festgestellt werden. Die Messwerte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Das weist ebenso auf eine optische Ursache der abweichenden Säulendurchmesser hin und nicht auf eine Abweichung in der Adressierung der Scankoordinaten bei der Lithographie. Abbildung 4.4 zeigt die Überlagerung einer Mikroskopaufnahme von Struktur L3 mit dem zugehörigen Layout und den Vergleich von Masterstruktur zu Replikat.

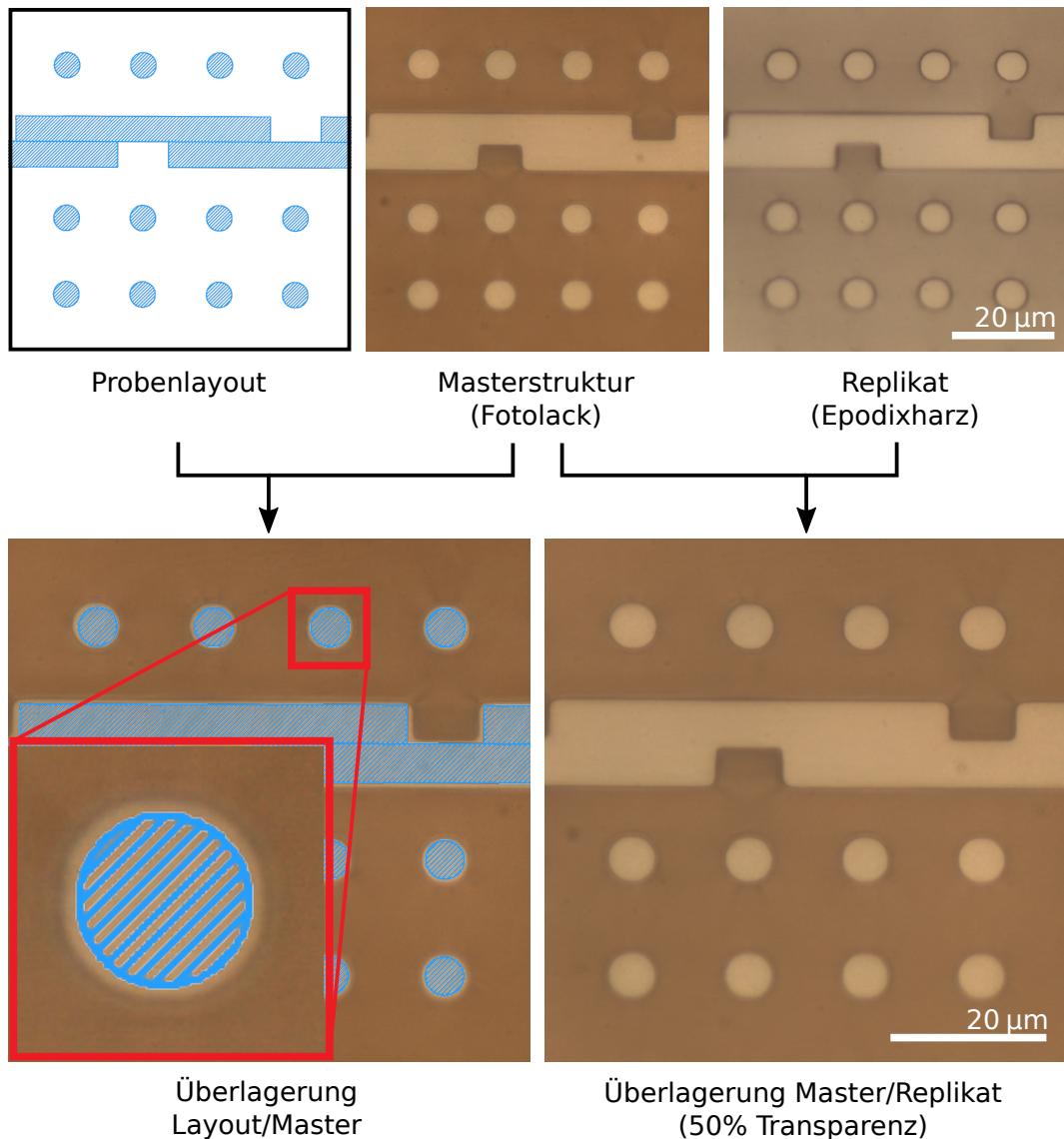


Abbildung 4.4: Die Abbildung zeigt das Layout der Probe L3, sowie je eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop von der lithographischen Masterstruktur und einem Replikat aus Epoxidharz. Die Säulendurchmesser der realen Struktur waren um einen konstanten Faktor größer als die elektronische Vorlage. Zwischen der Masterstruktur und dem Replikat lag der gemessene Unterschied der Durchmesser bei lediglich $-0,1 \pm 0,8 \mu\text{m}$.

4.2.2 Konizität der Säulen

Prozessbedingt erhält man bei der hier angewandten Laserlithographie keine Strukturen mit perfekt senkrechten Wänden. Das liegt daran, dass beim Belichten der Laserstrahl etwas oberhalb der Lackoberfläche fokussiert wird und der Strahl hinter der Fokalebene, also innerhalb des Lacks, aufweitet. Die Höhe der Fokusebene über der Lackoberfläche betrug das 0,2-fache der Lackdicke. Dieser Wert war der standardmäßig verwendete Wert, von dem in dieser Arbeit nicht abgewichen wurde.

Das Ergebnis sind Strukturen, die sich nach oben hin leicht verjüngen. Die Säulen haben die Form von Kegelstümpfen. Der Öffnungswinkel der Säulen wurde anhand der Proben L1 bis L4 an jeweils 10 Säulen bestimmt. Dazu wurden abgebrochene und umgefallene Säulen, wie in Abbildung 4.6 zu sehen, vermessen. Der mittlere Öffnungswinkel der vermessenen Säulen betrug $5,1 \pm 1,2^\circ$. Die schrägen Wände hatten einen leichten Einfluss auf die maximale Stabilität einer Luftsicht, da die Schräge der Wände den effektiven Kontaktwinkel (zur einer theoretischen, senkrechten Wand) verringert. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

Sowohl die vergrößerten Säulendurchmesser als auch die schrägen Seitenwände der Säulen hatten einen Einfluss auf die Stabilität von Luftsichten. Die dickeren Säulen und der dadurch größere Flächenanteil des Festkörpers erhöhten nach Formel 2.11 die maximal stabile Tiefe im Vergleich zum vorgegebenen Design der Strukturen.

Die schrägen Wände der Säulen verringerten hingegen die stabile Tiefe. Das hier verwendete Stabilitätskriterium war das vorhandene Pinning am oberen Säulenrand. Darauf, dass bei konischen Säulen der Krümmungsdruck ansteigt, wenn Wasser in die Struktur eindringt, wird hier zunächst nicht eingegangen. Die Auswirkungen dieses Zusammenhangs werden in Kapitel 9 gezeigt.

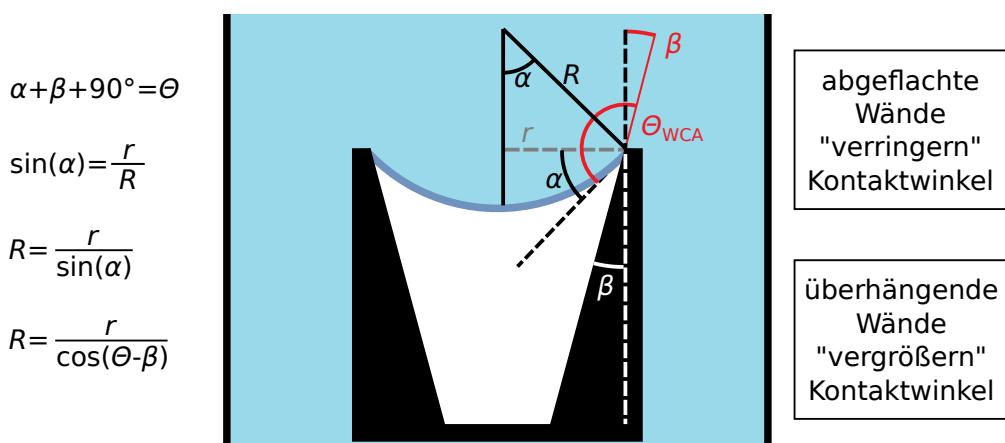


Abbildung 4.5: Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Grenzflächenkrümmung bei schrägen Wänden. Eine schräge Wand wie sie im Schaubild dargestellt ist, führt zu einer geringeren Grenzflächenkrümmung als bei senkrechten Wänden bei gleichem Kontaktwinkel. Die Berechnung erfolgt analog zum Fall mit senkrechten Wänden. Der effektive Kontaktwinkel ist hier der Materialkontaktwinkel, der um den halben Öffnungswinkel „verringert“ wird.

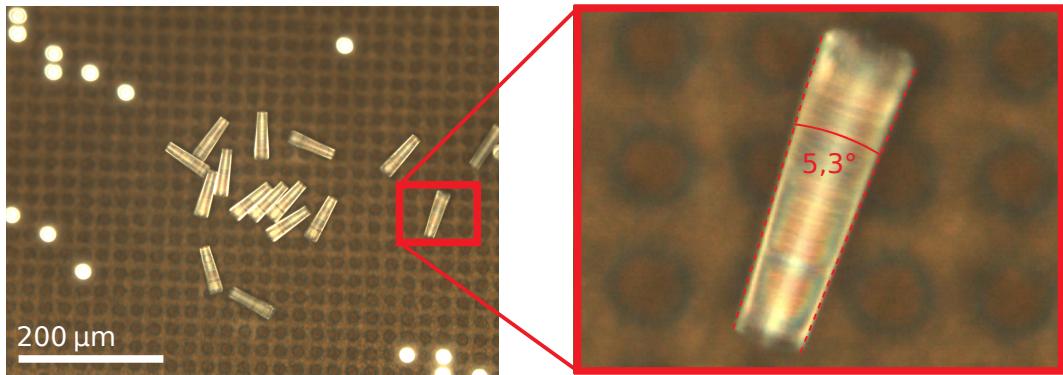


Abbildung 4.6: Mikroskopaufnahme der bereits abgeformten Masterstruktur L2. Einige der Säulen lagen bereits lose auf dem Wafer nach dem Entformen des Negativs aus Silikon. Andere wurden absichtlich mit einem Spatel abgelöst, um das Säulenprofil auswerten zu können. Das dickere Ende der Säulen war zuvor in Kontakt mit dem Wafer. Die ursprünglichen Positionen auf dem Wafer entsprechen den dunklen kreisförmigen Stellen.

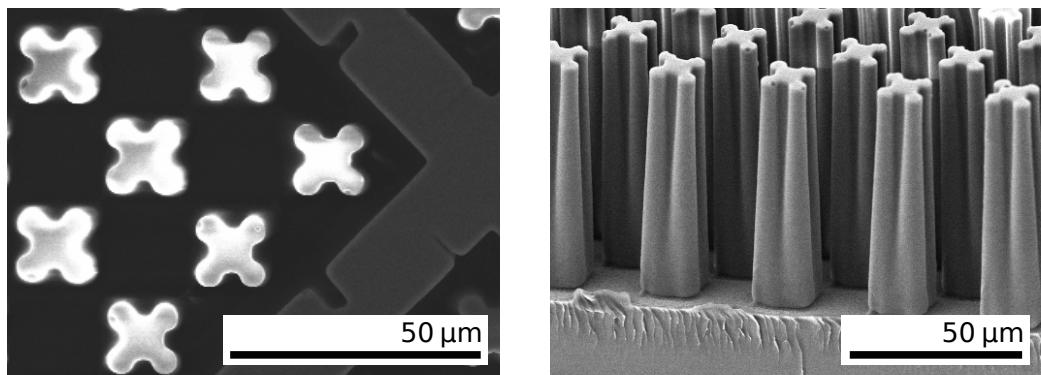
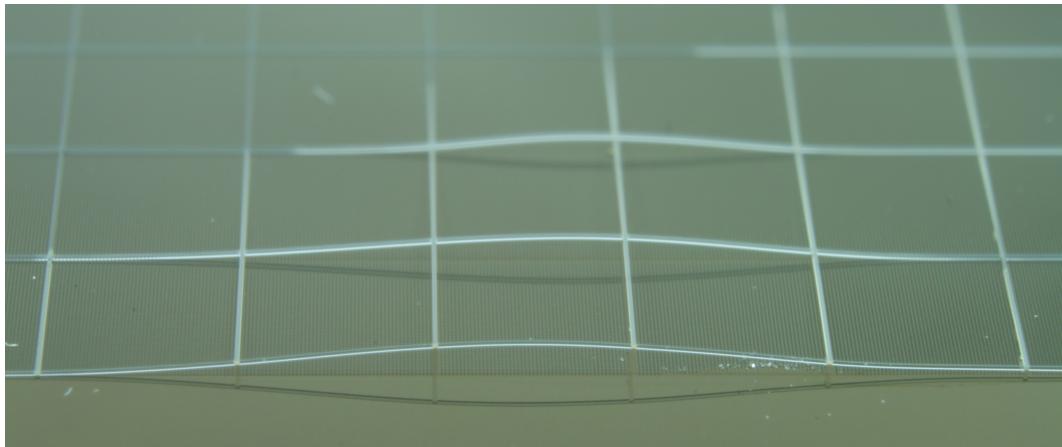


Abbildung 4.7: Geometrieveränderung durch Strahllaufweitung. Die Abbildungen zeigen REM-Aufnahmen von Säulen, die nach einer abgerundeten kreuzförmigen Vorlage geschrieben wurden. In der Draufsicht (a) ist die kreuzähnliche Säulenkontur am Ende der Säulen zu erkennen. (b) Durch das zunehmende Aufweiten des Strahls beim Eindringen in den Fotolack, verwischt die ursprüngliche Kontur. Am unteren Ende der Säulen entspricht die Kontur in etwa einem Quadrat mit abgerundeten Ecken. Während einfache Geometrien, wie die runden Säulen, nach unten hin lediglich aufweiten, verschwinden komplexere Details einer Säulenkontur mit zunehmender Tiefe.

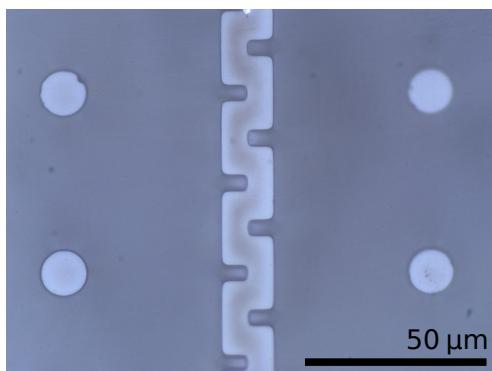
4.3 Wanddesign

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben hatten „Zick-Zack“-Strukturen als Wände. Dieses unterbrochene Wanddesign gab den Wänden die Möglichkeit, Spannungen im Photolack, die beim Entwickeln der Struktur auftraten, zu kompensieren. Lange, durchgängige Wände führten in ersten Schreibversuchen dazu, dass sich die Wände beim Entwickeln vom Wafer lösten und abhoben (Abb. 4.8a).

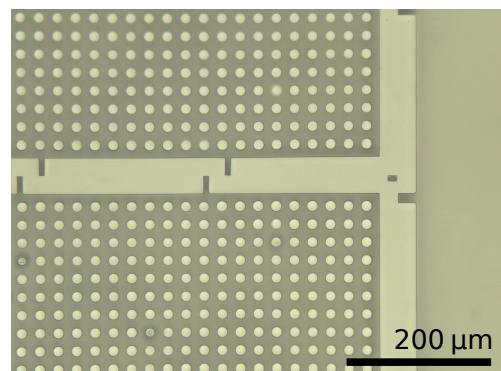
Dies konnte durch das „Zick-Zack“-Design erfolgreich behoben werden. Es wurden Wände mit Aussparungen in unterschiedlichen Abständen gefertigt. Bereits ein Abstand von $\approx 250 \mu\text{m}$ war klein genug, um das Ablösen zu verhindern. Kleinere Abstände, wie sie z.B. in 4.8b zu sehen sind, waren im Designprozess der Strukturlayouts begründet und nicht in einer erhöhten Stabilität der Wände. Eine weitere mögliche Variation, um ein Abheben beim Entwicklungsprozess zu verhindern, waren wellenförmige Wände. Bereits kleine Amplituden, bei denen die Wände nur marginal von einer geraden Linie abwichen, sorgten dafür, dass die Wände am Wafer haften blieben.



(a) Ablösen einer durchgängig geschriebenen Wand



(b) Beispiel einer unterbrochenen Wandstruktur



(c) Beispiel einer unterbrochenen Wandstruktur

Abbildung 4.8: Unterbrochene Wandformen zur Spannungsreduktion. (a) Die Wand einer der ersten Strukturierungsversuche löste sich beim Entwicklungsschritt vom Wafer. Die Wand war über mehrere Zentimeter ohne Unterbrechung geschrieben worden. (b), (c) Durch Einbuchtungen in den Wänden konnten auftretende Spannungen abgebaut werden und die Wände blieben am Substrat haften. Gezeigt werden zwei Wandformen mit unterschiedlicher Häufigkeit der Aussparungen. Die vermehrten Aussparungen hatten keinen Einfluss auf die Stabilität und wurden nur aus praktischen Gründen beim Design des Layouts gewählt.

5. Langzeitstabilität der Lufthaltung

Um die Eignung der Laserlithographie zur Herstellung lufthaltender Strukturen zu untersuchen, wurden vier verschiedene Proben angefertigt. In diesem Kapitel wird die Langzeitlufthaltung der Proben untersucht. Die Lufthaltung wurde über 23 Tage in Wassertiefen bis 13,5 cm beobachtet.

Für die Langzeitbeobachtung der Luftsichten wurde ein Aquarium verwendet, das mit deionisiertem Wasser gefüllt wurde. Das Wasser wurde mehr als eine Woche vor Start der eigentlichen Messung eingefüllt, damit sich ein Gleichgewicht der gelösten Gase im Wasser mit der Umgebung einstellen konnte. Das war notwendig, da das unter Druck stehende Wasser aus der Leitung zunächst viel Gas abgab, das sich dann als Blasen an den Wänden des Aquariums ablagerte.

Es wurden je zwei Proben der Strukturen L1 und L2 und je eine von L3 und L4 untersucht. Die verwendeten Proben waren quadratische Ausschnitte der entsprechenden Wafer mit einer Kantenlänge von je $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. So konnten die Proben näher aneinander platziert werden und es konnten mehrere Proben gleichzeitig von einer Kamera aufgezeichnet werden. In einem Abstand von 10 Minuten wurden automatisch Bilder aufgezeichnet.

Die Proben wurden in einem Winkel von 45° auf einem schwarzen Hintergrund in zwei Reihen angebracht. In der untere Reihe lag die Unterkante der Proben bei 13,5 cm Wassertiefe, die Oberkante bei 10 cm und die Mitte der Proben entsprechend bei 11,75 cm. In dieser Reihe befanden sich alle Strukturen L1 bis L4. Eine zweite Reihe schloss sich direkt oberhalb der unteren Reihe an, in der nochmal die Proben L1 und L2 bei einer mittleren Tiefe von 8,25 cm positioniert waren.

Abbildung 5.1 zeigt jeweils drei Aufnahmen der beiden Kameras. Die oberen Aufnahmen zeigen den Beginn der Messung und wurden direkt nach Einsetzen der Proben aufgezeichnet. Die weiteren Reihen zeigen die Proben zur Mitte des Messzeitraums und am Ende der Messung. An diesen Bildern lässt sich direkt der Unterschied von L1 und L3 im Vergleich zu L2 und L4 feststellen. Während L1 und L3 praktisch vollständig benetzt sind, halten die übrigen Strukturen noch auf dem Großteil ihrer Fläche Luft.

Für eine detaillierte Auswertung der Lufthaltung über diesen Zeitraum, wurden die Aufnahmen über einen Schwellwert von 40% in binäre Bilder umgewandelt. Anschließend wurde der mittlere Pixelwert der Probenfläche bestimmt. Die Daten sind im Schaubild 5.2 dargestellt. Zudem ist der Verlauf des Luftdrucks aufgetragen. Die Werte stammen von der Wetterstation 04177 des Deutschen Wetterdienstes in Rheinstetten [85].

Alle Proben bildeten zunächst Blasen auf den Zellen. Als Ursache wurde ein Ausgasen des Wassers aufgrund des fallenden Luftdrucks vermutet. Diese Blasen verminderten die Reflexion der Probenoberfläche, weshalb es zunächst zu einem fälschlich registrierten „Luftverlust“ in den Graphen kam (orange markiert). Mit dem Verschwinden der Blasen stieg die Reflektivität und die gemessene Intensität erholt sich wieder. Keine der Strukturen war über den gesamten Messzeitraum stabil. Die Geschwindigkeit des Verlusts entsprach der Reihenfolge der theoretischen stabilen Wassertiefen. Wenn der Verlauf des Luftdrucks mit dem Verlauf der Lufthaltung verglichen wird, lässt sich feststellen, dass eine Korrelation zwischen den Kurven besteht.

Mit steigendem atmosphärischem Luftdruck geht ein verstärkter Luftverlust der Proben einher, während bei fallendem Druck die Luftsicht tendenziell unverändert bleibt. Die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Luftdruck beträgt 42 mbar und ist damit weit größer als der hydrostatische Druck.

Bei Strukturen, deren maximale stabile Tiefe theoretisch im zweistelligen Bereich ist, kann der Luftdruck zu potentiell vorzeitigem Versagen der Lufthaltung führen. Eine entsprechende Toleranz muss beim Dimensionieren einer Struktur berücksichtigt werden.

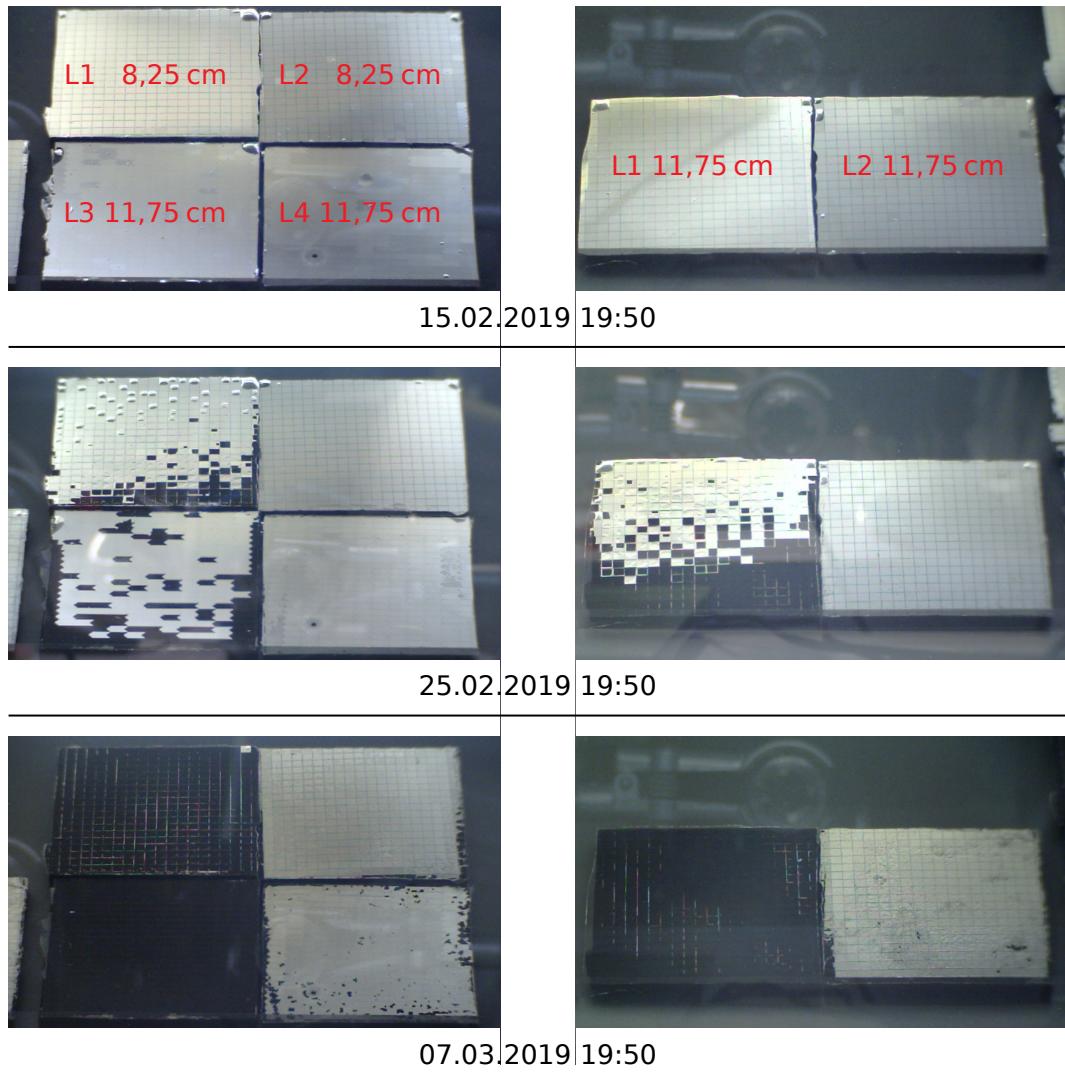


Abbildung 5.1: Langzeitbeobachtung der Lufthaltung. Die oberste Reihe zeigt die Proben zu Beginn der Messung. Die beiden weiteren Reihen zeigen den Zustand nach 10 Tagen und nach 20 Tagen. Während L2 und L4 noch nahezu vollständig mit Luft bedeckt waren, war die Luft bei L1 und L3 vollständig verschwunden. Dieses Ergebnis war zunächst überraschend, da nur L1 bei diesen Tiefen nicht stabil sein sollte. Die Struktur L1 verliert die Luft beginnend mit den tiefer liegenden Zellen.

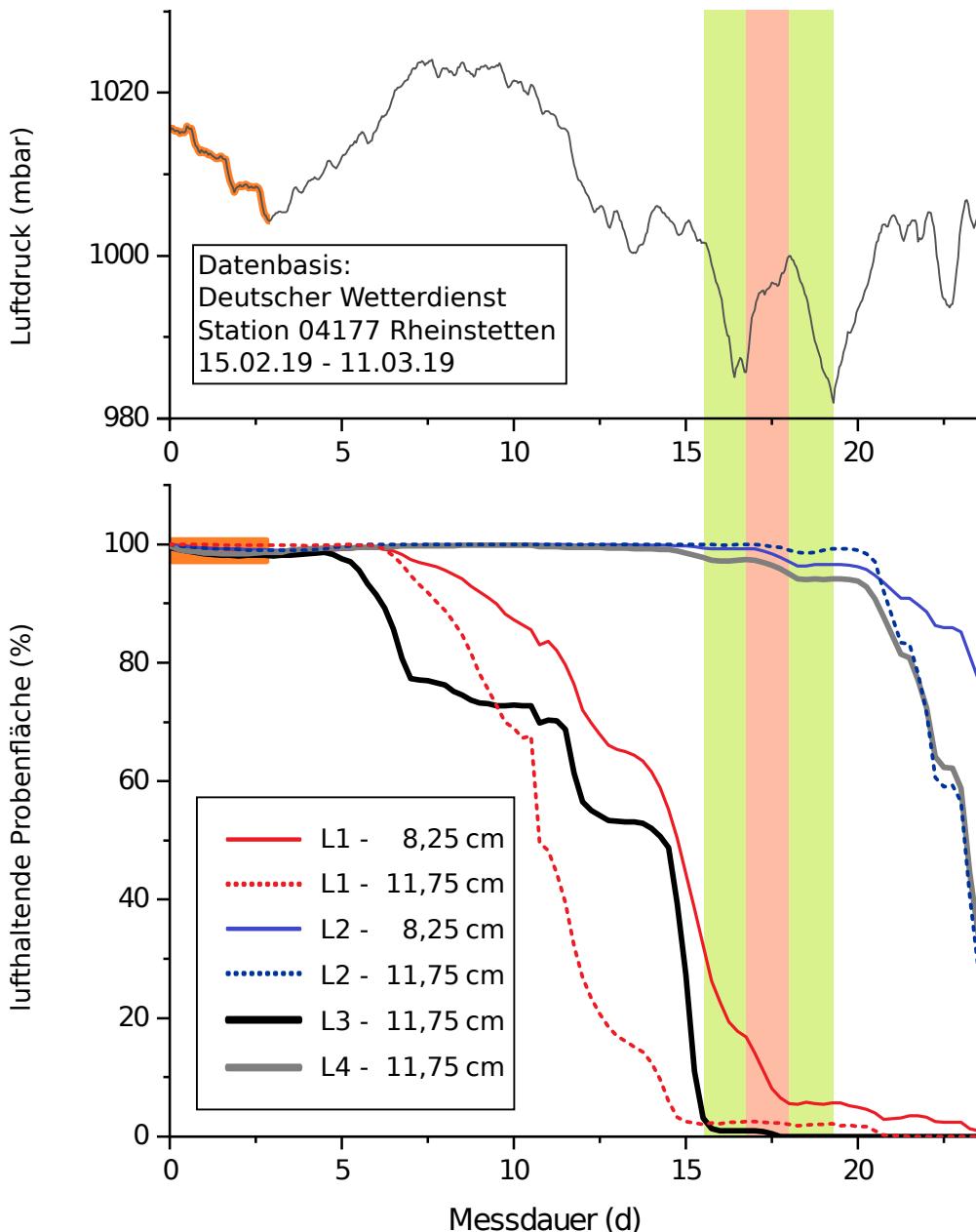


Abbildung 5.2: Auswertung der Langzeitlufthaltung. Die Graphen zeigen den Verlauf der Lufthaltung über 23,5 Tage. Die offensichtlichste Aufälligkeit ist der Luftverlust, der bei L3 bereits ab Tag 5 und bei den Proben L2 und L4 nach Tag 20 einsetzte. Diese Proben sollten ihrer Geometrie und Beschichtung nach bei diesen Wassertiefen stabil sein. Eine plausible Erklärung für die scheinbar verminderte Stabilität lässt sich jedoch finden, wenn der atmosphärische Luftdruck betrachtet wird. Dieser ist mit gleicher Zeitskala oberhalb der 6 Graphen der Lufthaltung aufgetragen. Direkt zu Beginn der Messung fällt der Luftdruck über drei Tage um circa 10 mbar ab (orange markiert). Bei den geringen Wassertiefen hat diese Luftdruckschwankung einen großen relativen Einfluss. In diesem Zeitraum bildeten sich Blasen auf den Zellen. Als Ursache wurde das Ausgasen des umgebenden Wassers vermutet. Über den gesamten Messbereich zeigte sich eine Tendenz, dass die Proben bei steigendem Luftdruck vermehrt Luft verloren, während bei lokalen Minima des Luftdrucks kein bzw. weniger Luftverlust stattfand. Die maximale Druckdifferenz während der Messung betrug 42 mbar. Zusammen mit dem hydrostatischen Druck wurde so bei allen Proben der kompensierbare Druck überstiegen. Im Schaubild sind drei Bereiche farblich unterlegt, bei denen eine Korrelation zwischen Luftdruck und Lufthaltung deutlich erkennbar ist. Zwar verloren alle getesteten Strukturen ihre Luft, jedoch entsprach die Reihenfolge und Stärke des Verlusts in etwa der Hierarchie der theoretischen Stabilität.

6. Bedeutung der Kompartimentierung einer Luftsicht bei lokalen Druckdifferenzen

Einer der wichtigsten und offensichtlichsten Gründe des Luftverlusts bei unter Wasser lufthaltenden Strukturen sind lokale Druckunterschiede. Diese können durch ein Verschieben der Luft innerhalb der Struktur zum Eindellen an einer Stelle höheren Drucks und gleichzeitiger Blasenbildung an einer Stelle mit niedrigerem Druck führen. Neben strömungsbedingten Druckschwankungen kann eine solche Beanspruchung auch durch den Auftrieb der Luft selbst auftreten. Dies ist der Fall, wenn die lufthaltenden Strukturen nicht waagrecht verbaut sind ($\sin(\alpha) \neq 0$) und dadurch ein unterschiedlicher lokaler hydrostatischer Druck herrscht:

$$\begin{aligned}\Delta p_{\text{hyd}} &= \Delta z \cdot \rho \cdot g \\ &= \sin(\alpha) \cdot \Delta x \cdot \rho \cdot g\end{aligned}$$

In solch einem Fall kann durch eine Begrenzung der kommunizierenden Probenfläche mittels Kompartimentierung die hydrostatische Druckdifferenz Δp_{hyd} minimiert werden. Der maximal auftretende Druckunterschied Δp_{hyd} tritt beim senkrechten Einbau der Probe auf und beträgt:

$$\begin{aligned}\Delta p_{\text{hyd}} &= \sin(90^\circ) \cdot \Delta x \cdot \rho \cdot g \\ &= \Delta x \cdot \rho \cdot g\end{aligned}$$

Im Rahmen der, während dieser Arbeit betreuten, Bachelorarbeit von Caroline Fengler [68] wurde das Be- und Entnetzungsverhalten von stereolithographisch hergestellten und anschließend replizierten Proben untersucht. Die für einige der Experimente verwendete Probenbeschichtung wies dabei interessante Eigenschaften in Bezug auf die Lufthaltung auf, die die Notwendigkeit einer Kompartimentierung veranschaulichen.

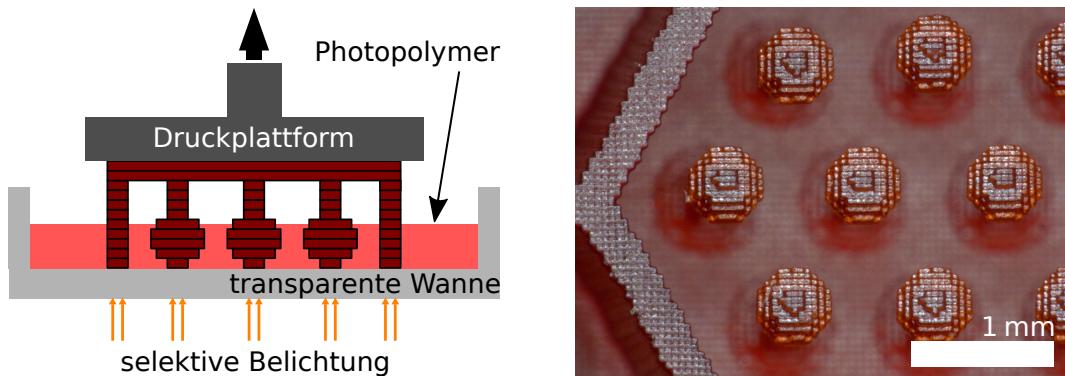


Abbildung 6.1: Probenherstellung durch Stereolithographie. Eine dünne Schicht flüssiges Fotopolymer wird selektiv belichtet und härtet aus. Die polymerisierten Teile haften an der Druckplattform bzw. den zuvor polymerisierten Teilen der Probe. Nachdem die Druckplattform um eine Schichtdicke angehoben wird und frisches Polymer zwischen Druckwanne und Struktur fließt, wird der Vorgang wiederholt. So können dreidimensionale Strukturen mit Überhängen hergestellt werden. An der Mikroskopaufnahme der Struktur lässt sich die Zusammensetzung aus kubischen Voxeln gut erkennen, die von der quadratischen Pixelanordnung des verwendeten Projektors kommt. Entnommen aus [71]

6.1 Probenstrukturierung durch Stereolithographie

Bei den hier verwendeten Proben handelte es sich um 3D-gedruckte Masterstrukturen, die nach dem in Kapitel 3 beschriebenen Prozess in Positivstrukturen aus Silikon umgewandelt wurden. Die Urformen wurden mittels Stereolithographie hergestellt. Dabei handelt es sich um ein weit verbreitetes additives Fertigungsverfahren, bei dem durch selektive Belichtung ein Fotopolymer nach und nach schichtweise ausgehärtet wird. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung des Prozesses und ein Strukturbispiel. Der selbstgebaute Lithograph verwendet einen handelsüblichen Projektor mit Mikrospiegelarray als Lichtquelle und polymerisierte kubische Voxel mit 50 µm Kantenlänge. Mit diesem Aufbau konnten echte dreidimensionale Strukturen gefertigt werden, wie die in diesem Kapitel gezeigten Kugeln auf Stielen.

Das hier verwendete Probendesign bestand aus 37 hexagonalen Kompartimenten, die selbst wiederum hexagonal angeordnet waren. In den Kompartimenten waren verschiedene Anzahlen von Pins angebracht. Dabei handelte es sich um Säulen mit 250 µm Durchmesser, auf denen eine Kugel mit 500 µm Durchmesser saß. Die Gesamthöhe der Pins betrug 1 mm.

Bei den hier gezeigten Messungen wurden zwei verschiedene Probenarten untersucht. Zum einen war das Struktur P1 mit einem einzelnen Pin pro Kompartiment und Struktur P7 mit 7 Pins in jedem Kompartiment. In Abbildung 6.2 sind CAD-Modelle der Proben und ihre Bemaßungen zu sehen. Für die Benetzungsuntersuchungen im Rahmen der erwähnten Bachelorarbeit wurden einige weitere Proben gefertigt, die sich neben der Anzahl der Säulen auch in der Form des Kompartimentbodens unterschieden. Zur Untersuchung des Einflusses der Kompartimentierung, werden hier jedoch nur die beiden Strukturen P1 und P7 herangezogen.

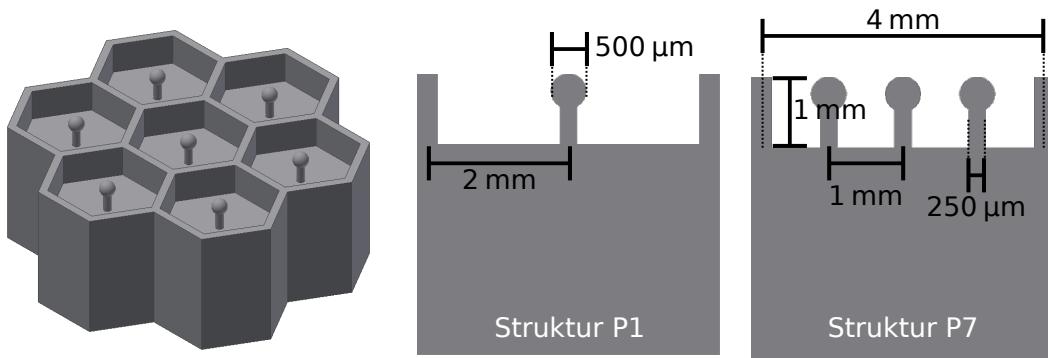


Abbildung 6.2: Design der Wabenproben für die Eintauchexperimente. Die Proben bestanden aus einer Anordnung von je 37 hexagonalen Einheitszellen. Es wurden Proben mit 1, 7 und ohne enthaltene Pins gefertigt. Der Säulenabstand zwischen den benachbarten Säulen bzw. zwischen Säulen und Wand bei Struktur P7 betrug 1 mm. Bei Probe P1 entsprach der Abstand zur Wand 2 mm. Die Pins waren 1 mm hoch und waren aus einem Stiel mit $d_{\text{Säule}} = 250 \mu\text{m}$, sowie einer Kugel mit $d_{\text{Kugel}} = 250 \mu\text{m}$ zusammengesetzt. Entnommen und bearbeitet aus [68]

6.2 Hydrophobe Probenbeschichtung mit Ruß

Um eine superhydrophobe Beschichtung zu erhalten, die eine zuverlässige Lufthaltung auch über viele Eintauchzyklen gewährleistet, wurde auf eine, auf der Arbeit von Deng *et al.* [86] basierende, Rußbeschichtung zurückgegriffen. Ruß entsteht bei unvollständigen Verbrennungsprozessen und besteht zum Großteil aus Kohlenstoff. Der Vorteil von Ruß gegenüber anderen Methoden, wie die in dieser Arbeit verwendete Beschichtung mit Teflon, bestand darin, dass die Rußschicht eine Struktur im Nanometermaßstab aufweist. Diese verzweigte Struktur mit minimierter Kontaktfläche zum Wasser sorgt für die hydrophoben Eigenschaften der Beschichtung. Generell gilt, dass die Benetzungeigenschaften von Kohlenstoff stark von der atomaren Struktur abhängen. Diese reichen von hydrophiler Kohle [87] über leicht hydrophobe Eigenschaften bei Graphit und Graphen [88] bis hin zu superhydrophoben Kohlenstoffnanoröhrchen [89]. Die Hydrophobizität der verwendeten Rußbeschichtung beruht dementsprechend hauptsächlich auf der eingeschlossenen Luft in der Mikrostruktur des Rußes, durch die sich das Wasser im Cassie-Baxter-Zustand befindet. In Abbildung 6.4 sind Aufnahmen der porösen Rußstruktur mit einem Rasterelektronenmikroskop zu sehen.

Der Beschichtungsvorgang wurde über offener Flamme mit Hilfe einer handelsüblichen Kerze durchgeführt. Diese Art der Beschichtung wurde bereits zahlreich publiziert [86, 90, 91], sowie auch bereits zuvor in der Arbeitsgruppe genutzt [92]. Da nur kleine Flächen zu beschichten waren, wurde diese Methode als günstigste und schnellste Möglichkeit gewählt. Um die Rußentwicklung zu verstärken, wurde in die Flamme ein Drahtgitter eingebracht. Das Gitter bestand aus rautenförmigem Gewebe mit einer Drahtstärke von 0.8 mm, sowie 2, 2 mm und 3, 9 mm Diagonalen. Eine alternative Methode, um die Rußentwicklung zu verstärken, ist das direkte Einbringen der zu beschichtenden Probe in die Flamme [91]. Da die verwendeten Silikone sich als nicht hitzebeständig genug für den direkten Flammenkontakt erwiesen, konnte dieser Ansatz nicht verfolgt werden.

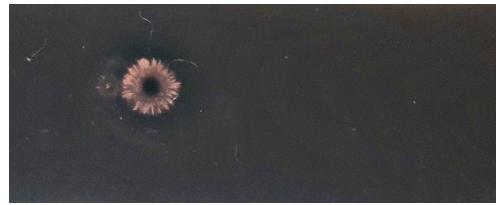


Abbildung 6.3: Beschädigung der Rußbeschichtung durch einen herabgefallenen Wassertropfen. Die Beschichtung war mechanisch leicht zerstörbar. Entnommen aus [68]

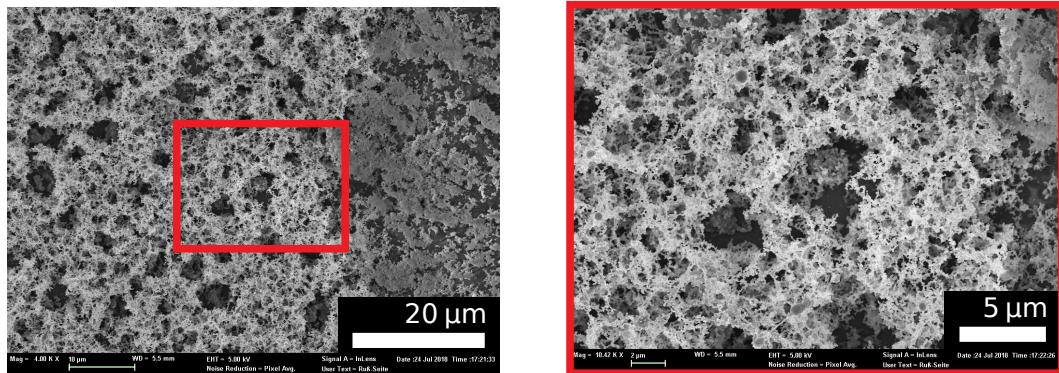


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Rußbeschichtung einer glatten Silikonprobe. Der Ruß bildete eine Struktur mit sehr hohem Luftanteil. Die starke Porosität sorgte durch den geringen Wasserkontakt mit der Oberfläche für den extrem hohen Kontaktwinkel von 156° , da das Wasser auf dem Ruß einen Micro-Cassie-Baxter Zustand einnahm. Auf der rechten Seite der Übersicht ist eine Kompression der porösen Struktur zu sehen, die durch mechanischen Kontakt entstand. Der Zoom-In zeigt den Aufbau aus kleinen Rußpartikeln. Entnommen aus [68]

Die Probe wurde nun über der rußenden Kerze hin und herbewegt, bis eine homogene, matt schwarze Beschichtung vorlag. Zwischendurch wurde die Probe in regelmäßigen Abständen mit Hilfe von schwach eingestellter Druckluft von losen Partikeln befreit. Dieser Prozess wurde bis zu fünf mal durchgeführt, bis eine durchgängige und homogene Beschichtung bestand. Da die Beschichtung mechanisch sehr anfällig war, musste darauf geachtet werden, die beschichtete Struktur nicht zu berühren. Das galt nicht nur für direkten Kontakt, sondern ebenfalls für das Reinigen mit einem zu starken Luftstrahl oder beim Aufprall von Wassertropfen 6.3.

Verbesserung der Rußbeschichtung mittels Silanisierung

Um die Beschichtung mit Ruß stabiler zu machen und gleichzeitig noch die Hydrophobizität zu steigern, wurde im Anschluss an das Berußen ein weiterer Beschichtungsschritt durchgeführt. Der zweite Schritt war eine Silanisierung mit Perfluorodecyltrichlorosilan (FDTs) in der Gasphase. Dieser Schritt wurde wie das Beschriften der Negative für die Silikonabformungen (Abschnitt 3.4) durchgeführt. Die Proben mit Ruß wurden zunächst im Sauerstoffplasma oxidiert¹, bevor sie in einem Exsikkator mit FDTs beschichtet wurden. Von diesen fixierten Rußproben schienen sich weniger Rußpartikel im Wasser zu lösen. Zudem war der Kontaktwinkel mit $\Theta_{\text{Ruß+FDTs}} = 164^\circ$ höher als der der einfachen Rußbeschichtung mit $\Theta_{\text{Ruß}} = 156^\circ$.

¹Die verwendete Niederdruck-Plasmaanlage war das Modell Femto von diener electronic. Die Proben wurden für 2 min bei 100 W, 3 sccm und 0,3 mbar Betriebsdruck behandelt.

6.3 Langzeitmessung von Ein- und Austauchzyklen

Das Verhalten bei mehrmaligem Ein- und Austauchen wurde über 100 Stunden und 1500 Zyklen anhand der Probe P7 untersucht. Dazu wurde die beschichtete Probe mit Hilfe einer langsam rotierenden Scheibe in ein Wasserbecken ein- und ausgetaucht.

Das Rad, auf dem die Proben in einem Abstand von 8,2 cm vom Mittelpunkt angebracht waren, wurde durch einen Schrittmotor bewegt. Die Ansteuerung erfolgte über einen Microcontroller (Arduino Mega 2560). Es konnten 6 Proben gleichzeitig auf dem Rad angebracht werden. Mit zwei Kameras, die durch den Microcontroller ausgelöst wurden, sind Bilder der Proben aufgezeichnet worden. Dabei war eine Kamera auf den höchsten Punkt der Kreisbahn der Proben - außerhalb des Wassers - gerichtet. Die zweite Kamera zeichnete die Proben am tiefsten Punkt bei etwa 5 cm Wassertiefe auf. Vor den Aufnahmen wurde das Rad jeweils für 5 s angehalten, damit sich das Wasser beruhigen konnte und möglichst scharfe Bilder entstanden. Ein kompletter Zyklus dauerte 4 Minuten, wovon die Probe sich 1,5 Minuten unter Wasser befand.

In Abbildung 6.5 sieht man die Probe einmal nach dem Auftauchen sowie auch lufthalrend unter Wasser. Die Lufthaltung ist auch nach 1500 Eintauchzyklen noch vollständig auf der gesamten Probenfläche vorhanden. Entsprechend ist bei der ausgetauchten Probe auch kein zurückgebliebenes Wasser in den Kompartimenten zu erkennen. Die Probe überstand also unbeschadet ein vielfaches Be- und Entnetzen, ohne sichtbaren Schaden zu nehmen. Dies ist für eine Anwendung in dynamischen Einsatzgebieten, bei denen sich die Eintauchtiefe des beschichteten Objekts regelmäßig ändert, von großer Bedeutung. Zu diesen Einflüssen gehört zum Beispiel der Einfluss von Wellengang oder eine Änderung des Tiefgangs durch Laden und Entladen eines Schiffs.

Eine interessante Beobachtung war, dass die unteren Zellen ein minimal geringeres Luftvolumen aufwiesen, wohingegen die obersten Kompartimente bis zum Rand gefüllt waren. Der nur marginal größere Wasserdruk von $\Delta z \leq 3$ mbar reichte nicht aus, um das sichtlich tiefere Eindellen der unteren Grenzflächen zu erklären. Die Ursache wurde in der Beschichtung der Proben selbst vermutet. Da es sich bei der Rußschicht um eine poröse, mit Luft gefüllte Struktur handelt, wird vermutet, dass diese Schicht eine Verbindung zwischen den Luftpolumina der einzelnen Kompartimente herstellt. Dadurch könnte sich die Luft zwischen den Zellen verschieben und die Kompartimentierung wäre faktisch aufgehoben. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde im folgenden Abschnitt die Beschichtung einer Probe an den Kompartimentwänden selektiv entfernt und mit dem Verhalten bei intakter Beschichtung verglichen.

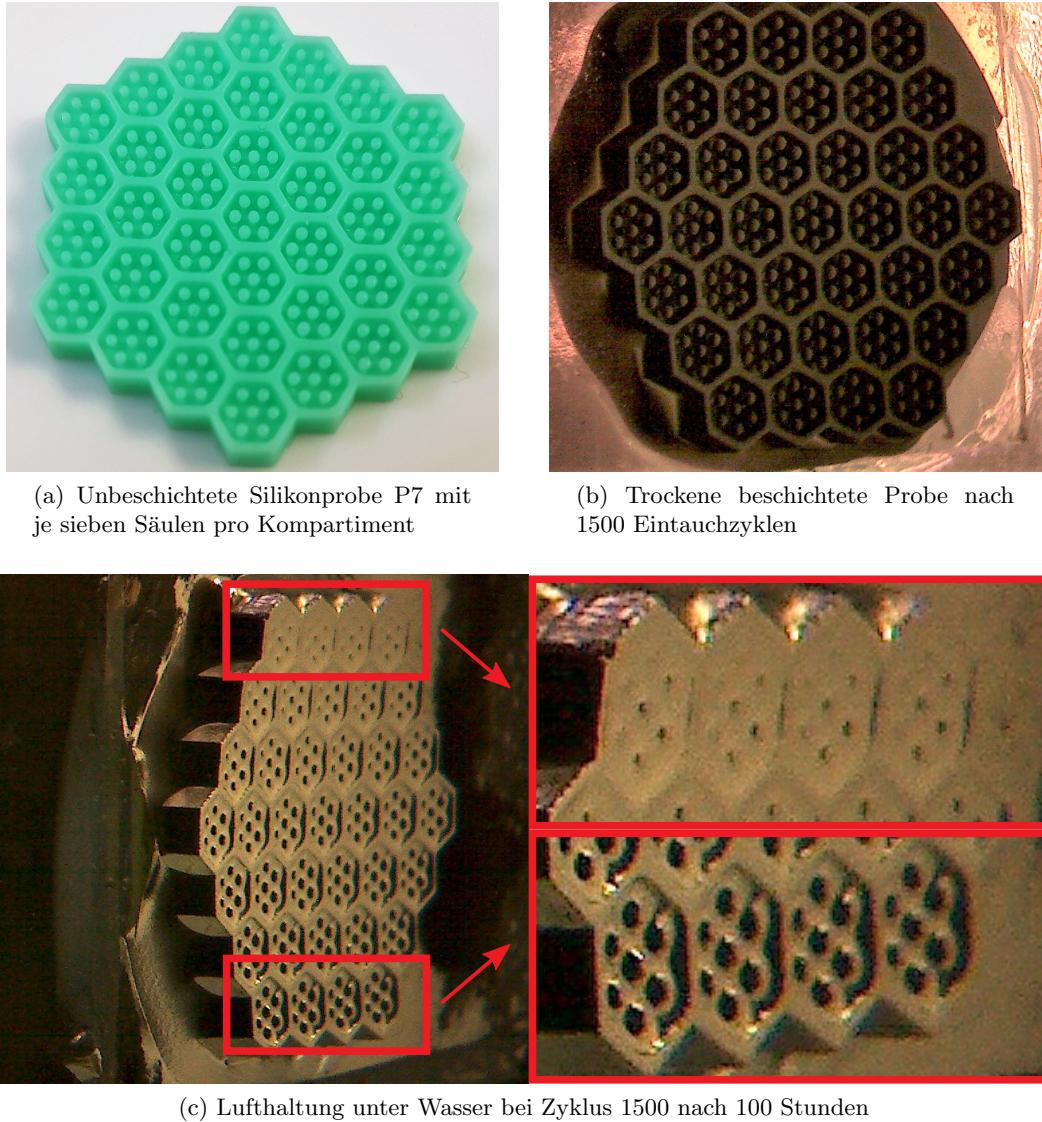


Abbildung 6.5: In a) ist die noch unbeschichtete Struktur P7 aus Silikon zu sehen. Nach dem Beschichten wurde die Probe mit einer Eintauchvorrichtung über einen Zeitraum von 100 Stunden 1500 mal in ein Wasserbecken getaucht. b) Die Probe blieb über die gesamte Messung vollständig trocken. Wurde sie wieder aus dem Wasser entfernt, waren keine Wasserrückstände in den Kompartimenten zu sehen. c) Die Probe hielt auch noch bei Zyklus 1500 eine fehlerfreie Luftsicht. Entlang der Vertikalen konnte jedoch ein Unterschied im Füllstand der Zellen beobachtet werden. Das Eindringen des Wasser im unteren Bereich der Probe war weit stärker, als dass es durch die größere Eintauchtiefe hätte erklärt werden können. Als Ursache wird eine Verschiebung der Luft von den unteren Zellen hin zu den oberen Zellen durch die poröse Beschichtung hindurch vermutet. Da die Proben während eines Zyklus erst $t = 45\text{ s}$ unter Wasser waren, bevor die Aufnahmen gemacht wurden, zeigen die Bilder noch nicht zwangsläufig Gleichgewichtszustand zwischen den oberen und unteren Zellen. Die Dynamik dieses Vorgangs wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Entnommen und bearbeitet aus [68]

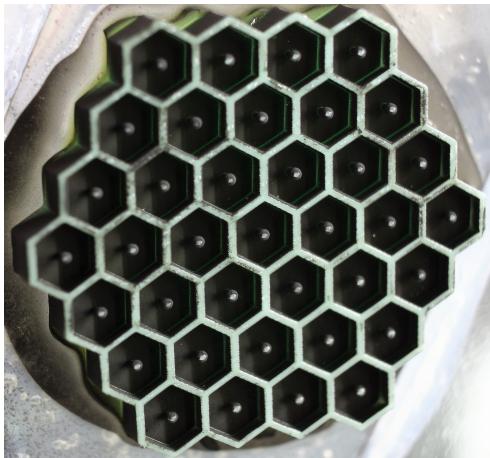
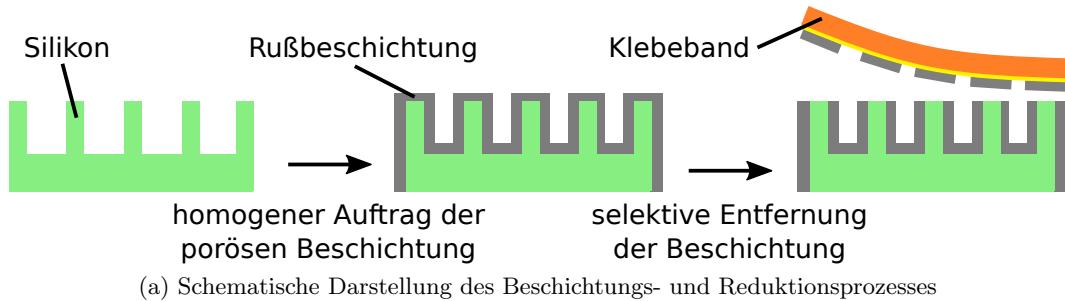
6.4 Selektives Entfernen der Rußbeschichtung

Um das Verschieben der Luft zwischen den Kompartimenten zu verhindern, wurde die Beschichtung auf den Oberseiten der Wände entfernt. Die Probe wurde dazu mit einem Klebestreifen abgedeckt. Beim Abziehen wurde die Rußschicht, die in Kontakt mit dem Klebestreifen war, entfernt. Wie in Abbildung 6.6 an einer Stelle mit entfernter Rußbeschichtung zu erkennen ist, blieben einzelne Ansammlungen von Partikeln zurück. Solange jedoch keine durchgängige Schicht mehr vorhanden war, sollte eine vollständige Trennung der zuvor kommunizierenden Kompartimente erfolgt sein. In der REM-Aufnahme 6.7, die nach einer Messung im Wasser erfolgte, ist zudem ein Bewuchs durch Mikroorganismen zu erkennen, die auf intakten Rußbeschichtungen nicht zu beobachten waren. Die auftretenden Risse an der Probenoberfläche stammen von der Plasmabehandlung (siehe 3.4).

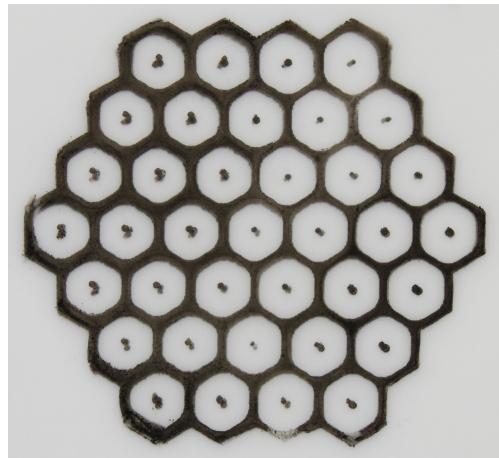
Eine Probe der Struktur P1 wurde zunächst vollständig beschichtet und für $t = 46$ min senkrecht auf 5 cm Wassertiefe eingetaucht. Anschließend wurde die Probe aus dem Wasser genommen und die Beschichtung wie zuvor beschrieben selektiv entfernt. Die Probe wurde erneut über $t = 46$ min unter Wasser beobachtet. Abbildung 6.8 zeigt jeweils drei Aufnahmen zu den Zeitpunkten $t = 0$ min, $t = 6$ min und $t = 46$ min. Es ist gut zu erkennen, dass die Oberseiten der Wände nach der Entfernung der Beschichtung keine Luftsicht mehr halten und das blanke Silikon zu sehen ist. Bereits bei $t = 6$ min lässt sich bei der durchgängigen Rußschicht ein fast vollständiges Einbrechen der unteren beiden Kompartimentreihen beobachten. Gleichzeitig sind die oberen Kompartimente stärker gefüllt als zu Beginn der Messung. Es bildete sich bereits zu diesem Zeitpunkt eine Blase am oberen Probenrand. Weiterhin sind jedoch auch in den eingebrochenen Kompartimenten die Wände, also die Beschichtung selbst, lufthaltend. Auch wenn die Wände nicht vollständig benetzt sind und die Zellen sich beim Austauchen wieder von alleine entleeren, ist bei signifikantem Eindringen von Wasser in die Kompartimente z.B. keine Reibungsreduktion mehr zu erwarten.

Nach der Reduktion der Beschichtung wurde die selbe Probe erneut für 46 Minuten untergetaucht und beobachtet. Die Lufthaltung in den Kavitäten der beiden Durchgänge ist direkt beim Eintauchen nahezu identisch. Beim zweiten Durchlauf wurde auch über die Messdauer von 46 Minuten keine Änderung der Luftsicht verzeichnet. Bis auf eine einzelne Zelle am rechten unteren Bildrand, die noch eine kleine Verbindung zur Außenseite der Probe zu haben schien, behielten alle Zellen ihr anfängliches Luftvolumen. Durch die Kompartimentierung besteht eine federnde Wirkung der eingeschlossenen Luft gegenüber Druckschwankungen. Es gilt nach [54], dass eine diffusiv stabile Luftsicht einen Innendruck gleich dem Atmosphärendruck voraussetzt, da die Luftsicht ansonsten durch das Wasser in die Atmosphäre diffundiert. Entsprechend sind diese, durch die Kompartimente geformten, federnden Luftpolster nicht geeignet, den diffusiven Gleichgewichtszustand einer Probe zu beeinflussen. Dieser hängt ausschließlich von der lateralen Probengeometrie, also von Säulenform und Abstand ab. Gegenüber kurzzeitigen Druckunterschieden über einer Probenfläche kann eine Kompartimentierung jedoch erfolgreich schützen.

Für die Proben in Abbildung 6.8 bedeutet das, dass für die relativ kurze Dauer von $t = 46$ min eine intakte Kompartimentierung den Luftverlust der tieferen Säulen verhindern konnte. Die maximale Eintauchtiefe für diffusive Langzeitstabilität wurde mit Gleichung 2.11 bestimmt. Der maximale theoretische Krümmungsdruck der Struktur liegt bei $p_{lap\ max}(P1) < 1$ mbar. Für eine Langzeitstabilität bei der Tiefe von 5 cm war der Abstand der Säule zu den Wänden zu groß. Die durch die Kompression des Zellvolumens gewonnene Stabilität trug also den Großteil zur Stabilität der Luftsicht bei. Der Endzustand im diffusiven Gleichgewicht der Luftsicht und der Atmosphäre wäre bei beiden Proben der selbe gewesen.



(b) Silikonprobe mit reduzierter Rußbeschichtung



(c) Klebestreifen mit entferntem Ruß

Abbildung 6.6: Reduktion der Rußbeschichtung. a) Da keine chemische Bindung zwischen der Beschichtung aus Ruß und Probe bestand, konnte mit einem einfachen Schritt mit Hilfe eines Klebestreifens die Beschichtung oben auf den Wänden und an den Spitzen der Pins entfernt werden. b) zeigt eine Probe mit 7 Pins pro Zelle, bei der die Beschichtung reduziert wurde. Wichtig dabei war, dass keine durchgängige Verbindung aus Ruß zwischen den Kompartimenten bestand. c) am „Abdruck“ der Probe auf dem Klebestreifen lässt sich einfach der Erfolg der Rußentfernung bewerten. Neben dem „Trennen“ der Kompartimente wurde so zusätzlich durch das weniger hydrophobe Silikon ein *Salvinia*-Effekt erzeugt - mit Pins, die hydrophiler waren als der Rest der Struktur. Entnommen und bearbeitet aus [68]

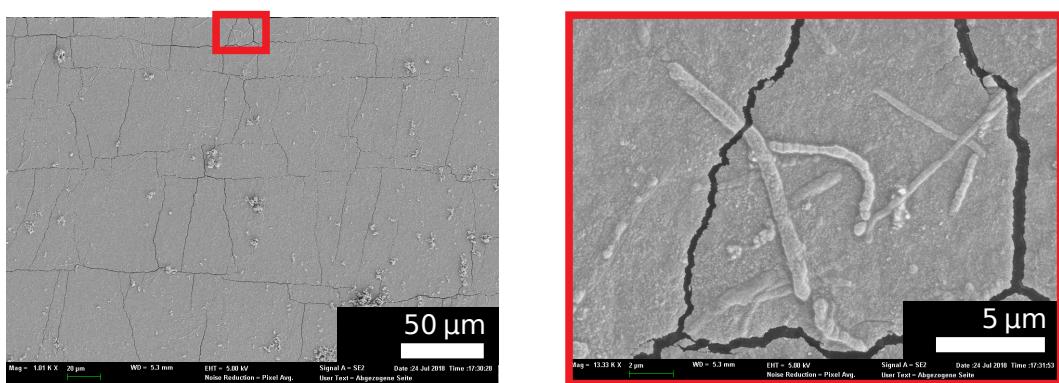
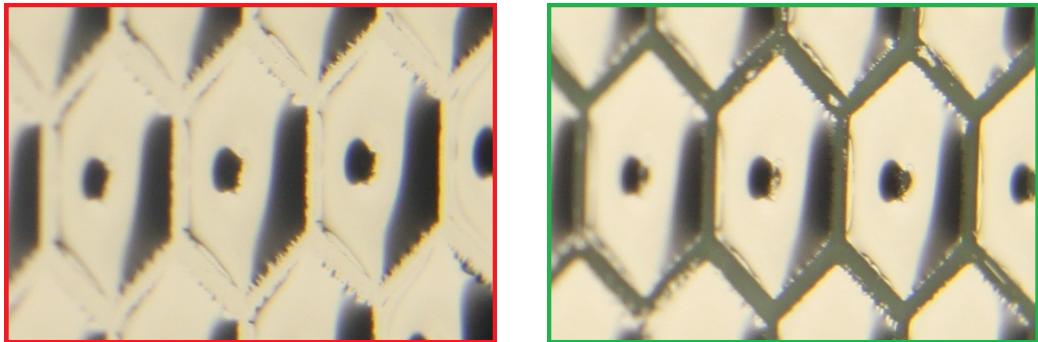
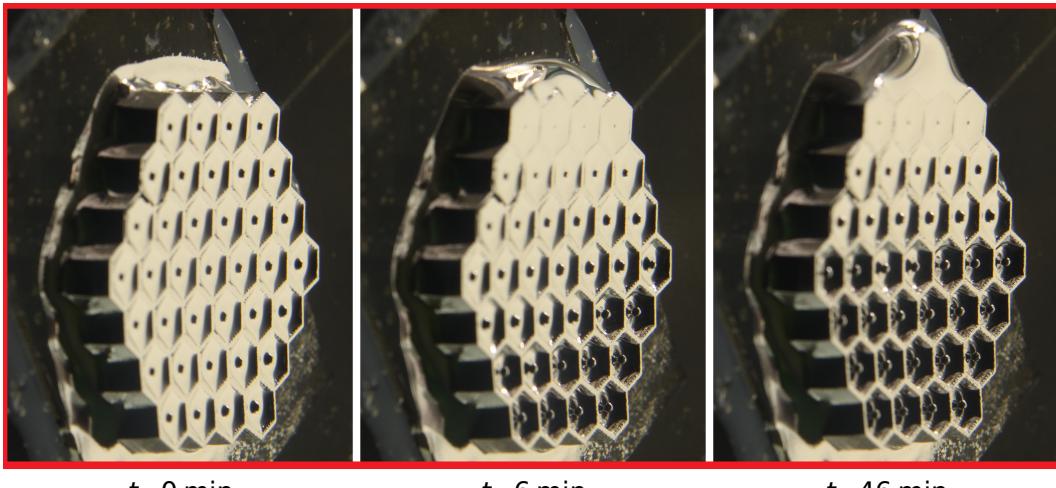


Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der fast vollständig entfernten Rußbeschichtung nach Einsatz der Probe in dynamischen Eintauchtests. In dem vergrößerten Ausschnitt ist ein nicht näher klassifizierter Bakterienbewuchs zu sehen. Solch ein Bewuchs konnte an Stellen mit intakter Rußbeschichtung nicht beobachtet werden. Entnommen und bearbeitet aus [68]

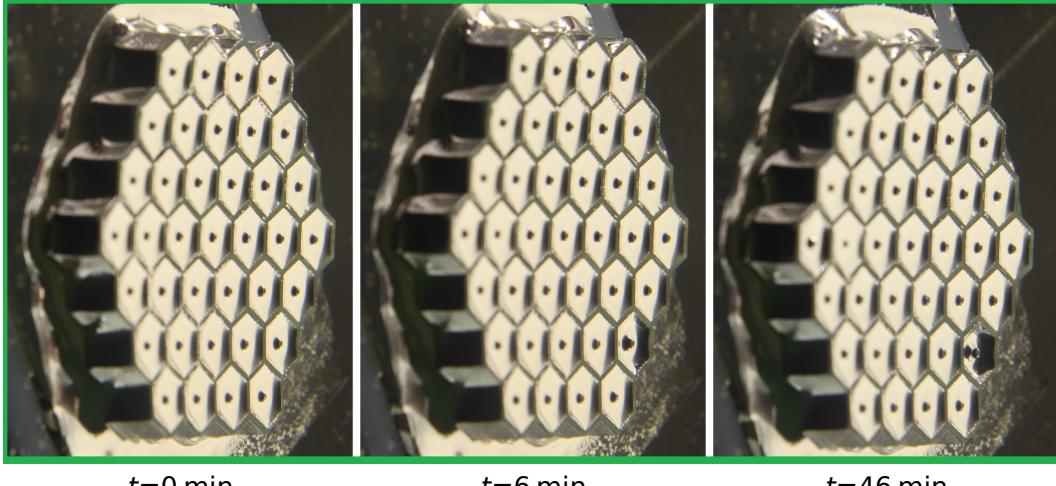


(a) Lufthaltende Wände bei vollständiger poröser Fußbeschichtung

(b) Getrennte Luftvolumen nach Entfernen der Beschichtung auf der Oberseite

 $t=0 \text{ min}$ $t=6 \text{ min}$ $t=46 \text{ min}$

(c) Zeitlicher Verlauf einer Probe mit durchgängiger Fußbeschichtung

 $t=0 \text{ min}$ $t=6 \text{ min}$ $t=46 \text{ min}$

(d) Zeitlicher Verlauf einer Probe mit reduzierter Fußbeschichtung

Abbildung 6.8: Unterschiede in der zeitabhängigen Benetzung zwischen Proben mit vollständiger und reduzierter Fußbeschichtung. Beide Proben wurden senkrecht stehend, auf eine Tiefe von etwa 5 cm für $t = 46 \text{ min}$ aufgezeichnet. Die Nahaufnahmen a) und b) zeigen den Unterschied zwischen beschichteten Wänden und reinen Silikonwänden. Ein vergleichbarer Füllungsgrad mit Luft lässt sich an den beiden Bildern der jeweiligen Anfangszustände bei $t = 0 \text{ min}$ beobachten. Die gänzlich von Fuß umgebene Struktur in a) zeigt auch auf den Wänden Lufthaltung, was durch die Totalreflexion zu erkennen ist. In b) sind die Wände benetzt. Das Grün der Silikonstruktur kommt zum Vorschein und es ist keine Luftsicht zu sehen. Im Verlauf der Messungen c) und d) verschob sich Luft der komplett beschichteten Probe von den unteren hin zu den oberen Zellen und bildete am oberen Probenrand eine Blase. Die Probe mit der reduzierten Beschichtung zeigte bis auf einen einzelnen Defekt keinerlei Änderung der Lufthaltung. Entnommen und bearbeitet aus [68]

6.5 Fazit

Eine Kompartimentierung lufthaltender Oberflächen ist aufgrund der lokalen Druckunterschiede, die bei praktisch jeder Anwendung zu erwarten sind, von großer Bedeutung. Dadurch wird bei lokalen Druckspitzen die kurzzeitige Kompression des Kompartimentvolumens gewährleistet, anstatt dass die Luft auf benachbarte Kompartimente mit temporär niedrigerem Wasserdruck ausweichen kann. Durch diese Kompression des Volumens kann ein Kompartiment, je nach Probengeometrie, kurzzeitig hohen Druckbelastungen widerstehen. Das Aufteilen der Probe in Kompartimente hat jedoch keinen Einfluss auf den Gleichgewichtszustand, der sich durch Diffusion einstellt. Die Kompartimentierung dient also der kurzzeitigen Stabilität gegenüber lateralen Druckschwankungen, die durch die reine Säulenanordnung und die daraus resultierende maximale Grenzflächenkrümmung nicht kompensiert werden könnte.

Vor dem Hintergrund, dass superhydrophobe Beschichtungen auf dem Erzeugen eines Cassie-Baxter-Zustands mit eingeschlossener Luft basieren, ist wichtig, dass dadurch keine Verbindung über Kompartimente hinweg entsteht. Auf der Oberseite der Kompartimentwände kann auf eine superhydrophobe Beschichtung verzichtet werden. Solche Strukturen zeigen zudem den Salvinia-Effekt, was zusätzlich der Stabilität der Luftsicht gegenüber Unterdruck zugute kommt.

7. Zylindrische Kavitäten - Kompartimentierung und kollektive Effekte

Eine Unterteilung von lufthaltenden Strukturen mittels Kompartimenten wurde bereits vielfach durchgeführt [64–67, 93] und hat ganz offensichtliche Vorteile. So lassen sich zum Beispiel die Auswirkung von Strukturdefekten und die damit verbundenen Luftverluste lokal beschränken oder, wie im vorigen Kapitel gezeigt, ein Verschieben der Luft durch lokal unterschiedlichen hydrostatischen Druck verhindern. Der Fokus dieser Arbeit lag jedoch darin, den grundlegenden Einfluss des Parameters Kompartimentgröße auf die Stabilität gegenüber Druckschwankungen zu untersuchen. Für die Druckstabilität von lufthaltenden Säulenstrukturen wurden bisher in zahlreichen Publikationen der freie Abstand zwischen den Stützstrukturen sowie der Kontaktwinkel als relevante Parameter hervorgehoben. Im Folgenden werden zunächst diese Stabilitätskriterien detaillierter beschrieben. Diese Vor- aussagen zur Druckstabilität basieren dabei auf der Annahme einer absolut perfekten Struktur sowie auf global konstanten Randbedingungen. Jedoch ist eine solche Annahme, dass sich jede Einheitszelle um eine Säule der Struktur identisch verhält bei realen lufthaltenden Strukturen nicht sinnvoll. Das kollektive Verhalten von vielen identischen lufthaltenden Einheitszellen zeigt im Experiment eine Abweichung vom vorhergesagten Verhalten der einzelnen Zelle. So wird bei angelegtem Überdruck die Luft auf einer größeren Fläche mit vielen Säulen nicht gleichmäßig in die Struktur eindringen, sondern es werden sich Bereiche unterschiedlicher Benetzung einstellen.

Um den Einfluss der Kompartimentierung auf das Verhalten lufthaltender Strukturen systematisch zu untersuchen, wurden zunächst Vorexperimente durchgeführt, bevor eine Variation der Kompartimentierung auf die laserlithographisch hergestellten Strukturen angewandt wurde. Zunächst wurden Drucktests mit kommunizierenden lufthaltenden zylindrischen Kavitäten durchgeführt. Dank der einfachen sphärischen Form der dabei auftretenden Luft-Wasser-Grenzfläche ließen sich theoretische Überlegungen zum druckabhängigen Grenzflächenverlauf weit leichter anstellen als bei einer lufthaltenden Fläche mit Säulen als Stützstrukturen. So konnten die kollektiven Effekte, die bei unterschiedlichen Kompartimentgrößen auftraten, mit geringerem technischen Aufwand untersucht werden, wenngleich die Strukturen aufgrund ihrer Größenordnung nicht für Lufthaltung in technisch relevanten Tiefen in Frage kamen. Abschließend wurde auch bei den Laserlithographie-Strukturen die Kompartimentgröße variiert.

Zunächst wurde das Grenzflächenverhalten theoretisch untersucht, um eine Vorhersage über die zu erwartenden Ergebnisse der Unterdruckmessungen treffen zu können. Dafür wurde ein relativ einfaches Modell gewählt, das sich mathematisch gut beschreiben lässt, und dessen Vorhersagen sich im Experiment recht genau überprüfen lassen. Deshalb wurde bei den theoretischen Überlegungen zunächst Abstand von den Säulenstrukturen genom-

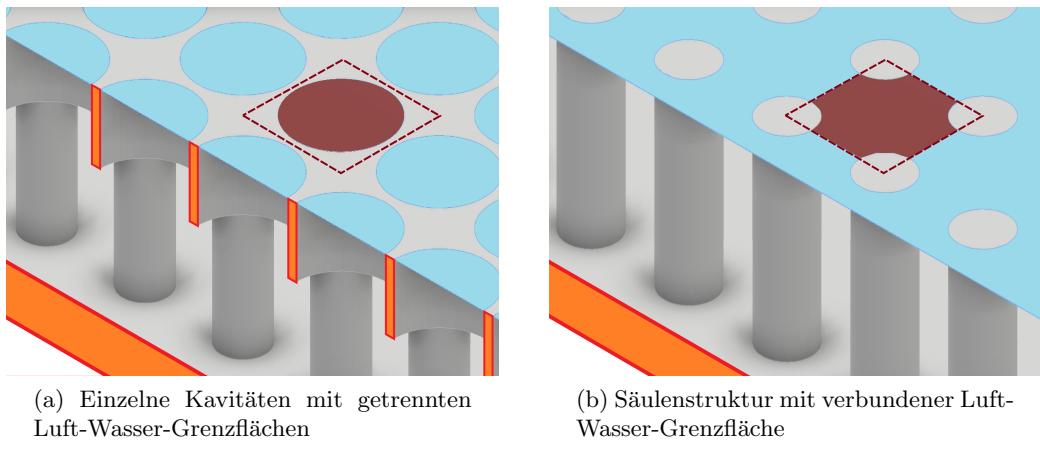


Abbildung 7.1: Zwei verschiedene Ansätze zur Gestaltung lufthaltender Oberflächen sind in diesem Schema dargestellt. (a) zeigt eine Anordnung aus verbundenen lufthaltenden Kavitäten. Die Volumen der Einheitszellen sind verbunden, während die Grenzflächen der einzelnen Zellen getrennt voneinander sind. (b) zeigt eine Säulenanordnung, bei der sowohl die Volumen als auch die Grenzflächen aller Einheitszellen verbunden sind. Aus diesem Grund kommt es zu einem unterschiedlichen Verhalten der Oberflächen bei Druckeinwirkung

men, auf denen alle sonstigen lufthaltenden Strukturen dieser Arbeit basieren. Stattdessen wurden Felder aus zylindrischen Kavitäten herangezogen, deren Volumina miteinander verbunden sind (Abb. 7.1). Wie auch bei den Säulenproben gibt es hier klar definierte Einheitszellen. Der große Vorteil der zylindrischen Öffnungen besteht jedoch darin, dass die Luft-Wasser-Grenzflächen, die sich dabei ausbilden, in guter Näherung als Kugelsegment beschrieben werden können. Dafür wird die Näherung getroffen, dass der hydrostatische Druck p_{hyd} über die gesamte Grenzfläche konstant ist. Bei Blasen mit einer Ausdehnung von $\Delta h < 10 \text{ mm}$ beträgt der Druckunterschied nach

$$\begin{aligned} \Delta p_{\text{hyd}} &= \rho(\vartheta) \cdot g \cdot \Delta z \\ \Delta p_{\text{hyd}} (\Delta h \leq 10 \text{ mm}) &\lesssim 1 \text{ mbar} \end{aligned}$$

weniger als 1 mbar und ist damit vernachlässigbar, womit diese Annahme gerechtfertigt ist.

7.1 Verhalten einzelner zylindrischer Einheitszellen

Zunächst wurde das Verhalten von Einheitszellen, also einzelnen nicht miteinander verbundenen Kavitäten bei angelegtem Unterdruck untersucht. Hier wurde nur das Verhalten bei Unterdruck betrachtet, da bei Überdruck und dem daraus folgenden Eindringen der Luft-Wasser-Grenzfläche in die Probe später keine experimentelle Beobachtung erfolgen konnte.

Eine Einheitszelle und die dazugehörige, am Rand der Öffnung gepinnte Luft-Wasser-Grenzfläche sind in diesem Modell durch folgende Größen vollständig definiert: der Radius der runden Öffnung a , das Anfangsvolumen der Zelle V_0 (bei ebener Grenzfläche), der anfänglichen Umgebungsdruck p_0 und der Krümmungsradius der Grenzfläche. Für letzteren gilt im Falle gepinnter Luft-Wasser-Grenzflächen die Einschränkung:

$$r_g \geq a$$

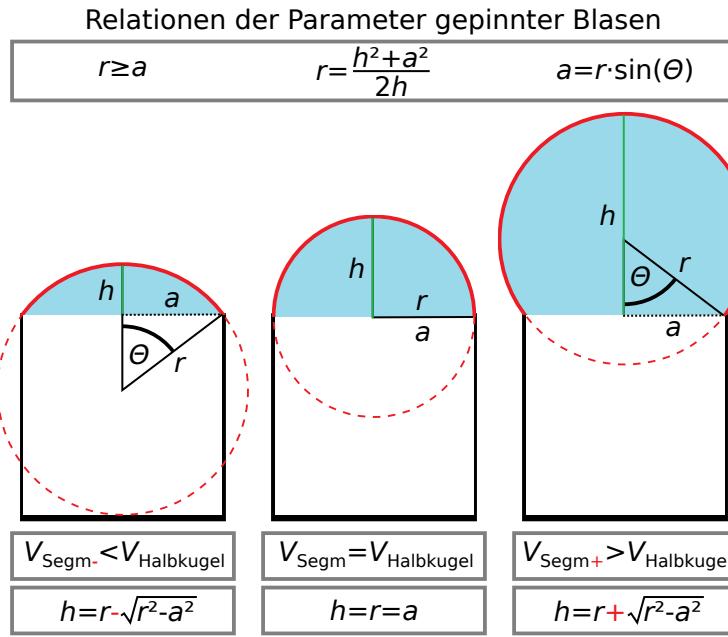


Abbildung 7.2: Die Beschreibung der Grenzfläche an einer zylindrischen Kavität erfolgt durch ein Kugelsegment. Um die Form der Grenzfläche zu definieren, kann entweder der Radius der Grenzfläche oder die Höhe der Grenzfläche über den glatten Zustand herangezogen werden. An den drei Fällen zeigt sich, dass eine Beschreibung durch den Radius doppeldeutig ist, da zu jedem r zwei mögliche Blasen existieren. Durch die Angabe der Höhe h ist die Grenzfläche hingegen eindeutig definiert.

Volumenbestimmung

Da zu jedem möglichen Wert $r_g \neq a$ des Grenzflächenradius r_g zwei mögliche Blasen existieren – eine flache Blase mit weniger Volumen als eine Halbkugel mit Radius $r = a$ und eine Blase mit mehr Volumen – muss zusätzlich zwischen diesen beiden Fällen unterschieden werden. Diese beiden möglichen Kugelsegmente werden im folgenden „klein“ und „groß“ genannt und mit V_{Segm_-} bzw. mit V_{Segm_+} gekennzeichnet.

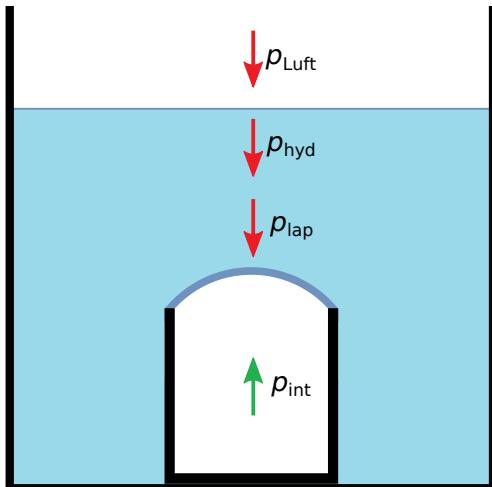
Fallunterscheidung Kugelsegmente

$$\begin{cases} V_{\text{Segm}_-}(r_g) < V_{\text{Halbkugel}}(r = a) \\ V_{\text{Segm}_+}(r_g) > V_{\text{Halbkugel}}(r = a) \end{cases}$$

$$\Rightarrow V_{\text{Segm}_-}(r_g) + V_{\text{Segm}_+}(r_g) = V_{\text{Vollkugel}}(r_g)$$

Um das Volumen eines Kugelsegments zu beschreiben, kann anstatt des Basiskreisradius a und des Kugelradius r auch die Kombination aus Basiskreisradius a und der Höhe des Kugelsegments h herangezogen werden. Diese Zusammenhänge werden in Abbildung 7.2 dargestellt. Eine Zweideutigkeit, wie sie bei der Beschreibung durch r auftrat, entfiel damit. Zwischen den beiden Größen r und h besteht die Relation:

$$2rh = a^2 + h^2 \quad (7.1)$$



Druckgleichgewicht bei Unterdruck
(für stabile Zustände)

$$p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$$

$$p_{\text{int}} = p_{\text{Luft}} + p_{\text{hyd}} + p_{\text{lap}}$$

mit

$$p_{\text{lap}} = 2\sigma/r$$

$$p_{\text{hyd}} = \rho g \Delta z$$

$$p_{\text{int}} = p_0 V_0 / V$$

Abbildung 7.3: Bei einem angelegten Unterdruck wölbt sich die Grenzfläche einer Kavität nach außen und somit wirkt der Laplace-Druck nach innen. Bei einer statischen Grenzfläche gilt das Gleichgewicht $p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$. Der Druck in der Blase ist um $|p_{\text{lap}}| + |p_{\text{hyd}}|$ größer als der Druck über der Wasseroberfläche. Aufgrund des Laplace-Drucks und des hydrostatischen Drucks sinkt der Innendruck nicht in gleichem Maße wie der Umgebungsdruck p_{Luft} . Über längere Zeit würde dies zu diffusivem Verlust der Luft in der Kavität führen.

Das Volumen eines Kugelsegments berechnet sich entsprechend zu:

$$V_{\text{Segm}_-}(a, r) = \frac{1}{3}\pi(2r^3 - \sqrt{-a^6 - 3a^4r^2 + 4r^6}) \quad r \geq a \quad (7.2)$$

$$V_{\text{Segm}_+}(a, r) = \frac{1}{3}\pi(2r^3 + \sqrt{-a^6 - 3a^4r^2 + 4r^6}) \quad r \geq a \quad (7.3)$$

$$V_{\text{Segm}_-}(a, h) = \frac{1}{6}(3a^2h\pi + h^3\pi) \quad 0 \leq h \leq a \quad (7.4)$$

$$V_{\text{Segm}_+}(a, h) = \frac{1}{6}(3a^2h\pi + h^3\pi) \quad h \geq a \quad (7.5)$$

7.1.1 Druckabhängige Grenzflächenkrümmung

Die Grenzflächengeometrie kann in Abhängigkeit eines angelegten externen Unterdrucks als expandierendes Volumen beschrieben werden. Die Luft wird so lange expandieren, bis der Blaseninnendruck mit dem von außen wirkenden Druck im Gleichgewicht steht. Ein stabiler Zustand ist erreicht, wenn gilt:

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$$

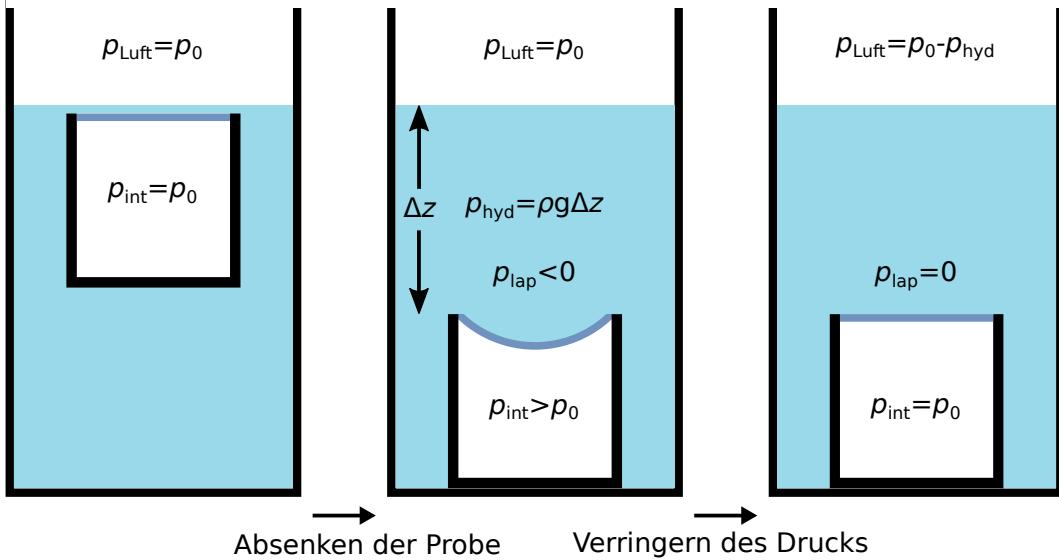


Abbildung 7.4: Einfluss von p_{hyd} auf den Grenzflächenzustand. Für die theoretischen Überlegungen zum Unterdruckverhalten werden einige Annahmen getroffen. Wird eine Probe unter Wasser getaucht, so wird angenommen, dass direkt nach Überfließen der Struktur diese eben mit Luft gefüllt ist. Wird die Probe nun abgesenkt, so wölbt sich die Grenzfläche aufgrund des steigenden Wasserdrukks nach innen. Wird der angelegte Druck nun auf $p_0 - p_{\text{hyd}}$ abgesenkt, so stellt sich wieder eine ebene Grenzfläche ein. Für die Modellrechnungen wird $p_{\text{hyd}} = 0$ gesetzt, so dass die Proben bei $p_{\text{Luft}} = p_0$ mit einer ebenen Grenzfläche beginnen.

Der externe Druck setzt sich dabei aus drei Beiträgen zusammen (Abb. 7.3). Der angelegte Luftdruck p_{Luft} ist in der theoretischen Betrachtung sowie im späteren Experiment die aktiv veränderte Variable. Zusätzlich wirkt ein hydrostatischer Druck $p_{\text{hyd}}(h)$ aufgrund der sich über der Probe befindenden Wassersäule der Höhe h . Die dritte Komponente des von außen auf die Grenzfläche wirkenden Drucks ist der Laplace-Druck $p_{\text{lap}} = \frac{2 \cdot \sigma}{r_g}$. Dieser wirkt aufgrund der gekrümmten Grenzfläche. Dabei ist $\sigma = 72 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ (25°C) die Oberflächenspannung des Wassers und r_g der Radius der gekrümmten Grenzfläche.

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{Luft}} + p_{\text{lap}} + p_{\text{hyd}} \quad (7.6)$$

$$p_{\text{hyd}} = \rho(\vartheta) \cdot g \cdot z$$

$$p_{\text{lap}} = \frac{2 \cdot \sigma}{r_g}$$

Für die weitere Betrachtung wird folgende Vereinfachung gemacht: Der Ursprungszustand der Kavitäten wird als eben gefüllt ($r_g = \infty$) angenommen, bei einem Innendruck von $p_{\text{int}}(t = 0) = p_0$. Diese Annahme deckt sich mit der Arbeit von Conrad [54], die besagt, dass ein diffusives Gleichgewicht der Luftsicht mit der Atmosphäre $p_{\text{int}} = p_{\text{atm}}$ herrscht. Die Annahme einer ebenen Grenzfläche mit $r_g = \infty$ bei gleichem Druck in der Atmosphäre und in der Blase bedingt das Verschwinden von p_{hyd} (Abb. 7.4). Ein hydrostatischer Druck $p_{\text{hyd}} > 0$ muss immer entweder durch den Laplace-Druck der Krümmung p_{lap} oder einen erhöhten Innendruck p_{int} kompensiert werden. Um die theoretischen Überlegungen zu vereinfachen, wurde zunächst $p_{\text{hyd}} = 0$ gesetzt. Für die später in den Experimenten realisierten Wassertiefen von $\approx 5 \text{ cm}$ und damit $p_{\text{hyd}} \ll p_{\text{Luft}}$ führt die Berücksichtigung eines hydrostatischen Drucks $p_{\text{hyd}} > 0$ lediglich zu einer leichten Verschiebung der Druckwerte. Bei der Auswertung der experimentellen Daten wird der hydrostatische Druck wieder berücksichtigt.

Der Druck in der Kavität p_{int} ändert sich nach dem idealen Gasgesetz [94] bei Expansion wie folgt:

$$\begin{aligned} p \cdot V &= n \cdot R \cdot T = \text{const.} \Leftrightarrow p \sim \frac{1}{V} \\ \Rightarrow p_{\text{int}}(r_g) &= p_0 \cdot \frac{V_0}{V_{\text{ges}}(r_g)} \\ \Rightarrow p_{\text{int}}(r_g) &= p_0 \cdot \frac{V_0}{V_{\text{ges}}(r_g)} \quad \text{mit } V_{\text{ges}}(r_g) = V_0 + V_{\text{Segm}}(r_g) \end{aligned}$$

Mit diesen Anfangsbedingungen lässt sich nun p_{Luft} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkrümmung r_g einer luftgefüllten zylindrischen Kavität berechnen. Da r_g in verschiedenen Potenzen in der Formel vorkommt, ist die analytische Lösung der Gleichung zu $r_g(p_{\text{Luft}})$ nicht trivial. In Schaubildern wird die resultierende Krümmung über dem angelegten Druck aufgetragen.

$$p_{\text{Luft}} = p_0 \cdot \frac{V_0}{V_{\text{Segm}}(r_g) + V_0} - \frac{2 \cdot \sigma}{r_g} \quad \text{für } p_{\text{hyd}} = 0$$

7.1.2 Berechnung des Grenzflächenverlaufs für Beispielgeometrien

Abbildung 7.5 zeigt den Grenzflächenradius r_g bzw. die Blasenhöhe h_g für Einheitszellen von Geometrien verschiedener Größenordnung in Abhängigkeit von p_{Luft} . Die Parameter der Kavität in Abbildung 7.5a entsprechen dabei in etwa denen einer Säulenstruktur in Kapitel 4. Die Einheitszelle wurde als vergleichbare zylindrische Kavität einer quadratisch angeordneten Säulenstruktur mit Säulendurchmesser $d = 14 \mu\text{m}$, einem Pitch $p = 50 \mu\text{m}$ und einer Säulenhöhe von $h = 60 \mu\text{m}$ gewählt. Diese gewählte Kavität entsprach dem größten Zylinder, der zwischen die Säulen passt. Daraus folgen ein Porenradius $a = \frac{1}{2}(\sqrt{2} \cdot p - d) = 28 \mu\text{m}$ und ein Anfangsvolumen $V_0 = \pi \cdot a^2 \cdot h = 148000 \mu\text{m}^3$. Die Parameter des Modells in Abbildung 7.5b sind mit $a = 0,5 \text{ mm}$ und $V_0 = 2 \text{ mm}^3$ deutlich größer. Diese Parameter entsprechen der Größenordnung von realen Lochstrukturen, die später hergestellt und in Abschnitt 7.3 experimentell untersucht werden konnten.

Für den Fall einer einzelnen zylindrischen Kavität bzw. bei der Annahme eines identischen Verhaltens aller Zellen eines Verbunds wird die Luft-Wasser-Grenzfläche ein einfaches Verhalten aufweisen. Ausgehend von einer eben gefüllten Kavität bei $p_{\text{Luft}} = p_0$ wird sich die Grenzfläche bei sinkendem Außendruck bei allen Kavitäten gleichermaßen nach außen wölben. Wie zuvor aufgezeigt lässt sich der Grad der Wölbung mit Hilfe der Expansion des Anfangsvolumens sowie des Krümmungsdrucks vorhersagen.

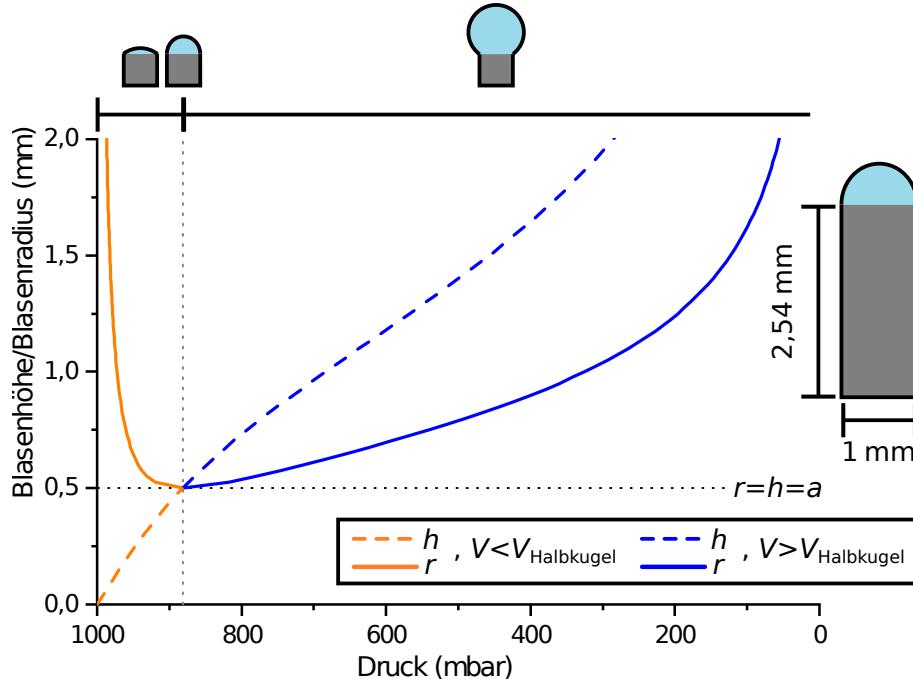
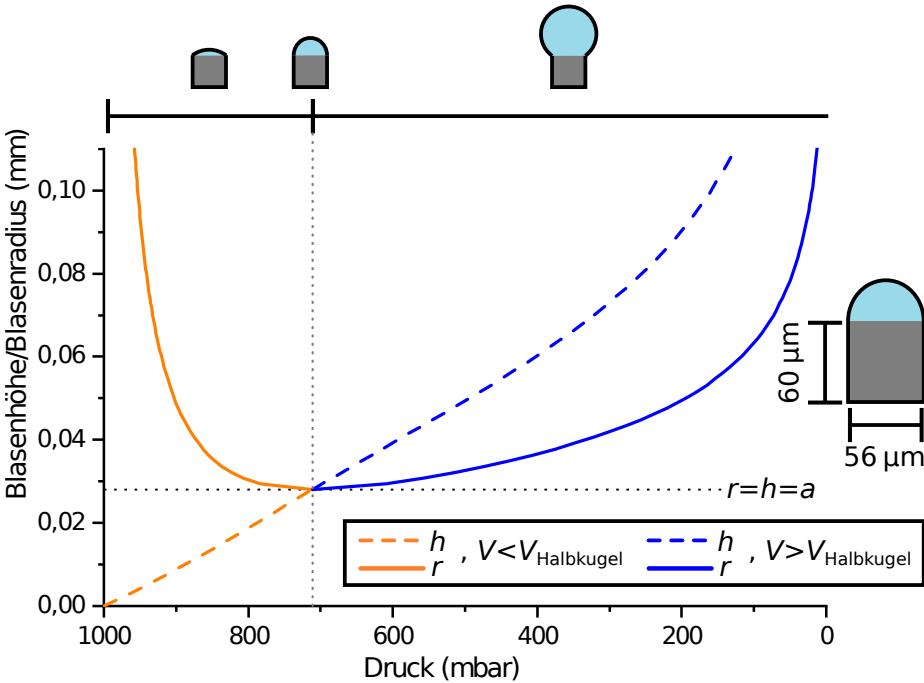
(a) Grenzflächenverlauf einer Einheitszelle ($a = 0,5 \text{ mm}$, $V = 2 \text{ mm}^3$)(b) Grenzflächenverlauf einer Einheitszelle ($a = 0,028 \text{ mm}$, $V = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$)

Abbildung 7.5: Grenzflächenverlauf zweier zylindrischer Kavitäten unterschiedlicher Größenordnung. Die Struktur in (a) entspricht von der Größenordnung her den Kavitäten, die später gefertigt und untersucht wurden. (b) zeigt eine Kavität, die von der Größenordnung des Volumens her einer Einheitszelle der verwendeten Säulenstrukturen entspricht. Die Wölbung $h = r = a$ wird bei der kleineren Geometrie erst bei niedrigeren Drücken erreicht. Dazu trägt neben dem unterschiedlichen Aspektverhältnis der Kavität auch der größere maximale Krümmungsdruck von 51 mbar bei $a = 0,028 \text{ mm}$ bei. Der maximale Krümmungsdruck von $a = 0,5 \text{ mm}$ liegt mit 3 mbar deutlich darunter.

Einfluss des Kavitätenvolumens auf den Grenzflächenverlauf

Der Einfluss des Kavitätenvolumens V_0 ist anhand einer Struktur mit $a = 0,5 \text{ mm}$ sowie $V_0 = \{1, 2, 5\} \text{ mm}^3$ in Abb.7.6 dargestellt. Die Volumenzunahme der Luft in der Kavität steigt bei gleichem angelegtem Unterdruck linear mit dem Anfangsvolumen an. Dieses zusätzliche Volumen wird durch die entstehende Blase mit festem Basiskreisradius a aufgenommen. Somit werden bei größeren V_0 bei gleichem angelegtem Druck größere Blasen $V_{\text{Segm}}(V_0)$ erzeugt. Beide Darstellungen beschreiben den selben Verlauf. Für jeden Druck gilt:

$$p_{\text{Luft}} < p_0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Segm}}(1 \text{ mm}^3) < V_{\text{Segm}}(2 \text{ mm}^3) < V_{\text{Segm}}(5 \text{ mm}^3)$$

Dieses Verhalten ist anhand der Kurven für $V_{\text{Segm}}(r_g)$ nicht direkt offensichtlich. Sind beide Blasen kleiner als eine Halbkugel, so ist die Blase mit dem kleineren Radius größer. Demgegenüber ist bei Blasen, die größer als eine Halbkugel sind, diejenige mit größerem Radius auch tatsächlich größer:

$$\begin{aligned} r_1 > r_2 \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} V_1 \\ V_2 \end{array} \right\} &< V_{\text{Halbkugel}} \quad \Rightarrow \quad V_1 < V_2 \\ r_1 > r_2 \quad , \quad \left\{ \begin{array}{l} V_1 \\ V_2 \end{array} \right\} &> V_{\text{Halbkugel}} \quad \Rightarrow \quad V_1 > V_2 \end{aligned}$$

Als Folge dessen wird künftig die Blasenhöhe h_g als charakteristische Größe für die meisten weiteren Berechnungen und Darstellungen herangezogen. Dies ist mathematisch äquivalent zur Beschreibung durch r_g , liefert jedoch aufgrund der Eindeutigkeit und des stetigen Kurvenverlaufs von $h(p_{\text{Luft}})$ eine intuitivere Darstellung.

7.1.3 Einfluss des Laplacedrucks

Um den Einfluss des Laplacedrucks für verschiedene Probendimensionen abschätzen zu können, werden in Abbildung 7.7 für vier unterschiedlich große Kompartimente die Verläufe der druckabhängigen Blasenhöhe aufgetragen. Es ist sowohl der Verlauf mit Berücksichtigung des Laplacedrucks aufgetragen als auch die Blasenhöhe nur unter Berücksichtigung der Volumenexpansion der Luftsicht. Anhand der vier Graphen lässt sich erkennen, dass der Laplacedruck nur für kleine Dimensionen im Bereich weniger Mikrometer einen signifikanten Einfluss auf die Grenzflächenwölbung hat.

Bis zum Erreichen von $r = a$, also einer Halbkugel, nimmt der Laplacedruck stetig zu und wirkt dabei der Expansion der Blase entgegen. Bei weiterer Vergrößerung und wachsendem Radius nimmt der Betrag des Laplacedrucks wieder ab, wenngleich er immer der Expansion des Volumens entgegenwirkt. Für die Geometrie mit $a = 0,5 \text{ mm}$ spielt der Laplacedruck nahezu keine Rolle. Für kleine Kavitätenöffnungen kann der Laplacedruck jedoch einen erheblichen Teil zur Kompensation eines abfallenden Außendrucks beitragen.

Bei einem Öffnungsradius von $a = 1,5 \mu\text{m}$ und folglich einem minimalen Grenzflächenradius $r_g = a$ entspricht der Laplacedruck $\frac{2\sigma}{r_g} = 960 \text{ hPa} \approx 1 \text{ atm}$ und kann somit einem absoluten Vakuum standhalten, unabhängig vom Anfangsvolumen V_0 der Kavität. So sorgt der Laplacedruck bei Strukturen im niedrigen Mikrometer- bzw. Nanometerbereich dafür, dass sich die Volumina beim Annähern an absolutes Vakuum nicht unendlich ausdehnen, sondern einem endlichen Wert annähern. Dieser Punkt wird erreicht, wenn sich $p_{\text{int}}(h)$ und $p_{\text{lap}}(h)$ schneiden. In jedem Fall, unabhängig von der Größe der Kavitätenöffnung und des Anfangsvolumens, wächst das Volumen der Blase immer stetig an.

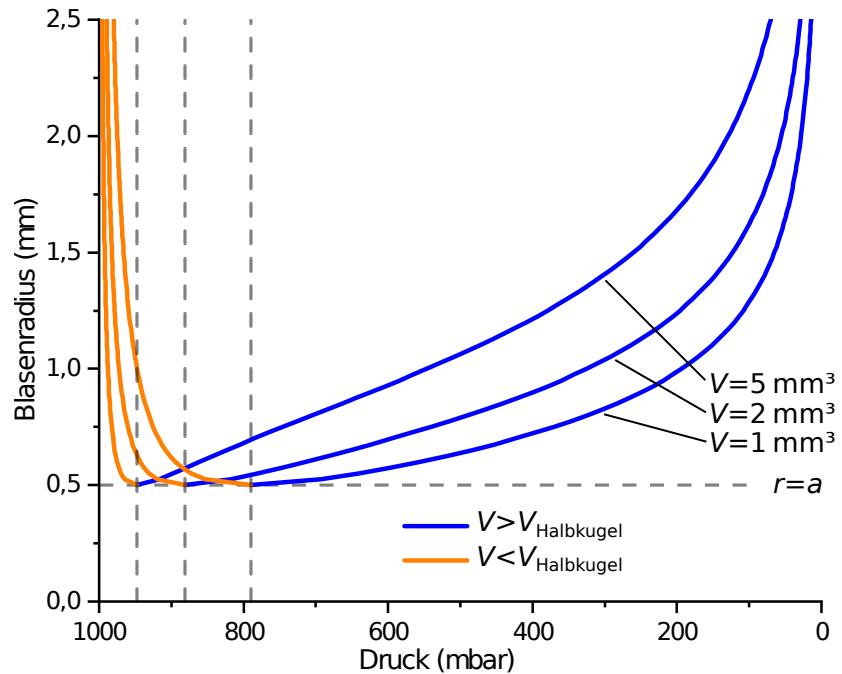
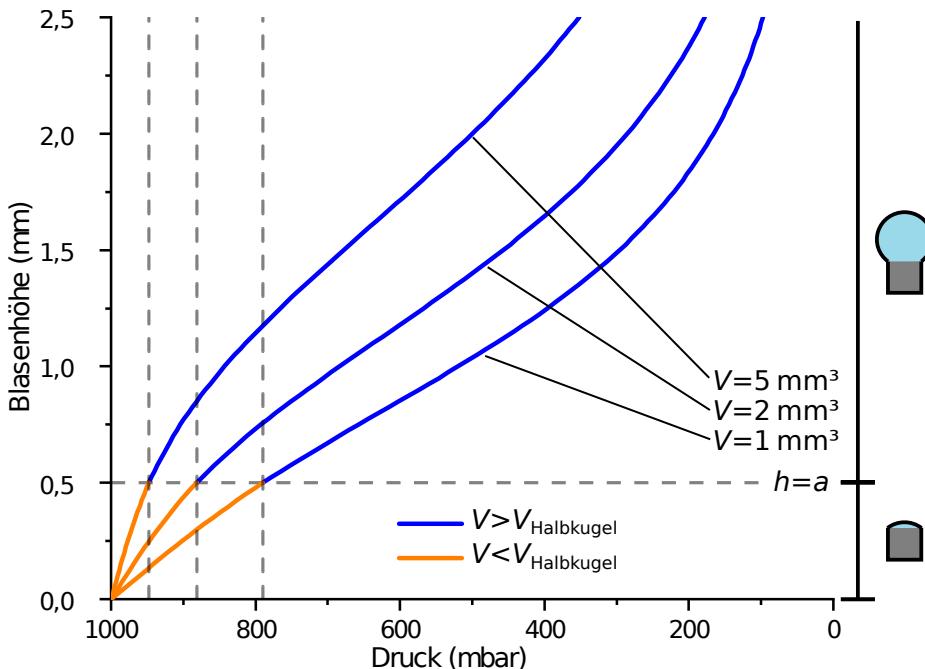
(a) Blasenradius $r(p)$ in Abhängigkeit von V_0 ($a = 0,5 \text{ mm}$)(b) Blasenhöhe $h(p)$ in Abhängigkeit von V_0 ($a = 0,5 \text{ mm}$)

Abbildung 7.6: Einfluss des Kavitätenvolumens V_0 auf den Grenzflächenverlauf $h(p)$ bzw. $r(p)$. Je kleiner das Kavitätenvolumen bei gegebenem Kavitätsradius ist, umso weniger wölbt sich die Grenzfläche bei einem bestimmten Druck und umso später nimmt die Grenzfläche die Form einer Halbkugel an. V_0 hat zudem einen Einfluss auf die Form des Grenzflächenverlaufs. Für $V_0 = 1 \text{ mm}^3$ verläuft $h(p)$ von 1000 mbar bis 500 mbar nahezu linear, während die Steigung der Kurve $V_0 = 5 \text{ mm}^3$ eine deutliche Krümmung aufweist.

7.2 Kommunizierende Einheitszellen

7.2.1 Randbedingungen und getroffene Annahmen

Die folgenden Überlegungen basieren auf der experimentellen Beobachtung, dass sowohl bei Säulenstrukturen als auch bei kommunizierenden Einzelblasen sich nicht alle Einheitszellen identisch verhalten, wenn ein Unterdruck angelegt wird, sondern dass eine einzelne Zelle im Vergleich zu den anderen übermäßig wächst. Kavitäten mit unterschiedlicher Grenzflächenkrümmung haben wegen $p_{\text{lap}} \sim \frac{1}{r_g}$ verschiedene Innendrücke p_{int} . Für verbundene zylindrische Kavitäten gilt, dass zwischen den verschiedenen Zellvolumen ein Druckausgleich stattfinden kann. Daraus folgt, dass für einen stabilen Zustand auch der Laplace-Druck und damit die Krümmung der Luft-Wasser-Grenzflächen an den Grenzflächen aller Kavitäten identisch sein muss (angenommen die Kavitäten befinden sich auf gleicher Wassertiefe und es gilt $\Delta p_{\text{hyd}} \approx 0$):

$$p_1 = p_2 = p_3 \dots = p_{\text{global}} \quad \Rightarrow \quad r_{g1} = r_{g2} = r_{g3} \dots = r_{\text{global}}$$

Für einen gegebenen Krümmungsradius r_g gibt es an einer kreisförmigen Kontaktlinie mit Grundkreisradius a genau zwei mögliche Grenzflächengeometrien. Diese entsprechen den beiden möglichen Kugelkappen, die für einen Kugelradius r und einen Basiskreisradius a existieren (siehe Doppeldeutigkeit von $V(r)$ bei einzelnen Einheitszellen):

Ein Kugelsegment mit $V_{\text{Segm}_-}(r_g) < V_{\text{Halbkugel}}(r = a)$ und ein Kugelsegment mit $V_{\text{Segm}_+}(r_g) > V_{\text{Halbkugel}}(r = a)$. Diese beiden Kugelkappen ergänzen sich zum Volumen einer Vollkugel (Abb. 7.2). Als Grundvoraussetzung für einen stabilen Zustand muss jede einzelne Luft-Wasser-Grenzfläche eines Kollektivs aus Kavitäten also eine von zwei möglichen Geometrien einnehmen. Im Folgenden werden die Blasen kleiner als $V_{\text{Halbkugel}}(h = r = a)$ als „kleine“ Blasen bezeichnet. Diejenigen größer als $V_{\text{Halbkugel}}(h = r = a)$ werden „große“ Blasen genannt.

7.2.2 Koexistenz der beiden Blasenzustände

Mit der Randbedingung eines für alle Einheitszellen identischen Krümmungsradius r_g bleibt zur vollständigen Definition des Expansionsverlaufs lediglich die Aufteilung der Einheitszellen auf „kleine“ und „große“ Blasen zu bestimmen. Um die Frage zu klären, wie sich die Grenzflächen eines Kollektivs auf die möglichen zwei Blasenzustände aufteilen, betrachten wir zunächst zwei ideale kugelförmige Luftblasen unter Wasser mit den Radien r_1 und r_2 . Verbindet man diese beiden Blasen mit einem infinitesimal kleinen Rohr miteinander, so pumpt die kleinere der Blasen, die einen höheren Innendruck besitzt, ihre Luft in die große Blase. Durch das sich verringende Volumen nimmt die Krümmung der kleineren Blase weiter zu, während die Krümmung der großen Blase abnimmt. Die Druckdifferenz als treibende Kraft des Vorgangs steigt dadurch weiter an. Der Gasaustausch zwischen den beiden Blasen findet so lange statt, bis die kleine Blase vollständig verschwunden ist [94]. So wird eine Oberflächenminimierung für das gegebene Volumen erreicht. Für den Fall, dass $r_1 = r_2$, befinden sich die Blasen theoretisch im Gleichgewicht. Dabei handelt es sich jedoch um einen labilen Gleichgewichtszustand. Da jede minimale Volumenverschiebung zwischen den Blasen dazu führt, dass eine Blase vollständig von der anderen aufgezehrt wird, kommt diesem theoretischen Gleichgewicht keine reale physikalische Bedeutung zu.

Durch das Pinning der Grenzflächen am Kavitätenrand wird der Radius der Grenzflächen durch $r_g \leq a$ nach unten beschränkt. Anders als beim oberen Beispiel mit zwei freien kugelförmigen Blasen können für gepinnte Blasen stabile Zustände mit $r_1 = r_2$ existieren.

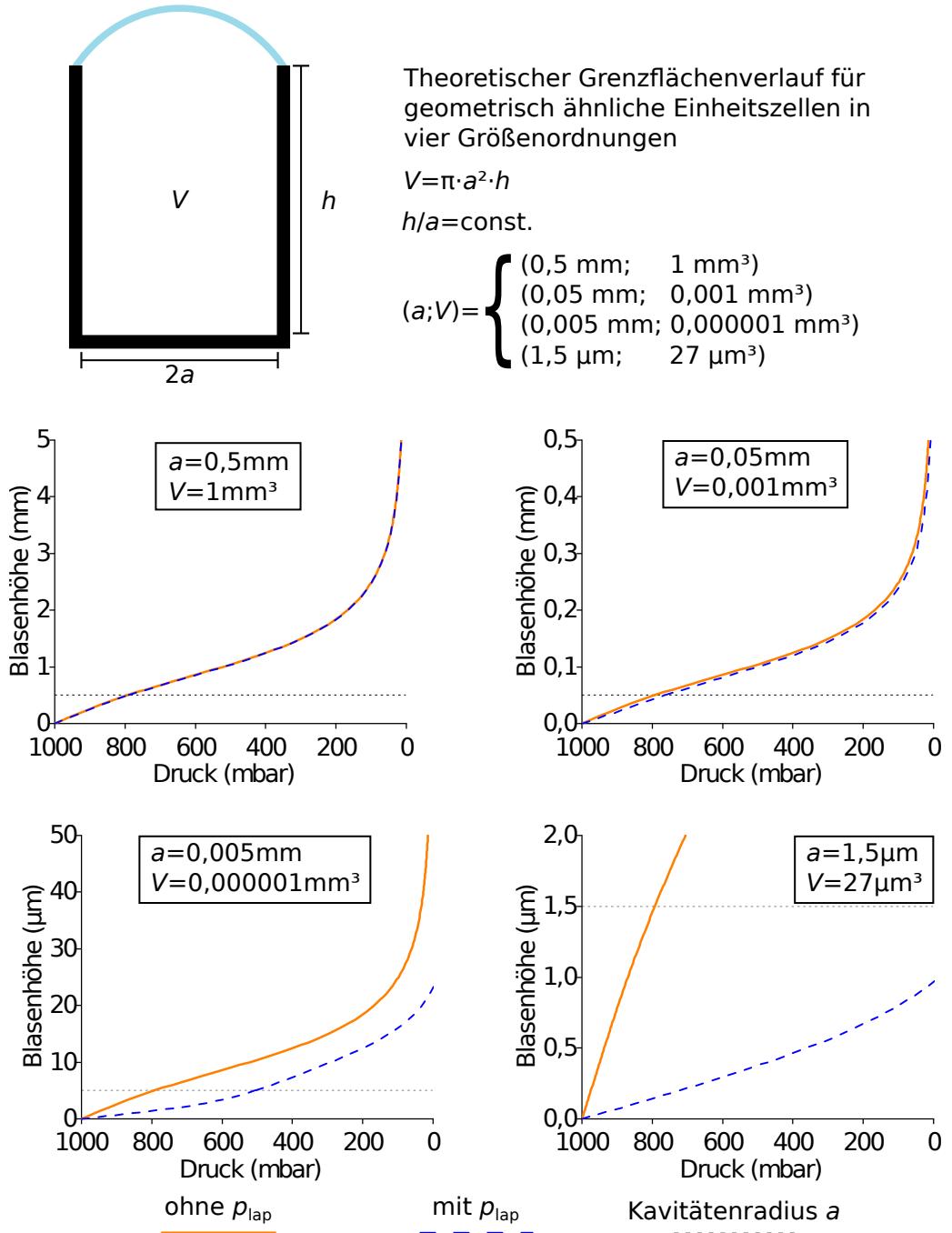


Abbildung 7.7: Der Einfluss, den der Krümmungsdruck auf den Grenzflächenverlauf hat, nimmt entsprechend Gleichung 2.8 mit kleineren Kavitätenöffnungen zu. Die vier Graphen zeigen den Grenzflächenverlauf von Kavitäten unterschiedlicher Größenordnung. Das Aspektverhältnis (h/a) der Kavitäten ist dabei gleich gehalten. Es ist jeweils der berechnete Grenzflächenverlauf mit und ohne Berücksichtigung des Laplacedrucks aufgetragen. Ohne den Laplacedruck führt lediglich das expandierende Luftvolumen zu einem Druckausgleich mit dem angelegten Druck. Da die Kavitäten alle geometrisch ähnlich sind, wird $h = a = r$ ohne den Laplacedruck bei allen Größenordnungen in etwa bei 800 mbar erreicht. Für $a = 0,5 \text{ mm}$ hat der Laplacedruck im Vergleich zur Druckänderung durch Expandieren praktisch keinen Einfluss. Mit kleiner werdendem a nimmt der Einfluss zu und verschiebt die Blasenhöhen zu niedrigeren Drücken. Bei $a = 1,5 \mu\text{m}$ führt der große Beitrag der Krümmung dazu, dass die Blase theoretisch selbst bei absolutem Vakuum nicht die Krümmung einer Halbkugel erreichen würde.

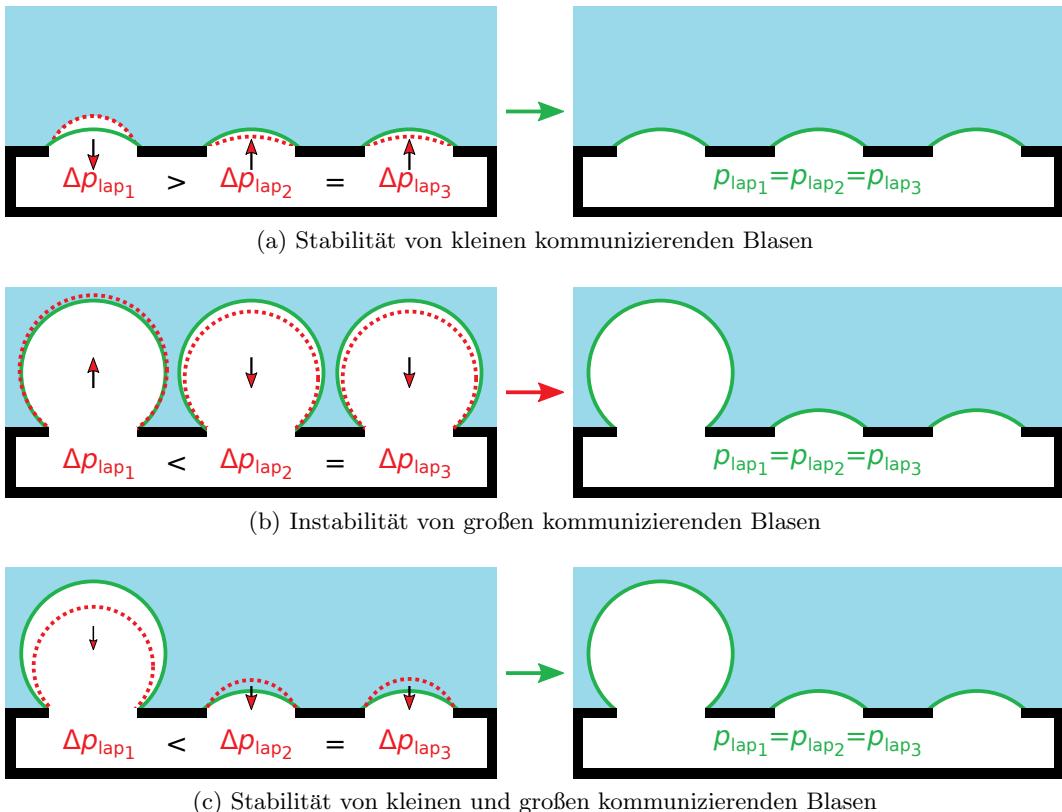


Abbildung 7.8: Stabilitätsbetrachtung verschiedener Anordnungen kommunizierender Kavitäten gegenüber kleiner Störungen. (a) Kommt es bei kleinen kommunizierenden Blasen zu einer Volumenverschiebung, vergrößert sich die Krümmung der gewachsenen Blase. Die resultierende Kraft wirkt der Volumenverschiebung entgegen. Die Anordnung ist stabil. (b) Bei mehreren großen Blasen tritt der entgegengesetzte Fall ein. Die vergrößerte Blase hat eine geringere Krümmung und expandiert entsprechend weiter. Der Zustand ist nicht stabil und führt dazu, dass alle Blasen bis auf eine einzige verschwinden. (c) Die Kombination aus einer großen und vielen kleinen Blasen ist stabil, da bei einer Volumenverschiebung, bei der das Gesamtvolumen gleich bleibt, die Krümmung der kleinen Blasen stärker abnimmt als die der großen Blase.

Diese beiden „kleinen“ Blasen befinden sich in einem stabilen Gleichgewicht. Im Gegensatz zu „großen“ Blasen bewirkt eine Verschiebung des Volumens in diesem Fall, dass die nun kleinere der beiden Blasen eine geringere Krümmung besitzt, während die Krümmung der größeren Blase zunimmt. Die resultierende Druckdifferenz wirkt also als rückstellende Kraft und beide Blasen bleiben gleich groß. Bei den beiden bisher betrachteten Fällen führte eine Volumenverschiebung stets dazu, dass eine Krümmung wuchs, während die andere kleiner wurde. Dadurch war das Vorzeichen des Druckgefälles und somit die qualitative Grenzflächenbewegung direkt gegeben.

Nun soll als letzter möglicher Fall die Koexistenz einer „kleinen“ und einer „großen“ Blase betrachtet werden. Bei dieser Konstellation wächst oder schrumpft die Krümmung nun gleichzeitig für beide Blasen. Bei einem Gasaustausch beider Blasen ändert jedoch die „kleine“ ihren Radius und damit ihre Krümmung stärker als die „große“. Dies führt wiederum zu einer rückstellenden Kraft. Damit befinden sich eine „große“ und eine „kleine“ gepinnte Blase mit gleichem Radius in einem stabilen Gleichgewicht. In Schaubild 7.8 werden die Mechanismen der drei möglichen Konstellationen skizziert. Die oben geführte Argumentation gilt genauso auch für eine Anzahl verbundener Kavitäten größer als $n = 2$. Zusammengefasst bedeutet das:

- **identischer Krümmungsradius** r_{global} für alle Grenzflächen
 - „kleine“ Blasen bilden gemeinsam einen **stabilen** Zustand
 - „große“ Blasen bilden gemeinsam einen **instabilen** Zustand
 - eine „große“ Blase bildet mit „kleinen“ Blasen einen **stabilen** Zustand
- ⇒ In einem Verbund aus Einheitszellen kann maximal eine „große“ Blase existieren.

7.2.3 Druckabhängiger Grenzflächenverlauf

Im Folgenden wird der Verlauf der Luft-Wasser-Grenzflächen bei sinkendem Außendruck betrachtet. Beginnend mit eben gefüllten Kavitäten bei $p_{\text{Luft}} = p_0$ expandieren zunächst alle Grenzflächen und wölben sich nach außen. Das Gesamtvolumen von n Zellen entspricht dabei zunächst also:

$$V_{\text{Segm}(-)} = n \cdot V_{\text{Segm}_-}(a, h) \quad \text{mit } h \leq a \quad (7.7)$$

Die n Blasen wachsen gleichmäßig an, bis sie den Zustand einer Halbkugel mit Höhe und Radius $r = h = a$ erreicht haben. Fällt der von außen an das System angelegte Druck p_{Luft} noch weiter ab, so wird nach der Erklärung im vorigen Abschnitt zunächst eine einzige „große“ Blase entstehen. Aufgrund des für alle Einheitszellen gültigen Krümmungsradius r_{global} müssen alle anderen Grenzflächen nach Erreichen der Halbkugel wieder flacher werden, sobald eine einzige Fläche weiter nach außen expandiert.

Für ein Kollektiv aus n Kavitäten lässt sich das Gesamtvolumen nach der Aufspaltung in 1 große Blase und $(n - 1)$ kleine Blasen folgendermaßen zusammenfassen:

$$V_{\text{Ges}(+-)} = (n - 1) \cdot V_{\text{Segm}_-}(a, h_-) + V_{\text{Segm}_+}(a, h_+) \quad (7.8)$$

Es gilt zu beachten, dass mit $V_{\text{Segm}(+-)}$ bzw. $V_{\text{Segm}(-)}$ immer nur das zusätzlich entstehende Volumen durch das Abweichen der Grenzflächen vom flachen Anfangszustand gemeint ist. Um das komplette Luftvolumen V_{Ges} in den lufthaltenden Strukturen zu erhalten, muss noch das Anfangsvolumen $n \cdot V_0$ addiert werden. Es wird nun festgelegt, die Höhe h_+ der „großen“ Blase als Variable zu wählen. h_- wurde entsprechend ersetzt. Dazu wird ausgenutzt, dass sich eine „kleine“ und eine „große“ Blase zu einer Vollkugel ergänzen.

Da das gesamte System nur noch von der größeren der beiden Blasenhöhen abhängt, wird dieses der Übersichtlichkeit wegen folglich nur noch als $h (= h_+)$ bezeichnet.

$$V_{\text{Kugel}}(a, h) = V_{\text{Segm}_-}(a, h_-) + V_{\text{Segm}_+}(a, h) \quad (7.9)$$

$$V_{\text{Kugel}}(a, h) = \frac{(a^2 + h^2)^3 \cdot \pi}{6 \cdot h^3} \quad (7.10)$$

$$V_{\text{Ges}_{(+-)}}(a, h) = (n - 1) \cdot \left(V_{\text{Kugel}}(a, h) - V_{\text{Segm}_+}(a, h) \right) + V_{\text{Segm}_+}(a, h) \quad (7.11)$$

Damit ist das Volumen für alle nach außen gewölbten Blasen ($h \geq 0$) definiert:

$$0 \leq h \leq a \Rightarrow V_{\text{Ges}} = V_{\text{Segm}_{(--)}}(h) \quad (7.12)$$

$$a \leq h \Rightarrow V_{\text{Ges}} = V_{\text{Segm}_{(+-)}}(h) \quad (7.13)$$

$$h = a \Rightarrow V_{\text{Segm}_{(--)}} = V_{\text{Segm}_{(+-)}} = V_{\text{Halbkugel}}(r = a) \quad (7.14)$$

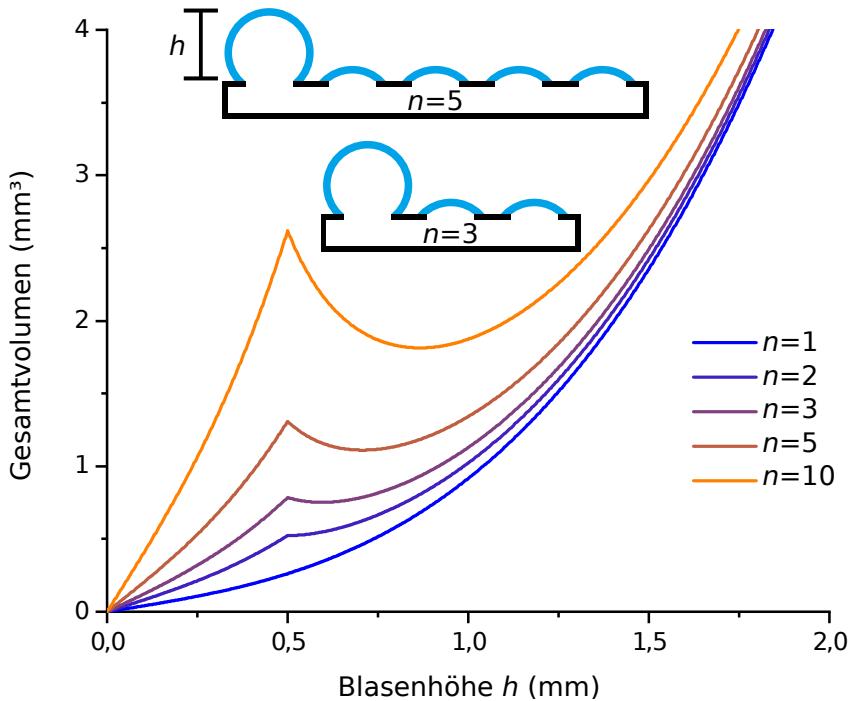
Schaubild 7.9 zeigt den Verlauf des Gesamtvolumens aller gewölbten Grenzflächen in Abhängigkeit der Höhe h der „großen“ Blase. Es werden Kurven für verschiedene Anzahlen $n = \{1, 2, 5, 10\}$ kommunizierender Einheitszellen dargestellt. Die Einheitszellen haben die Maße $a = 0,5 \text{ m}$ und $V_0 = 1 \text{ mm}^3$. Wie sich erkennen lässt, entspricht der Verlauf für $n = 1$ dem bekannten Verlauf einer einzelnen Kavität. Für $n = 2$ folgt die Kurve für $h > a$ dem normalen Kugelvolumen, da die beiden Volumina zu einer Vollkugel kombiniert werden können.

Ab $n = 3$ kommunizierenden Einheitszellen nimmt der Verlauf des Gesamtvolumens jedoch eine andere Form an. Statt wie für $n = 1$ und $n = 2$ stetig zu wachsen, fällt das Gesamtvolume nach dem Übergang zunächst ab. Je größer die Anzahl der Zellen n ist, desto größer ist die Höhe h_{ident} , ab der $V_{\text{Ges}_{(+-)}}(h) \geq V_{\text{Halbkugel}}$ wieder erreicht wird. Zudem steigt mit n auch die Tiefe des lokalen Minimums $\Delta V = V_{\text{Halbkugel}} - \min(V_{\text{Ges}})$. Der Verlauf von V_{Ges} für $h > a$ führt in diesem Fall zu einem Widerspruch. Wenn man luftgefüllte kommunizierende Kavitäten einem stetig abnehmenden Außendruck aussetzt, so wachsen die anfangs ebenen Grenzflächen stetig an, bis $V_{\text{Ges}} = V_{\text{Halbkugel}}$ erreicht ist. Es wurde bewiesen, dass die einzige Möglichkeit für $V_{\text{Ges}} > V_{\text{Halbkugel}}$ durch $V_{\text{Ges}_{(+-)}}$ gegeben ist. Da V_{Ges} jedoch nicht monoton wächst, kommt es beim Übergang zwischen den beiden Teilgraphen ab $n = 3$ zu einem unerwarteten Verhalten.

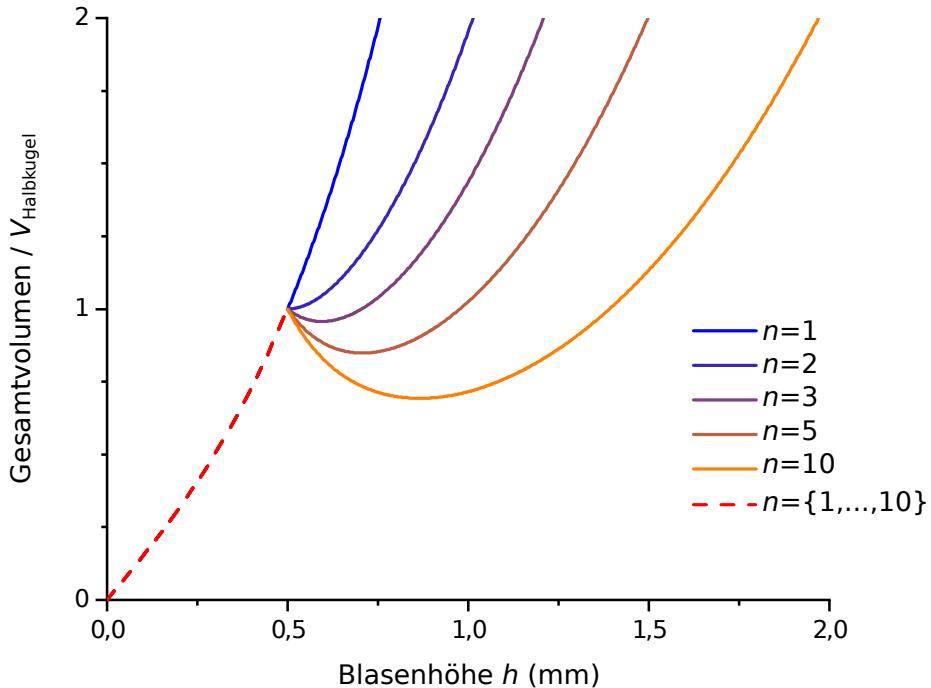
Ein direkter Übergang zwischen den beiden Kurven scheint durch den Schnittpunkt der Kurven bei $h = a$ grundsätzlich möglich. Der Bereich von $V_{\text{Ges}_{(+-)}}$ mit negativer Steigung kann jedoch nicht unter der grundlegenden Voraussetzung von identischen Krümmungen aller Zellen beschriften werden, da eine Volumenabnahme als Folge von sinkendem Außendruck physikalisch auszuschließen ist. Dieser Bereich der Blasenhöhe muss also auf irgendeine Art „übersprungen“ werden.

Um die Parameter r_g bzw. h_g direkt in Abhängigkeit eines angelegten Außendrucks zu bestimmen, wurde zusätzlich zur Volumenänderung auch der Laplace-Druck berücksichtigt. Mit dem Druckgleichgewicht aus Gleichung 7.6 und dem Volumen $V_{\text{Ges}_{+-}}$ aus Gleichung 7.11 ergibt sich $p_{\text{Luft}_{+-}}$ zu:

$$p_{\text{Luft}_{+-}} = p_0 \cdot \frac{V_0}{V_{\text{Ges}_{(+-)}}(a, h) + V_0} - \frac{4 \cdot \sigma \cdot h}{a^2 + h^2} - p_{\text{hyd}} \quad (7.15)$$



(a) Absolutes Gesamtvolumen von Kavitätsverbünden mit Kavitätenanzahlen $n = \{1, 2, 5, 10\}$ ($a = 0,5 \text{ mm}$, $V_0 = 1 \text{ mm}^3$)



(b) Gesamtvolume von Kavitätsverbünden normiert auf das Volumen bei $h = a$ (Halbkugeln)

Abbildung 7.9: Volumenverlauf von Kavitätenverbünden mit unterschiedlicher Anzahl an Kavitäten. Das Gesamtvolumen wurde unter der Bedingung einer identischen Grenzflächenkrümmung berechnet. Jeweils eine der Grenzflächen pro Verbund bildet nach Erreichen von $h = r = a$ sprunghaft eine große Blase aus. Ab $n = 3$ weisen die Graphen keine stetige Volumenzunahme mehr auf. Stattdessen fällt das Volumen für einen bestimmten Bereich der Blasenhöhe unter das Volumen bei $h = r = a$. Dieser Bereich wächst mit der Anzahl der kommunizierenden Kavitäten an.

Das Schaubild 7.10 zeigt den Verlauf der Blasenhöhe bzw. des Radius in Abhängigkeit des angelegten Drucks über der Wasseroberfläche. Der anfängliche Luftdruck wurde mit $p_0 = 1000$ mbar etwas niedriger als der Normluftdruck auf Meereshöhe von 1013,25 mbar gewählt. Dies dient lediglich der besseren Übersicht und hat keinen Einfluss auf den qualitativen Verlauf der Kurven und die daraus resultierenden Folgerungen. Für spätere Vergleiche von Messungen mit theoretischen Verläufen wurde der tatsächlich gemessene Luftdruck verwendet. Wie bereits bei den einzelnen Kavitäten wurde der hydrostatische Druck einer Wassersäule über den kommunizierenden Kavitäten vernachlässigt. $p_{\text{hyd}} > 0$ hat lediglich einen konstanten Offset des Anfangsdrucks zur Folge. Es wurden Kurven für $n = \{1, 2, 3, 5, 10\}$ sowie für die beiden vorigen Beispielgeometrien unterschiedlicher Größenordnung aufgetragen.

In Abb.7.11 wird direkt ersichtlich, dass zwischen den beiden Kurven, die den Grenzflächenverlauf beschreiben, ein Sprung der Krümmungsradien stattfinden muss, bei dem schlagartig zwischen den beiden Kurven gewechselt wird. Der vermutete Übergang zwischen den beiden Kurven findet bei $h = r_g \min = a$ statt. Der Sprung muss dabei zur Höhe h_{ident} auf der oberen Kurve gehen, bei dem der selbe Druck gilt wie bei $h = a$. Nach dieser Annahme findet der Sprung für alle Anzahlen an zusammenhängenden Kavitäten n beim identischem Druck statt. Die Sprungweite des Radius ist jedoch stark abhängig von der Kavitätenanzahl n .

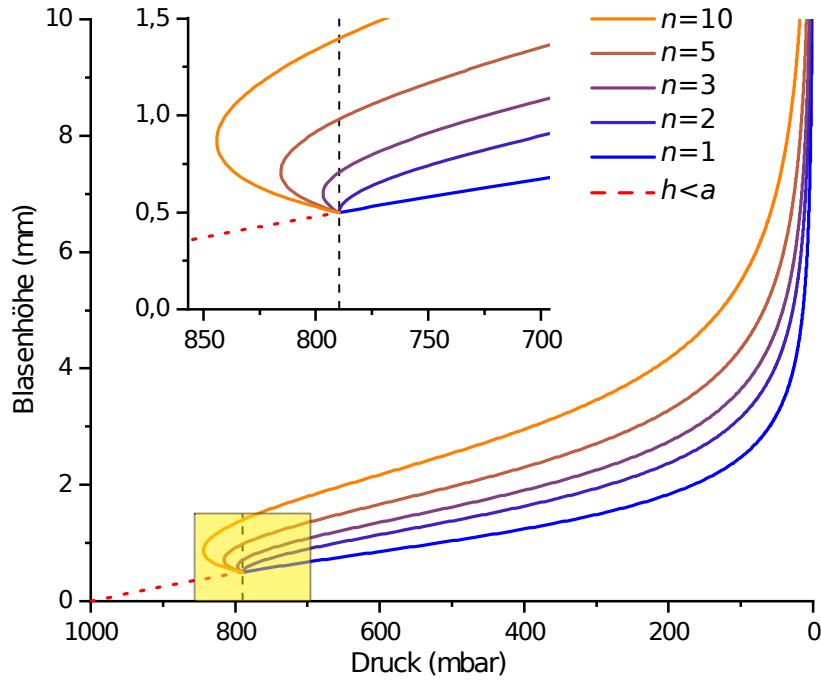
Da eine übermäßig herausstehende Blase nicht nur den Widerstand, sondern auch die Gefahr des Luftverlustes erhöht, sind hinsichtlich der Stabilität und des Nutzens einer Luftsicht zwei Dinge von Interesse. Zum einen ist zu verifizieren, ob sich der von n unabhängige Übergangsdruck experimentell bestätigen lässt. Des Weiteren ist die absolute Größe der gewachsenen Blase bei einem vorgegebenen Druck relevant, da eine Blase bei Strömung umso leichter abgetragen wird, je größer und exponenter diese ist. Bevor die theoretische Betrachtung mit Experimenten verglichen wird, werden noch einmal die wichtigsten Annahmen und getroffenen Prognosen zusammengefasst:

- Druckausgleich bedingt gleichen Radius aller Grenzflächen
 - homogenes Wachstum aller Kavitäten bis $V_{\text{Ges}} = V_{\text{Halbkugel}}$
 - Anwachsen einer einzelnen Blase ab $V_{\text{Ges}} > V_{\text{Halbkugel}}$
- ⇒ Es existiert ein physikalisch verbotener Bereich, der mit der Anzahl n der kommunizierenden Blasen wächst und der einen „Sprung“ der Radien erfordert.

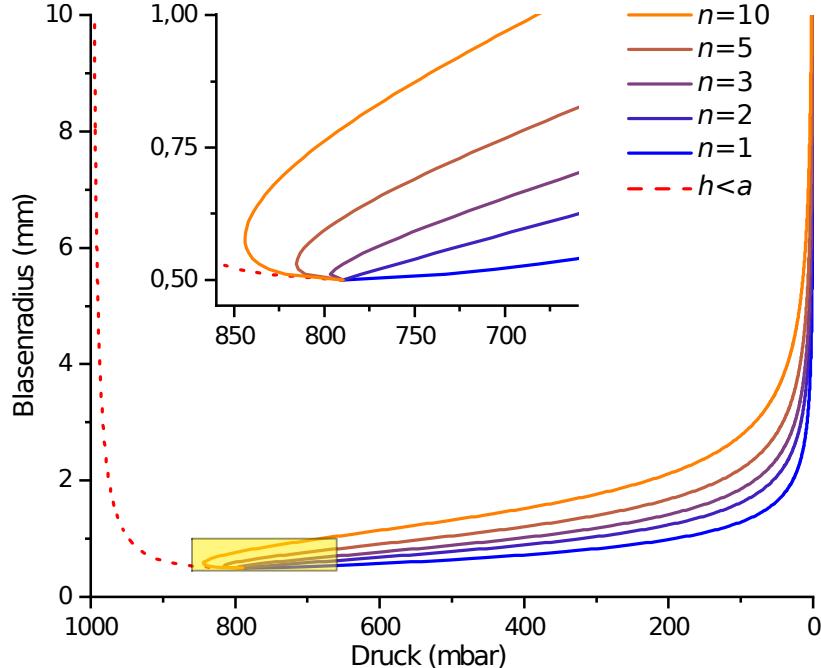
7.3 Druckexperimente an zylindrischen Kavitäten

Um die zuvor getroffenen Vorhersagen über das Verhalten von kommunizierenden zylindrischen Kavitäten zu überprüfen, wurden entsprechende Proben hergestellt und Experimente durchgeführt. Ziel der Experimente war zum einen der Beweis des vorhergesagten verbeten Bereichs. Dieser Bereich sollte sich indirekt über eine Unstetigkeit der druckabhängigen Blasenhöhe $h(p_{\text{Luft}})$ nachweisen lassen. Das zweite Ziel war die Bewertung der Lufthaltung eines Kavitätenverbunds, indem der Druck beim tatsächlichen Luftverlust durch Ablösen einer Blase bestimmt wurde.

Damit die Experimente möglichst genau mit dem theoretischen Modell übereinstimmen, musste insbesondere darauf geachtet werden, dass die Kontaktlinie der drei Phasen möglichst ortsfest war. Das bedeutet, dass sich die Luft-Wasser-Grenzfläche nicht von dem Kavitätenrand ablösen sollte. Um dies zu gewährleisten, wurde bei der im Folgenden beschriebenen Probenpräparation auf zwei Faktoren geachtet. Es wurde versucht, eine möglichst scharfe, rechtwinklige Kante am Kavitätenrand zu erhalten. Eine abgerundete



(a) Druckabhängiger Grenzflächenverlauf $h(p)$: $a = 0,5 \text{ mm}$, $V_0 = 1 \text{ mm}^3$,
 $n = \{1, 2, 5, 10\}$



(b) Druckabhängiger Grenzflächenverlauf $r(p)$: $a = 0,5 \text{ mm}$, $V_0 = 1 \text{ mm}^3$,
 $n = \{1, 2, 5, 10\}$

Abbildung 7.10: Druckabhängiger Grenzflächenverlauf kommunizierender Kavitäten. Die Graphen (a) und (b) zeigen den Verlauf der Blasenhöhe bzw. des Blasenradius in Abhängigkeit eines angelegten Drucks. Die Kurven für $n \geq 3$ zeigen einen besonderen Verlauf. Nach dem Erreichen der Form einer Halbkugel müsste der Druck zunächst wieder kurze Zeit ansteigen, um ein stetiges Wachstum beim Übergang vom homogenen zum heterogenen Grenzflächenwachstum zu ermöglichen. Die Ausprägung dieses Teils der Kurven steigt mit wachsendem n an.

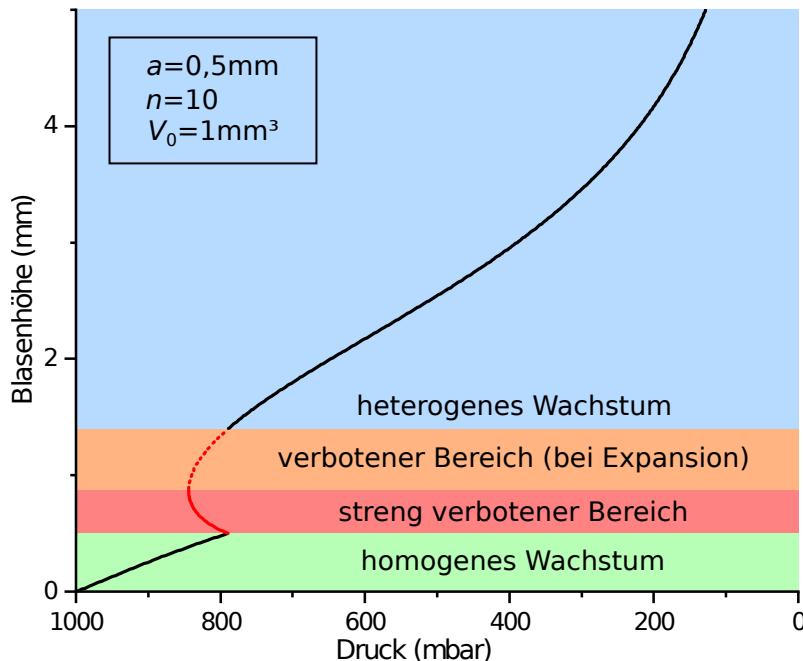


Abbildung 7.11: Unterteilung des Höhenverlaufs $h(p)$ in verschiedene Bereiche. Beginnend bei $p_0 = 1000$ mbar expandieren die Blasen gleichmäßig (homogenes Wachstum). Nach dem Erreichen von $h = a$ bei 790 mbar schließen sich zwei verbotene Bereiche an. Diese Bezeichnung bezieht sich auf einen stetigen Druckverlauf. Die Kurve, die das heterogene Blasenwachstum beschreibt, kann erst wieder ab dem Druck $p(h = a) = 790$ mbar beschritten werden. Die beiden verbotenen Bereiche müssen dabei „übersprungen“ werden. Der gestrichelte Teil des verbotenen Bereichs ist nur beim Anlegen des Unterdrucks verboten, kann jedoch in anderer Richtung, von 0 mbar zu 1000 mbar beschritten werden. In diesem Fall wäre dann ein Teilbereich der Kurve des homogenen Wachstums verboten.

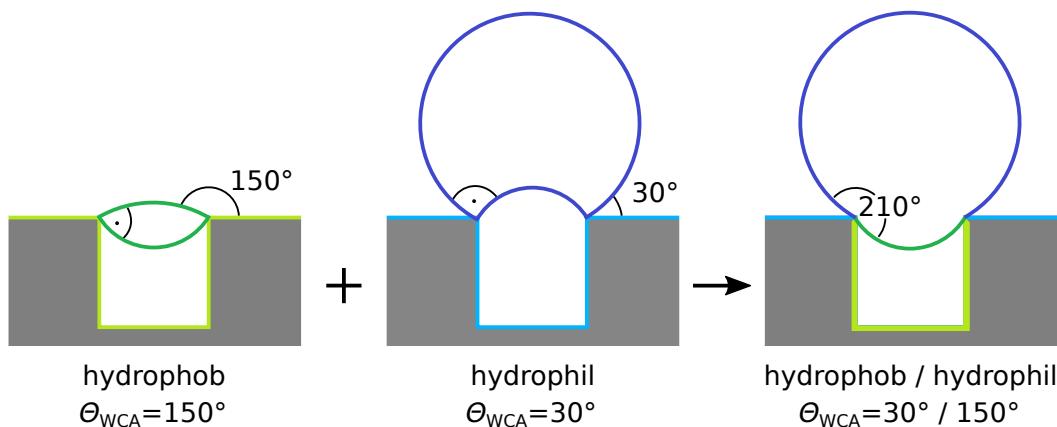
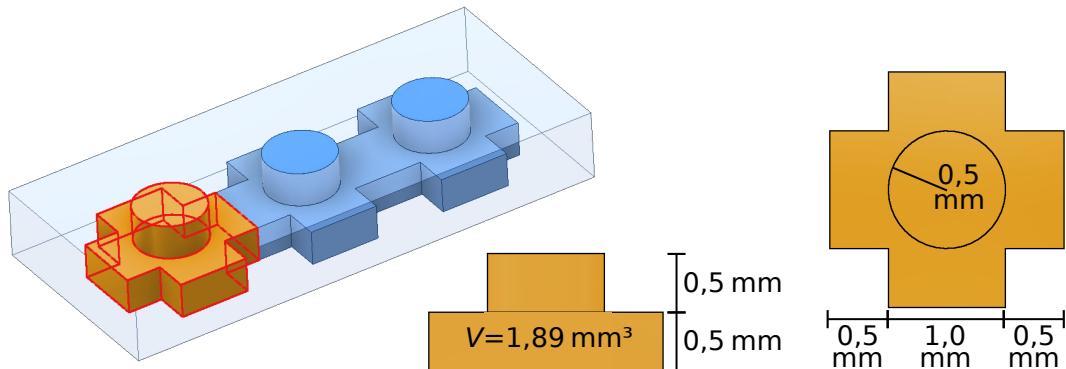


Abbildung 7.12: Schematische Darstellung einer heterogenen Beschichtung zur Verbesserung des Pinnings der Kontaktlinie der 3 Phasen. Eine Kombination von hydrophoben Innenwänden und hydrophilen Oberflächen bietet einen vergrößerten Volumenbereich der Luft, innerhalb dessen die Blase am Kavitätenrand gepinnt bleibt.

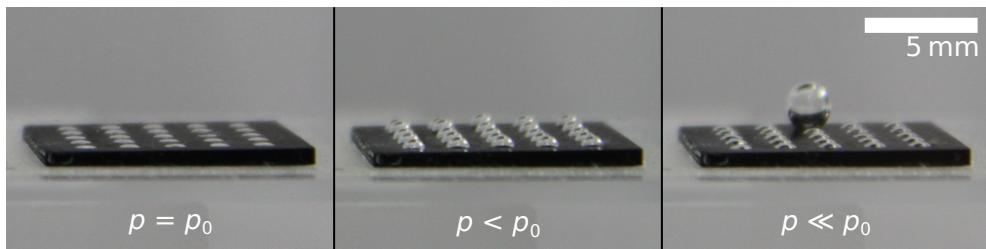
Kante hätte hingegen zu einem kontinuierlichen Wandern der Kontaktlinie geführt. Um das Pinning der Kontaktlinie weiter zu verbessern, wurde die Kante als Übergang von einem Bereich hohen Wasserkontaktwinkels im Inneren der Kavitäten zu einem niedrigen Kontaktwinkel an der Probenoberseite gestaltet. Der hydrophobe Teil im Inneren erschwerte dabei ein Eindringen des Wassers in die Kavitäten. Der hydrophobe Teil verhindert ein seitliches Vergrößern der Luftblase bei Unterdruck. Beide Faktoren hielten damit den Basiskreis der Blasen über einen größtmöglichen Volumenbereich konstant (Abb. 7.12).

7.3.1 3D-gedruckte Lochproben

Die Strukturen, die in einem ersten Experiment verwendet wurden, waren additiv mittels Stereolithographie gefertigt (siehe Abschn. 6.1), und anschließend in schwarz eingefärbtem Epoxidharz repliziert worden (siehe Abschn. 3.3). Abbildung 7.13 zeigt ein CAD-Modell einer solchen Einheitszelle sowie Bilder der fertigen Proben aus Epoxidharz. Für das Färben wurde eine geringe Menge $\ll 1\%$ einer Farbpaste (Universal-Farbpaste tiefschwarz von R&G Faserverbundwerkstoffe) zu dem Harz gegeben, bis eine tiefe schwarze Farbe erreicht war. Eine genaue Dosierung war aufgrund der hohen Viskosität schwierig. Bei den zugegebenen Mengen waren jedoch keine negativen Einflüsse auf das Epoxidharz zu erkennen. Jede der Einheitszellen bestand aus einem kreuzförmigen Hohlraum und einer zylindrischen Öffnung. Die Einheitszellen hatten ein Volumen von $V_0 = 3 \text{ mm}^2 \cdot 0,5 + \pi \cdot 0,5^2 \cdot 0,5 = 1,89 \text{ mm}^3$ und eine Öffnung mit Durchmesser 1 mm. Damit sich die Strukturen durch Abformen replizieren ließen, musste die Unterseite zunächst offen gedruckt werden. Das abgeschlossene Volumen wurde später erreicht, indem die Probenunterseite nachträglich verschlossen wurde. Bevor die Proben jedoch geklebt und beschichtet werden konnten, wurden zunächst noch Ober- und Unterseite der Proben mit einem feinen Schleifpapier glatt geschliffen. Zum einen wurden so die freien Oberflächen des Harzes, die beim Gießen aufgrund von Kapillarkräften Unebenheiten aufwiesen, geglättet. Und zum anderen wurden dadurch ebenfalls kleine Unebenheiten, die beim 3D-Druck auftraten, ausgeglichen und so für die spätere Fixierung der Proben ein optimaler Kontakt gewährleistet. Nach dem Schleifen wurden die Proben mit einem digitalen Messschieber vermessen. Die endgültigen Dicken der anfangs 1 mm starken Proben bewegten sich nach dem Schleifen zwischen 0,64 mm (1er und 2er) und 0,74 mm (3er). Der Mittelwert der Dicke betrug $\bar{d} = 0,70 \pm 0,04 \text{ mm}$. Durch die verringerte Dicke im Vergleich zum ursprünglichen



(a) CAD-Zeichnung der sterolithographisch hergestellten Lochstrukturen



(b) Grenzflächenverlauf am Beispiel einer Kavitätenstruktur aus Epoxidharz mit 25 Zellen

Abbildung 7.13: (a) Die Proben bestehen aus aneinander gesetzten identischen Einheitszellen. Durch den kreuzförmigen Hohlraum sind alle Kavitäten miteinander verbunden. Die Bilderreihe in (b) zeigt einen typischen Verlauf der Luft-Wasser-Grenzfläche unter Einfluss von Unterdruck. Bei p_0 sind alle Kavitäten eben gefüllt. Wenn der Außendruck abfällt, wachsen zunächst alle Kavitäten gleichmäßig an. Die dritte Aufnahme zeigt das heterogene Wachstum mit einer einzelnen großen Blase. Die kleinen Blasen sind dabei wieder kleiner geworden.

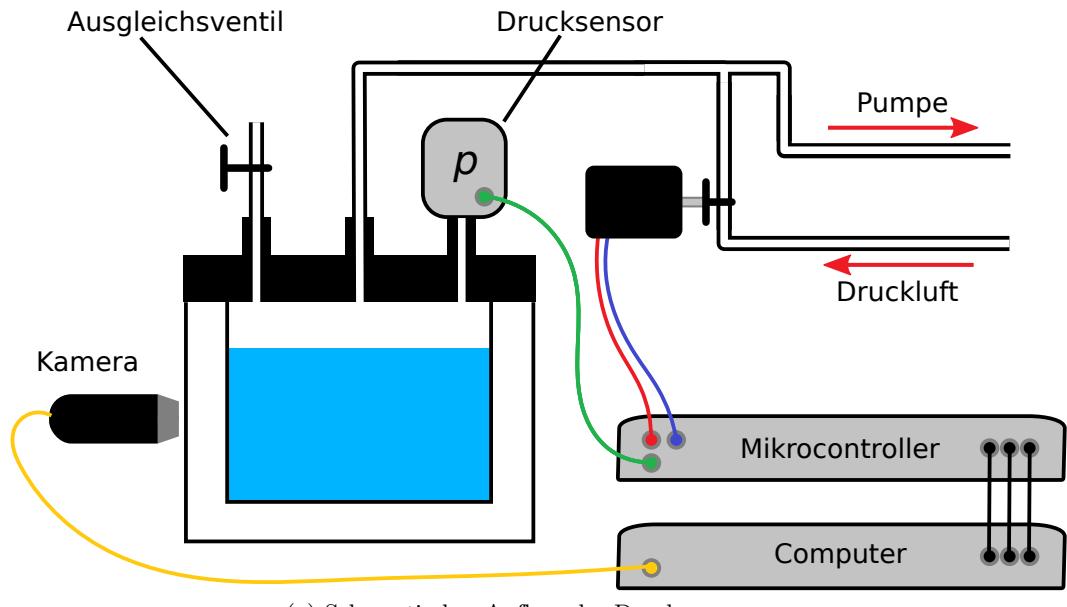
Probendesign musste das Anfangsvolumen V_0 angepasst werden. Unter der Annahme, dass der Abtrag in etwa gleichmäßig auf Ober- und Unterseite verteilt war, berechnete sich das tatsächliche Volumen zu $V_{0\text{real}} = \frac{0,7\text{mm}}{1,0\text{mm}} \cdot 1,89 \text{ mm}^3 = 1,32 \text{ mm}^3$.

Um zu gewährleisten, dass die Luft-Wasser-Grenzfläche an der Öffnung gepinnt blieb und die Wasserkontaktlinie nicht wanderte, wurden die Proben heterogen beschichtet. Die Innenseiten der Kavitäten wurden mittels Teflon hydrophob beschichtet, während die obere Fläche mit Poly(2-vinylpyridine) (P2VP) hydrophil beschichtet wurde (Abb. 7.12). Dadurch konnte ein heterogener Kontaktwinkel ähnlich des *Salvinia-Effekts* erzielt werden. Die mit P2VP beschichtete Fläche war mit einem WCA von 45° bis 55° hydrophil [95], während die innen liegenden Seitenwände der Zellen mit der Teflonbeschichtung einen WCA von $\Theta_{\text{stat.}} = 119^\circ$ aufwiesen [68]. Zunächst wurden die Proben mit einem doppelseitigen Klebeband auf einen Glasprobenträger geklebt. Die 1%-Lösung (w/v) von Teflon AF1600 in FC-77 wurde in die Kavitäten pipettiert. Überschüssige Lösung wurde mit einem Papier-tuch abgewischt und aus den Löchern gesaugt. Anschließend wurde die Probe für 30 min auf einer 80°C heißen Heizplatte getrocknet. Dadurch wurden letzte Lösemittelreste aus der Beschichtung entfernt und die Haftung verbessert. Der vom Hersteller DuPont empfohlene Einbackvorgang des Teflons, bei dem das Material über die Glasübergangstemperatur erhitzt werden muss, konnte nicht angewendet werden. Der Glasübergang von Teflon AF1600 liegt bei 160°C und damit weit über dem Erweichungspunkt der Epoxidharzstrukturen. Nach dem Trocknen der hydrophoben Beschichtung wurde die hydrophile Beschichtung aufgebracht. Dazu wurden einige Tropfen der 5%-igen P2VP Lösung (w/v) in Ethanol auf die Oberfläche der Proben gebracht, von Hand dünn verteilt und anschließend für 30 min auf der Heizplatte bei 80°C eingebacken.

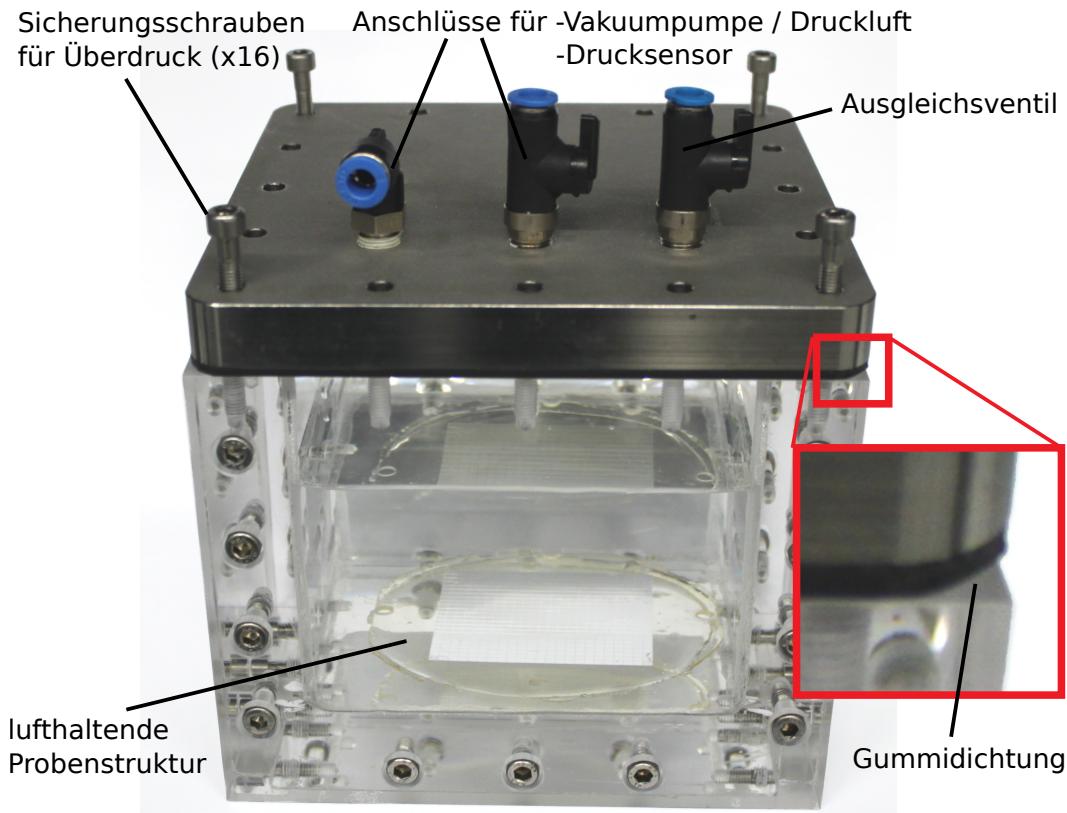
Diese Proben wurden in unterschiedlichen Anzahlen zusammenhängender Kompartimente angefertigt. Die verwendeten Kavitätenzahlen betrugen $n = \{1, 2, 3, 4, 5, 25\}$. Wie oben bereits erwähnt, wurden verschiedene Messgrößen beim Anlegen eines steigenden Unterdrucks bestimmt. Zunächst wurden der Druck und die Weite d_r des „Sprungs“ der Blasenhöhe gemessen. Zuletzt wurde der Druck, bei dem der tatsächliche Luftverlust durch Aufsteigen einer Blase auftrat, bestimmt. Die Messung wurde an den 6 verschiedenen Proben $n = \{1, 2, 3, 4, 5, 25\}$ gleichzeitig durchgeführt. Die Messung wurde 10-fach wiederholt. Die minimal mögliche Druckdifferenz zwischen den aufgenommenen Bildern betrug $\Delta p = 10$ mbar. Dies war bedingt durch die Aufnahmedauer der Spiegelreflexkamera (Canon EOS 500D) in Kombination mit der Steigung der gefahrenen Druckrampe. Diese wurde auf $\frac{\delta p}{\delta t} = 3 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$ gewählt. Es ließ sich zwar eine beliebig langsame Rampe mit der gefertigten Druckzelle (Abb. 7.14) fahren, jedoch gäste das Wasser bei angelegtem Unterdruck kontinuierlich aus. Das so entstehende zusätzliche Gasvolumen zeigte sich durch kleine Gasblasen auf allen Oberflächen in der Druckzelle. Dieses Gas konnte sich natürlich auch an die zu vermessenden Blasen anlagern und so deren Volumen verfälschen. Die absolute Dauer einer Messung wurde entsprechend zu minimieren versucht.

Bei der Bestimmung des Druckwertes der „Sprünge“ wurde neben einer übermäßig großen Höhenänderung zwischen zwei Aufnahmen auch auf den Umkehrpunkt der kleineren Blasen von „wachsend“ zu „schrumpfend“ geachtet. Für die Auswertung wurden die Aufnahmen gesucht, bei denen der gesuchte Sprung bereits stattgefunden hatte und abgeschlossen war. Das heißt, dass der tatsächliche Druck innerhalb dieser und der vorangegangenen Aufnahme lag. Im Falle dieser ersten Messung beträgt dieses Intervall 10 mbar. Die angegebenen Messwerte entsprechen genau der Mitte dieses Bereichs. Von den gemessenen Druckwerten wird zudem der hydrostatische Druck abgezogen, der während allen Messungen mit der Druckzelle $p_{\text{hyd}} = 5 \pm 1$ mbar betrug. Als zusätzlicher Fehler kommt die Abweichung des tatsächlichen Druckwerts zum Aufnahmezeitpunkt vom Auslösewert hinzu. Diese Abweichung wurde ebenfalls mit ± 1 mbar abgeschätzt. Diese systematischen Fehler betragen zusammen also $\Delta p_{\text{syst.}} \pm 7$ mbar und sind für alle Messwerte gleich.

Abbildung 7.15 zeigt die über 10 Messungen gemittelten Druckwerte beim Auftreten des Sprungs der Radien, sowie den Druckwert beim Luftverlust durch das Lösen einer Blase. Wie in Abschnitt 7.2 theoretisch vorhergesagt, zeigt die Blasenhöhe für $n = \{1, 2\}$ einen strikt stetigen Verlauf. Erst ab einer Kavitätenanzahl $n = 3$ tritt ein beobachtbarer Sprung der Höhe auf. Dieser konnte jedoch nur bei 5 von 10 Messungen eindeutig einem Messintervall zugeordnet werden. Der Grund dafür liegt darin, dass bei den Proben kein vollständiges Pinning der Wasserkontaktlinie gegeben war, wodurch die Kontaktlinie minimal wandern konnte ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$) und der ohnehin nur wenig ausgeprägte verbotene Bereich (Abb. 7.10) noch kleiner wurde oder sogar vollständig verschwand. Für $n \geq 4$ ließ sich der „Sprung“ jedoch bei allen 10 Messungen eindeutig einer Aufnahme zuordnen. Die Druckwerte des Übergangs bewegten sich in einem Bereich zwischen 844 mbar ($dp = -168$ mbar) und 807 mbar ($dp = -205$ mbar) bei einem Startdruck von $p_0 = 1012$ mbar. Der theoretisch berechnete Wert für den Übergang lag bei 837 mbar ($dp = -175$ mbar). Da alle Proben, unabhängig der Zellenanzahl, bis zum Übergang bei $h = a$ identisch hätten anwachsen sollen, wurden die Unterschiede auf abweichenden Geometrien der Einheitszellen und auf unterschiedliche Luftfüllung V_0 zu Beginn der Messungen zurückgeführt. Trotzdem ist der Bereich, in dem alle „Sprünge“ auftreten, mit 37 mbar relativ eng.



(a) Schematischer Aufbau der Druckmessungen



(b) Druckzelle mit lufthaltender Säulenprobe L1

Abbildung 7.14: Aufbau der Druckmessungen. Die Druckzelle ist aus 2 cm dicken Plexiglasplatten gefertigt. Das Volumen beträgt $11 \times 11 \times 10 \text{ cm}^3$ ($b \times t \times h$). Die einzelnen Teile waren miteinander verschraubt und zusätzlich verklebt. Der Deckel aus Edelstahl hatte drei Druckluftanschlüsse (6 mm Festo) über den die Druckluftzufuhr, die Vakuumpumpe und der Drucksensor angeschlossen wurden. Zwischen Deckel und Druckkammer wurde eine Gummidichtung gelegt. Bei Unterdruckbetrieb dichtete sich die Zelle so von alleine ab. Für den Betrieb bei Überdruck konnte der Deckel mit der Zelle verschraubt werden. Über einen Mikrocontroller (Arduino Mega 2560) wurde der Drucksensor (MS5803-14BA von Sparkfun) ausgelesen und die Druckluftzufuhr über ein motorisiertes Ventil gesteuert. Der Mikrocontroller war mit einem Computer verbunden, an den die aktuellen Druckwerte übermittelt wurden. Mit dem Computer wurden Aufnahmen der Probe gemacht und mit den Druckdaten verknüpft.

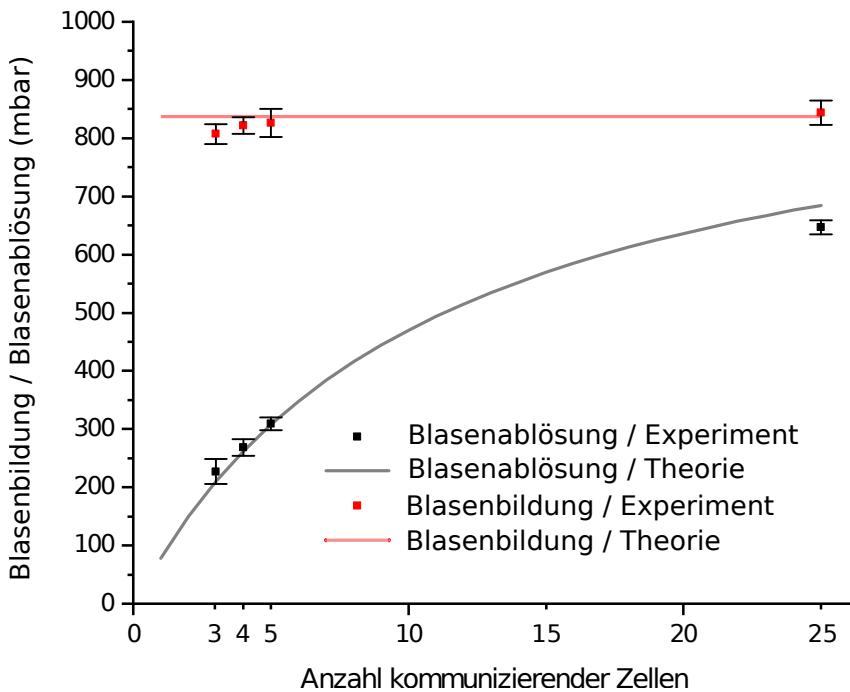


Abbildung 7.15: Vergleich der Messung mit den berechneten Druckwerten bei der Blasenbildung und beim Ablösen der Blase. Es besteht eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Für $n \leq 2$ findet kein Übergang statt, da der Verlauf der Blasenhöhe stetig ist und keinen Sprung aufweist. Die Messwerte des Ablösen der Blasen bei $n \leq 2$ konnten nicht bestimmt werden, weil der minimal erreichte Druck von ca. 200 mbar nicht ausreichte, diese Blasen abzulösen.

Die Auswertung des Luftverlusts durch Blasenablösung anhand der Digitalaufnahmen erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Bestimmung der Sprünge. Im Gegensatz zu den Druckwerten der Sprünge ist hier nun eine viel größere Abweichung zwischen den verschiedenen großen Proben zu erkennen. Der früheste Luftverlust trat bei den Proben mit 25 kommunizierenden Kavitäten auf und fand bei $p_{\text{Verlust}}(n = 25) = 647 mbar statt. Die weiteren Werte fielen mit kleiner werdenden n und betrugen $p_{\text{Verlust}}(n = 5) = 309$ mbar, $p_{\text{Verlust}}(n = 4) = 268$ mbar und $p_{\text{Verlust}}(n = 3) = 227$ mbar. Für $n = 1$ und $n = 2$ war der minimal erreichte Druck von ≈ 200 mbar noch zu hoch, um ein Ablösen der Luftblasen zu erreichen. Auch bei $n = 3$ war nur bei zwei der Messungen ein Ablösen zu beobachten.$

Die Form der großen Luftblasen, direkt bevor sie sich von der Probe lösten, wichen stark von der Kugelform ab, die für die vereinfachte theoretische Betrachtung angenommen wurde. Ist eine Blase groß genug, so führen ihr Auftrieb und die Oberflächenspannung zu dieser Verformung. Um das experimentell beobachtete maximale Blasenvolumen zu bestimmen und einen Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen vorzunehmen, wurde eine Volumenberechnung mit dem CAD-Programm Autodesk Inventor 2019 durchgeführt. Dazu wurde die Kontur einer Blase mit maximalem Volumen durch einen Spline genähert. Aus dieser Kontur wurde anschließend ein Rotationskörper erstellt. Das so erhaltene Volumen entsprach also dem maximalen Volumen, bevor sich eine Blase aufgrund ihres Auftriebs ablöste. Mit dem so erhaltenen Volumen V_{\max} konnte wiederum die Höhe h_{\max} einer Kugelkappe identischen Volumens bestimmt werden. So ließen sich nun nach Gleichung 7.15 die theoretischen Druckwerte der Blasenablösung berechnen. In Abbildung 7.19 werden die Schritte zur Höhenkalibrierung an einem Beispiel aufgezeigt. Schaubild 7.15 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Werte für den Luftverlust der stereolithographischen Lochproben.

7.3.2 Gefräste Lochproben

Da bei der Messung mit den stereolithographisch hergestellten Proben lediglich 6 verschiedene Lochanzahlen $n = \{1, 2, 3, 4, 5, 25\}$ realisiert werden konnten und zudem bei der Messung nicht genügend Unterdruck an die Kammer angelegt werden konnte, um bei allen diesen Proben ein Abschnappen zu erreichen, wurde eine zweite Messung durchgeführt. Im folgenden Abschnitt wurden erneut kommunizierende zylindrische Kavitäten untersucht. Die 3D-gedruckten Proben wurden jedoch durch gefräste Strukturen ersetzt. Abbildung 7.16 zeigt die gefrästen Lochstrukturen. Anders als bei der Herstellung mittels Stereolithographie ist man bei der subtraktiven Fertigung durch Fräsen mit Einschränkungen durch die Werkzeuggeometrie konfrontiert. Wo bei den vorherigen Proben die Hohlräume unter den Löchern mit rechten Winkeln konzipiert werden konnten, war dies bei den gefrästen Proben nicht mehr möglich. Die rechtwinkligen Geometrien ermöglichten das Aneinanderreihen von identischen Einheitszellen mit jeweils demselben Volumen. Durch die Werkzeuggeometrie des Fräzers hätte das gleiche Verfahren bei abgerundeten Ecken zu extrem feinen Strukturen geführt, die nicht mechanisch stabil gewesen wären. Um bei allen Lochanzahlen ein Volumen zu erzielen, das genau dem Vielfachen der Struktur mit $n = 1$ entspricht, wurden bei jeder der hergestellten Strukturen die Hohlräume entsprechend erweitert, damit die Relation $V_{n=5} = 5 \cdot V_{n=1}$ erfüllt war. Der Hohlraum unter den Öffnungen war bei dieser zweiten Generation von Proben also freitragend und besaß im Gegensatz zu den stereolithographischen Strukturen keine Stützen mehr.

Die Grundfläche pro Einheitszelle wurde mit 4 mm^2 etwas größer als bei der ersten Proben-generation gewählt. Durch das somit vergrößerte Volumen bei gleich großer Kavitätenöffnung, wurde somit ein früheres Abschnappen der Blasen erwartet. Die Durchmesser der Öffnungen betrugen auch bei diesen Proben 1 mm. Insgesamt betrug die Dicke der gefrästen Masterproben 1 mm, wovon je 0,5 mm auf die zylindrischen Öffnungen und den verbindenden Hohlraum fielen. Das Gesamtvolume einer Einheitszelle betrug damit $V_0 = 4 \text{ mm}^2 \cdot 0,5 \text{ mm} + \pi \cdot 0,5 \text{ mm}^2 \cdot 0,5 \text{ mm} = 2,39 \text{ mm}^3$. Die Proben wurden von der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik (APH) aus PMMA angefertigt. Die realisierten Anzahlen an kommunizierenden Kavitäten zwischen $n = 1$ und $n = 100$ wurden in zwei Plexiglasplatten gefräst. Die Strukturen $n = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$ wurden in je 4-facher Ausführung auf einer Platte mit $86 \times 20 \text{ mm}^2$ untergebracht. Die weiteren Strukturen mit $n = \{10, 15, 25, 50, 100\}$ fanden auf einer zweiten Platte mit $74 \times 26 \text{ mm}^2$ Platz. Für die eigentlichen Messungen wurden die Proben wie auch die 3D-gedruckten Proben des vorigen Experiments durch Abformung in eingefärbtes Epoxidharz überführt und heterogen (hydrophile Deckfläche, hydrophobe Kavitäten) beschichtet. Auch hier musste die freie Oberfläche der Epoxidharzproben glatt geschliffen werden. Dabei wurde die Struktur mit $n = 10$ beschädigt und anschließend vom Rest der Probe abgetrennt. Anders als bei den vorherigen Proben musste die Unterseite nicht nachbearbeitet werden, da es sich dabei um die Abformung der glatten unbearbeiteten Plexiglasplatte handelte. Der Abtrag fand also ausschließlich auf der Seite der zylindrischen Kavitäten statt, während der, die Zylinder verbindende, Hohlraum unverändert blieb. Die mittlere Dicke der Proben betrug danach $\bar{d} = 0,79 \pm 0,04 \text{ mm}$. Damit ließ sich das Volumen der Einheitszelle der vermessenen Proben berechnen. Das tatsächliche Volumen betrug somit $V_{0_{real}} = 4 \text{ mm}^2 \cdot 0,5 + \pi \cdot 0,5^2 \cdot 0,29 = 2,23 \text{ mm}^3$.

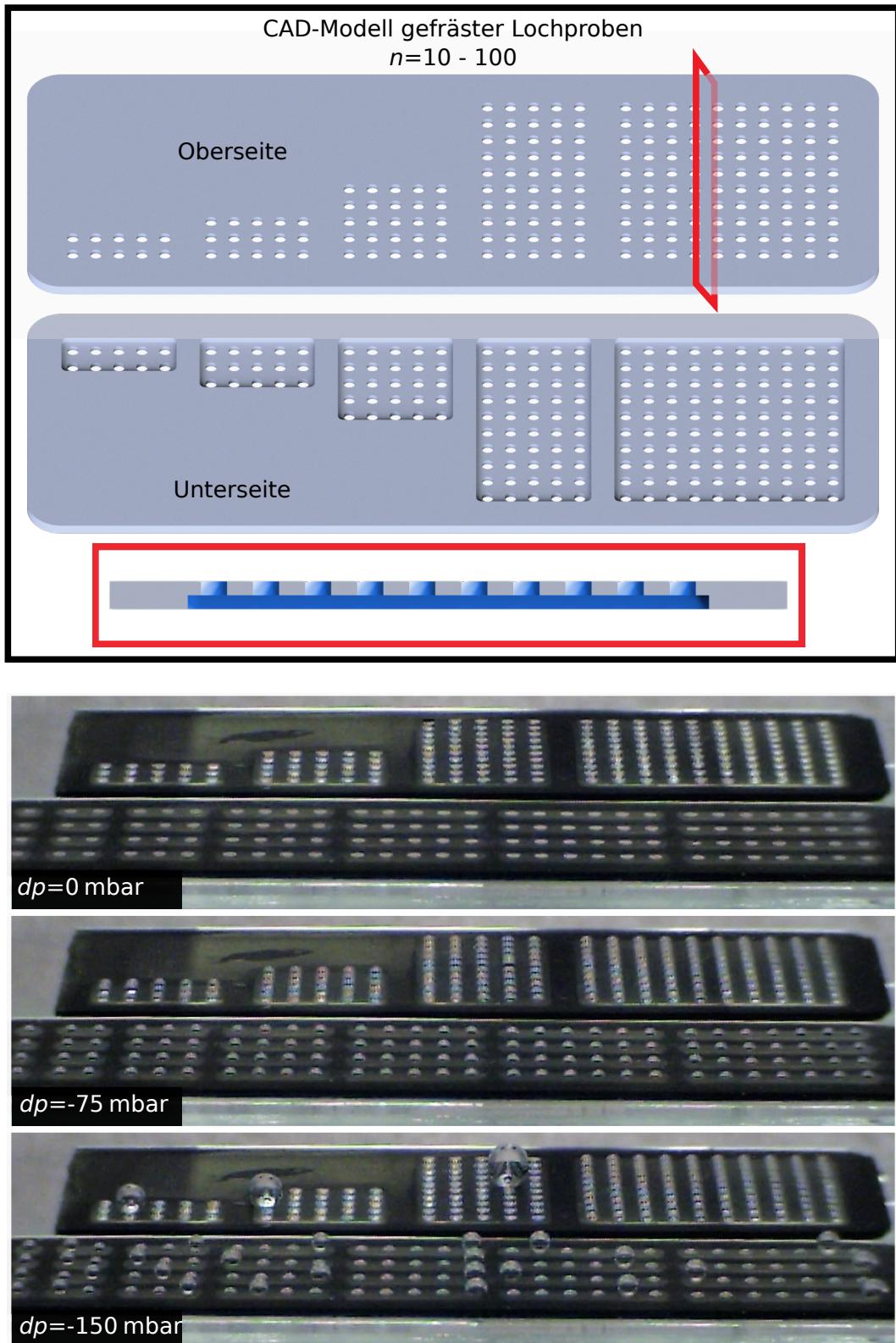


Abbildung 7.16: Gefräste Proben mit kommunizierenden zylindrischen Kavitäten ($a = 0,5 \text{ mm}$ und $V_0 = 1,32 \text{ mm}^3$). Oben sind gerenderte Darstellungen des CAD-Modells zu sehen, nach dem die Proben gefertigt wurden. Die Löcher waren auf der Unterseite über eine flächige Ausfrässung verbunden. Die Volumen wurden verschlossen, indem die Proben mit der Unterseite auf eine glatte Oberfläche geklebt wurden. Dargestellt ist die Probe mit 10 bis 100 Löchern. Die zweite Probe hatte Lochanzahlen von 1 bis 7 in jeweils vierfacher Ausführung. Die drei unteren Aufnahmen zeigen beide Proben, die in der Druckkammer einem sinkenden Druck über der Wasseroberfläche ausgesetzt waren. Bei $dp = -150 \text{ mbar}$ lässt sich die unterschiedliche Blasengröße in Abhängigkeit von n erkennen. Die Blase bei $n = 100$ hatte sich zu dem Zeitpunkt bereits abgelöst.

Die Messung an den gefrästen Proben wurde ebenfalls in der Druckzelle durchgeführt. Um niedrigere Drücke zu erreichen, so dass auch bei Proben mit kleiner Kavitätenanzahl der Ablösedruck der Luftblase bestimmt werden konnte, wurde die Pumpe ohne Gasballast betrieben. Dadurch konnte ein minimaler Druck von etwa 100 mbar erreicht werden. Dieser reichte aus, dass sich bei allen Proben bis hinunter zu $n = 1$ die Luftblase löste¹.

Zunächst wurden analog zu den stereolithographischen Proben Übersichtsmessungen durchgeführt. Dabei wurden nur die Drücke ausgewertet, bei denen der Sprung der Radien auftrat und bei denen die größer werdende Blase sich ablöste. Später wurden Nahaufnahmen der einzelnen Proben gemacht, anhand derer die genauen Grenzflächenverläufe $h(p)$ ausgewertet werden konnten.

Die Übersichtsmessungen wurden gleichzeitig an allen Strukturen durchgeführt. Dazu wurden die beiden Proben mit $n = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$ und $n = \{15, 25, 50, 100\}$ zusammen in der Druckkammer untersucht. Die Wassertiefe betrug wie zuvor auch 5 ± 1 cm. Die Messung wurde dreimal durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die Proben entnommen und mit einer Stickstoffpistole trocken geblasen. Dabei musste darauf geachtet werden, dass das Wasser vollständig aus dem Volumen unter den Öffnungen entfernt wurde. Da während den drei Messdurchgängen jeweils so lange evakuiert wurde, bis sich an allen Strukturen eine Blase gelöst hatte, liefen diese nach Ende der Messung beim Angleichen auf Umgebungsdruck mit Wasser voll.

Die Strukturen mit $n = 1$ bis $n = 7$ waren auf der Probenplatte jeweils 4-fach vorhanden, so dass über die drei Messdurchgänge insgesamt 12 Messwerte für den Sprung der Blasenhöhe und das Ablösen der Blase aufgezeichnet wurden. Für die Auswertung der Sprünge der Radien, konnte erst ab $n \geq 4$ der Sprung eindeutig einer Aufnahme zugeordnet werden. Für $n = 3$ war der Sprung nicht deutlich genug zu sehen. Für $n = \{1, 2\}$ war ebenfalls und erwartungsgemäß keine Unstetigkeit der Radien zu erkennen. Auf der zweiten Probenplatte waren die Strukturen mit $n = \{15, 25, 50, 100\}$ jeweils nur 1-fach vorhanden. Für diese Anordnungen wurden also jeweils 3 Messwerte aufgenommen.

Durch die großen Aufnahmeverintervalle von mindestens $dp = 5$ mbar während der Experimente war es schwierig, das eigentliche Abschnappen von einem stetigen Blasenwachstum abzugrenzen. Um eindeutig zu zeigen, dass es sich nicht nur um einen steileren Teil auf einer stetigen Kurve handelt, wurde der Vorgang mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet².

¹Bei diesem Experiment wurden die Aufnahmen nicht mit einer digitalen Spiegelreflexkamera, sondern mit einer USB-Kamera aufgenommen. Diese überträgt die Videodaten direkt an den Computer. So ließen sich die Druckintervalle zwischen den Aufnahmen auf 5 mbar verringern bei gleichzeitig höherer Rate der Druckänderung von $\frac{\delta p}{\delta t} = 5 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$. Es wurde also nun im Schnitt jede Sekunde eine Aufnahme erstellt, während dieser Wert bei Verwendung der Spiegelreflexkamera bei etwa 3 Sekunden pro Bild lag. Diese Verbesserung in der Geschwindigkeit ging jedoch zu Lasten der Auflösung der Bilder. Mit der USB-Kamera hatten die Aufnahmen nur noch eine Auflösung von 1,92 MP anstelle der 15 MP der Spiegelreflexkamera. Der Vorteil der schnelleren und auch weniger fehleranfälligen Aufzeichnung überwog jedoch, und so fiel die Entscheidung zugunsten der USB-Kamera. Der batterieunabhängige Betrieb der USB-Kamera und das geringe Datenvolumen waren weitere wichtige Vorteile.

²Es wurde eine Kamera des Typs Motionpro der Firma Redlake verwendet. Mit Hilfe eines Adapters wurde ein Canon DSLR-Objektiv (EFS 18 – 55 mm) zusammen mit zusätzlichen Makroringen verwendet, um eine stärkere Vergrößerung zu erreichen. Als Bildrate wurden auf 500 fps gewählt. Der Abstand zwischen zwei Aufnahmen lag also bei 2 ms. Da bei der gewählten Auflösung von 918 px × 918 px und der Bildrate von 500 fps die maximale Aufnahmedauer wenige Sekunden betrug, konnten keine Druckrampe mit dem Messaufbau gefahren und keine Druckwerte aufgezeichnet werden. Die Messung wurde bei angeschlossener Vakuumpumpe und offenem Belüftungsventil an der Druckkammer gestartet. Nach Start der Aufzeichnung wurde das Ventil geschlossen und die Kammer evakuiert. Abbildung 7.17 zeigt 15 aufeinanderfolgende Aufnahmen im Abstand von je 2 ms über eine Dauer von 28 ms.

Tabelle 7.1: Schwingungsfrequenzen der Luft-Wasser-Grenzflächen bei kommunizierenden Kavitäten. Die Schwingungen der flach gebliebenen Einheitszellen, nach dem Übergang zum heterogenen Wachstum, wurden ausgewertet. Mit steigender Kavitätenanzahl sinkt die Frequenz der Schwingung.

Kavitätenanzahl n	Frequenz in Hz
15	141 ± 4
25	125 ± 4
50	94 ± 6

Der Übergang vom homogenen zum heterogenen Wachstum findet in einem Bereich von höchstens 6 ms statt. Von 0 ms bis 10 ms ist keine Bewegung der Blasen zu erkennen. Daran lässt sich erkennen, dass die Rate der Druckminderung vernachlässigbar klein war im Bezug zur Aufnahmerate der Kamera. Zwischen 10 ms und 12 ms lässt sich eine winzige Bewegung der Grenzflächen erkennen. Der offensichtliche Sprung der Blasenhöhe findet zwischen 12 ms und 16 ms statt. Nach dem Abschnappen oszillierte die Luft noch für kurze Zeit. Die Blase verdrängte durch ihre plötzliche Expansion schlagartig Wasser. Durch die Trägheit des Wassers und die Rückstellkraft der Oberflächenspannung wurde die Blase über ihre Gleichgewichtsform hinaus elongiert. Bei 22 ms ist ein Amplitudenmaximum besonders eindrucksvoll zu sehen. Man erkennt hier auch, dass die zuvor getroffene Randbedingung einer einheitlichen Grenzflächenkrümmung stets gegeben ist. So wölben sich bei 22 ms aufgrund der länglichen Blase mit stärkerer Krümmung die übrigen Grenzflächen ebenso nach außen. Die Frequenzen dieser Schwingungen wurden für $n = 15$, $n = 25$ und $n = 50$ bestimmt. Für die Auswertung wurde die Amplitude der kleinen Blasen herangezogen. Tabelle 7.1 zeigt die gemessenen Frequenzen der Grenzflächenschwingungen. Mit kleinerem n wurde die Frequenz größer.

Die in der Übersichtsmessung bestimmten Druckwerte für die Unstetigkeit der Blasenhöhe und das Ablösen der Blasen sind in Abbildung 7.18 aufgetragen. Die Druckwerte der Unstetigkeit weisen über die gesamte Bandbreite von $n = 4$ bis $n = 100$ nur eine geringe Streuung in einem Unterdruckbereich von $p_{h=a}(n = 4) = 896 \pm 19$ mbar bis $p_{h=a}(n = 100) = 913 \pm 6$ mbar auf. Der Mittelwert der Unstetigkeiten lag mit $\bar{p}_{h=a} = 901 \pm 11$ mbar etwas über dem theoretischen Wert von $p_{\text{theo}}(h = a) = 882$ mbar. Das wurde darauf zurückgeführt, dass nach dem Untertauchen das Wasser leicht in einige der Kavitäten eindrang. Besonders bei Proben mit großen n schienen nicht alle Grenzflächen gleich zu expandieren, was sich auf eine nicht einheitliche Beschichtung der Innenwände der zylindrischen Öffnungen zurückführen lässt. Somit verteilt sich das expandierende Volumen auf wenigere vergrößernde Kavitäten und führt zu einem früheren Sprung der Blasenhöhe. Bis auf den Wert bei $n = 15$ stieg der benötigte Unterdruck mit kleiner werdendem n leicht an.

Für $n = 100$ betrug der mittlere nötige Unterdruck zum Ablösen einer Blase lediglich $dp = -89 \pm 13$ mbar während für $n = 1$ durchschnittlich $dp = -864 \pm 17$ mbar nötig waren. Die Messwerte werden gut durch den theoretischen Verlauf beschrieben, wodurch das Modell bestätigt wird.

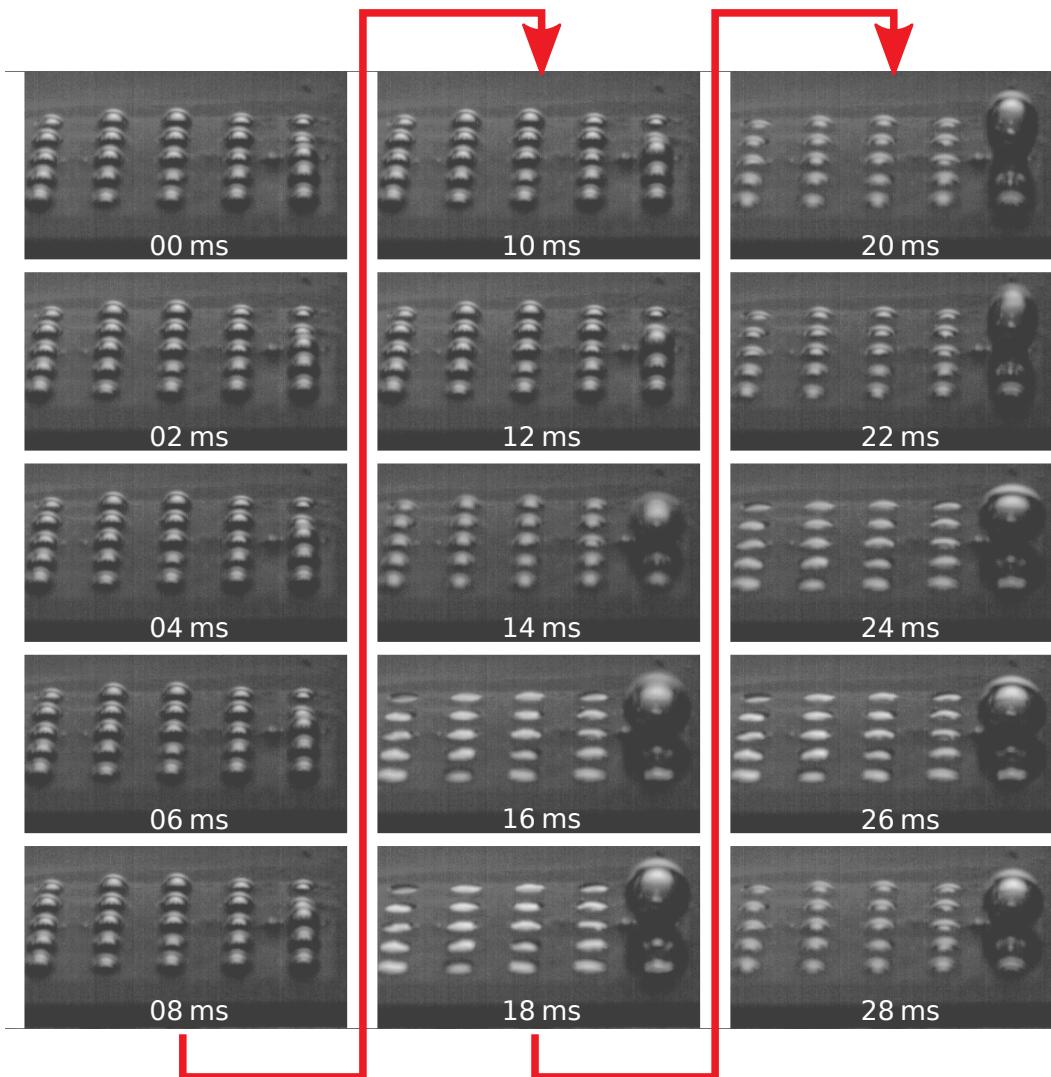


Abbildung 7.17: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Blasenübergangs mit einer Bildrate von 500 fps an 25 kommunizierenden zylindrischen Kavitäten. Der Druckabfall erfolgte mit der maximalen Pumpleistung der angeschlossenen Pumpe und war nicht aktiv geregelt. Für die kurze Aufnahmedauer von 28 ms kann der Druckverlauf als linear angenommen werden. Entsprechend deuteten die augenscheinlich unveränderten Grenzflächen der ersten 5 Bilder darauf hin, dass die plötzliche Entstehung der Blase nicht auf einen schnellen Druckabfall in diesem Bereich zurückzuführen ist. Die Blase entsteht über einen Zeitraum von 4 ms bis 6 ms. Danach oszilliert die Luft der Probe noch für eine Dauer von etwa 100 ms. Durch die Trägheit des schlagartig verdrängten Wassers wird die Blase über ihren eigentlichen Endzustand hinaus gestreckt. Aufgrund der stärkeren Krümmung dieser gestreckten Blase dehnen sich ebenfalls die anderen Grenzflächen wieder aus, so dass die Krümmungen aller Grenzflächen identisch sind. Anschließend zieht sich die Blase wieder zusammen. In den Aufnahmen lässt sich kein zeitlicher Versatz im Angleichen der Krümmungen zwischen der Blase und den Kavitäten erkennen.

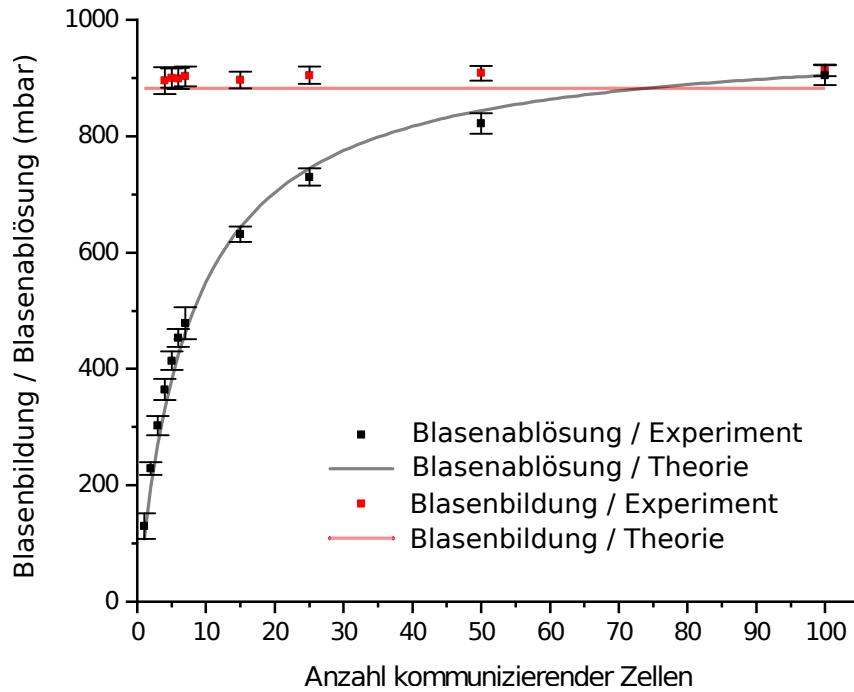


Abbildung 7.18: Drücke bei Übergang zur Blasenbildung und bei der Blasenablösung an gefrästen Proben ($a = 0,5 \text{ mm}$ und $V_0 = 2,23 \text{ mm}^3$). Bei diesen Messungen konnten nun bis hinunter zu $n = 1$ die Drücke beim Abschnappen bestimmt werden. Das lag an einem tieferen erreichten Druck von ca. 100 mbar und dem größeren Kavitätenvolumen als bei den stereolithographischen Strukturen in 7.15. Mit $n = 100$ wurde ein Kavitätenverbund gefertigt, bei dem die theoretischen Kurven des Abschnappens oberhalb des Übergangsdrucks liegen. Auch für solch große Verbünde findet der Übergang beim gleichen Druck statt. Anstatt jedoch eine stabile Blase zu bilden, ist die initiale Blasenhöhe so groß, dass es zum sofortigen Abschnappen kommt. Dies konnte im Fall von $n = 100$ experimentell bestätigt werden.

Die Abweichungen der Messwerte von den theoretischen Werten lassen sich wie bereits bei der Auswertung der Unstetigkeit der Blasenhöhen zum größten Teil auf einen mangelhaft präparierten Ausgangszustand des Luftvolumens zurückführen. Ein Aspekt ist dabei die Art und Weise, wie die Probenplatten in das Wasser eingetaucht wurden. Das Eintauchen geschah von Hand. Dabei wurde darauf geachtet, die Platten möglichst waagrecht einzutauchen. Das sollte verhindern, dass bei den großflächigen Strukturen mit großen n ein Teil der Struktur unnötig tief eingetaucht ist, während gleichzeitig noch Luft aus einer nicht benetzten Öffnung entweichen konnte. Ein senkrechttes Eintauchen hätte dafür gesorgt, dass während dem Eintauchvorgang bereits ein Teil der Luft aus der Probe herausgedrückt worden wäre. Das waagrechte Eintauchen sollte dies verhindern. Im Gegensatz zum senkrechten Eintauchen konnte jedoch die Geschwindigkeit der Benetzung nur schwer gesteuert werden. Sobald die Probenplatte tief genug unterhalb der freien Wasseroberfläche war und der fortschreitende Kontaktwinkel des Wassers auf der Probenplatte erreicht war, wurde die Probe schlagartig komplett überflossen. Durch diese unkontrollierbare Dynamik beim Benetzen schwankte der Anfangsfüllstand mit Luft leicht.

Für die Struktur mit $n = 100$ kommunizierenden Kavitäten trat bei dem Versuch ein besonderer Fall auf. Bei nur einer der drei Messungen konnte ein Sprung mit anschließender stabiler großer Blase beobachtet werden. Bei den anderen beiden Messungen fiel der Übergang direkt mit dem Ablösen der Blase zusammen. Da die maximale Blasengröße, die noch gehalten werden kann, nur von Geometrie und Beschichtung der zylindrischen Öffnungen abhängt, lässt sich ein Maximalwert n bestimmen, ab dem direkt ein Luftverlust durch Ablösen stattfindet, ohne je eine stabile große Blase auszubilden. Dieser Grenzwert ließ sich mit Hilfe des maximalen Blasenvolumens berechnen. Es wurde wie bei den Proben zuvor über einen Spline-Fit der Aufnahmen bestimmt und betrug für die gefrästen Strukturen $V_{\max} = 17,331 \text{ mm}^3$. Die korrespondierende sphärische Blasenhöhe war $h_{\max} = 3,1329 \text{ mm}$. Die Anzahl an Kavitäten, ab der ein direkter Luftverlust zu erwarten war, betrug $n = 74$. Ab diesem Punkt war also die kleinstmögliche stabile Blase bereits größer als V_{\max} , womit das Ausbilden der Blase mit dem Ablösen zusammenfiel. Bei $n = 100$ war dieser Punkt bereits überschritten, was sich mit den experimentellen Ergebnissen deckt. Bei der ersten der drei Messungen wurde jedoch kurzzeitig bei $n = 100$ eine Blase ausgebildet. Der Grund für die Existenz einer Blase in einem kleinen Bereich von 25 mbar lag höchst wahrscheinlich in einem ungenügenden Pinning der Wasserkontaktlinie am Kavitätenrand, wodurch sich die Grundfläche der Blase leicht vergrößern konnte. Ein zu niedriges Anfangsvolumen der Luft als Grund für die Abweichung von den theoretischen Idealbedingungen kann als Ursache ausgeschlossen werden. Dies hätte zwar zu einem größeren benötigten Unterdruck für $p_{\text{Ablösen}}(n = 100) = p_{\text{Übergang}}(n = 100)$ geführt, jedoch nicht zu einem Unterschied zwischen $p_{\text{Ablösen}}(n = 100)$ und $p_{\text{Übergang}}(n = 100)$.

Neben der Übersichtsmessung, bei der nur die beiden Punkte des Übergangs und des Luftverlusts ausgewertet wurden, wurde in Abbildung 7.21 der detaillierte Verlauf von $h(p_{\text{Luft}})$ aufgezeichnet. Dazu wurden die Proben aus minimalem Abstand seitlich aufgenommen. Die Kamera wurde direkt auf Kontakt mit der Außenwand der Druckkammer gebracht. Dadurch war zusätzlich gewährleistet, dass der Betrachtungswinkel senkrecht war. Ebenfalls wurden die beiden Probenplatten diesmal nacheinander vermessen und im Inneren direkt an der Wand der Druckkammer platziert. So gelangen detaillierte Aufnahmen der sich vergrößernden Blasen. Nach dem Untertauchen der Proben wurde zunächst jede der Strukturen auf einer Platte einem sinkenden Druck ausgesetzt, bis der Sprung der Radien sichtbar wurde. Direkt nach dem Übergang (dem Entstehen der großen Blase) wurde die Kammer belüftet, bis der Umgebungsdruck wieder erreicht war. So konnte dieser Übergang pro Struktur 3 mal beobachtet werden ohne zwischenzeitlichen Luftverlust durch Ablösen der Blasen. Die Aufnahmen wurden ausgewertet, indem die Blasenhöhe in der ersten Aufnahme nach dem Sprung mitsamt dem zugehörigen Druck ermittelt wurde. Da nun das erste Mal nicht nur der Zeitpunkt, sondern mit der Blasengröße auch eine Messgröße direkt aus den Aufnahmen der Kamera gewonnen werden sollte, mussten die Bilder zuvor kalibriert werden. Dazu wurden die bekannten Abstände zwischen den Öffnungen der Strukturen verwendet.

Um den Verlauf von $h(p, n)$ mit dem Modell vergleichen zu können, musste die gemessene Blasenhöhe kalibriert werden. Durch die starke Elongation der größer werdenden Blasen musste eine Transferfunktion $h_{\text{theo}}(h_{\text{real}})$ gefunden werden, um die äquivalenten Höhen entsprechender kugelförmiger Blasen zu finden. Wie zuvor beim Bestimmen von h_{\max} wurden die aufgezeichneten Blasen mit Autodesk Inventor durch Splines genähert, Rotationskörper erstellt und das Volumen bestimmt. Über Formel 7.5 wurden die entsprechenden Kugelsegmente berechnet. Es wurden 7 Aufnahmen der Messreihe $n = 25$ zwischen $dp = -75 \text{ mbar}$ und $dp = -225 \text{ mbar}$ in Schritten von $\Delta p = -25 \text{ mbar}$ ausgewertet (Abb. 7.19). Die berechnete äquivalente Höhe wurde über der gemessenen Höhe aufgetragen und mit einer Exponentialfunktion der Form $y(x) = y_0 + A \cdot e^{R_0 \cdot x}$ gefittet.

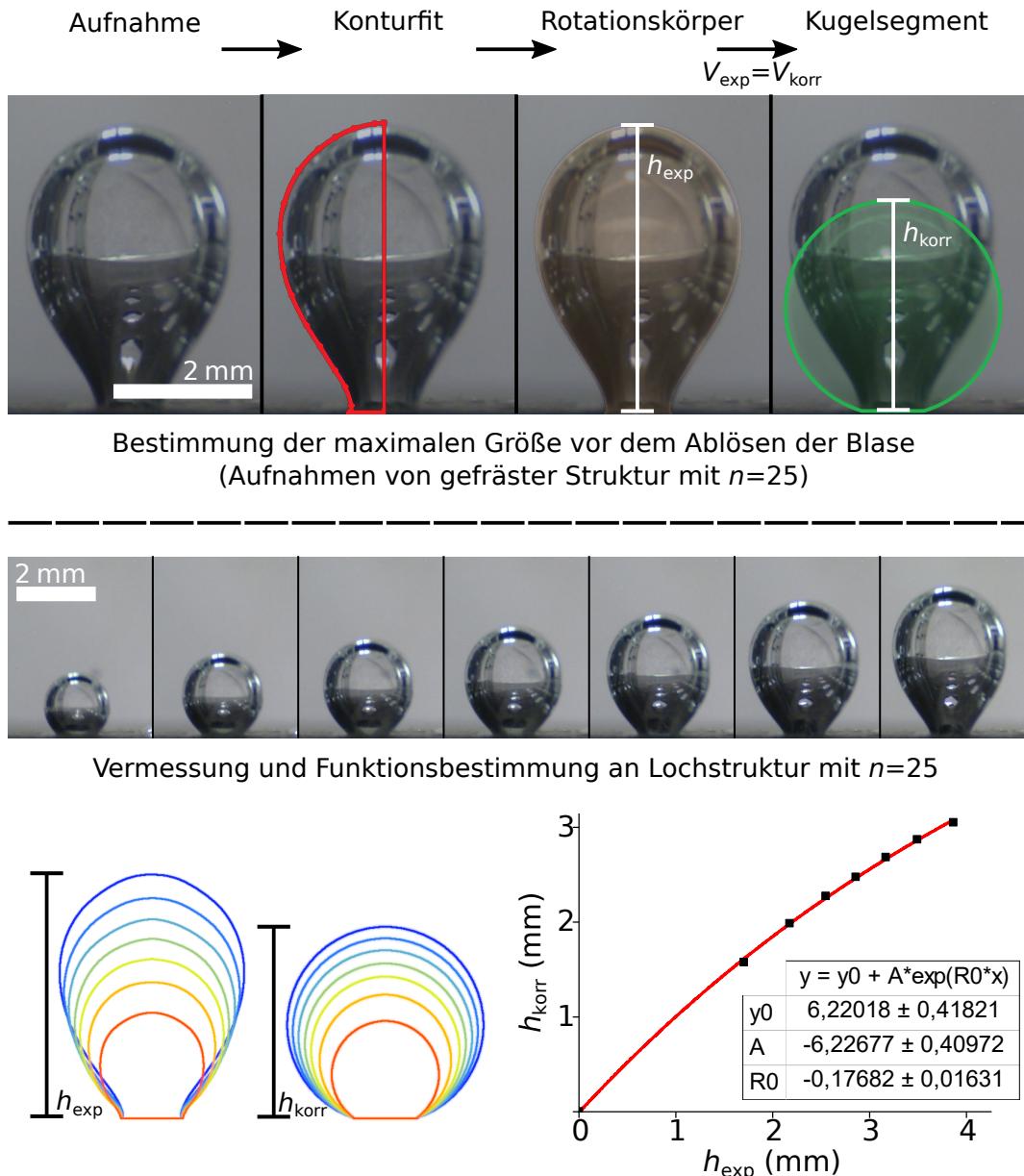


Abbildung 7.19: Korrelation zwischen gemessenen Höhen und äquivalenten Kugelsegmenten gleichen Volumens. Da die Blasen mit zunehmendem Volumen immer weiter von der Form einer Kugelkappe abwichen, wurde eine Umrechnung der gemessenen Blasenhöhen in Höhen eines volumenäquivalenten Kugelsegments gesucht. Dazu wurden Aufnahmen einer Blase über den gesamten Bereich der Entstehung bis zum Abschnappen aufgezeichnet. Aus diesen Aufnahmen wurde die Blasenkontur extrahiert und das Blasenvolumen als Volumen des Rotationskörpers der Kontur bestimmt. Die Höhe eines Kugelsegments identischen Volumens wurde nun über der experimentell bestimmten Blasenhöhe aufgetragen. Diese Datenpunkte wurden mit einer exponentiellen Funktion gefüttet. Die Umrechnung der gemessenen Höhen berücksichtigt die Expansion des Luftvolumens. Die stärkere Krümmung der gestreckten Blase im Vergleich zur Kugelkappe gleichen Volumens wurde als vernachlässigbar betrachtet, zumal der Laplacedruck bei Kavitäten dieser Größenordnung wenig Einfluss auf den Grenzflächenverlauf hat (vgl. 7.7).

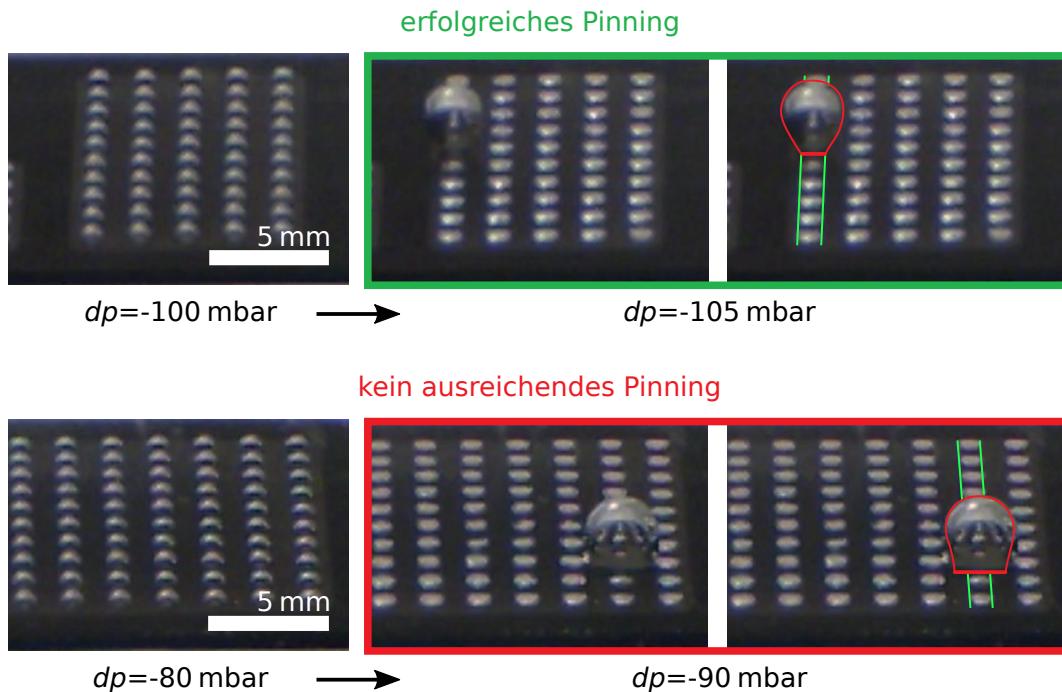


Abbildung 7.20: Einfluss von unzureichender Beschichtung auf die Blasenkontur. Ist durch mangelhafte Beschichtung der Proben das Pinning nicht gegeben, so konnten sich die Kontaktlinien vom Kavitätenrand lösen und seitlich auf der Probenoberfläche wandern. Da ein konstanter Radius des Basiskreises Grundvoraussetzung für die Berechnungen des Modells ist, weichen in solchen Fällen die Werte des Ablösens der Blasen und des Übergangs stark von den Vorhersagen ab. Der Unterschied im Ablösedruck der Blasen lag bei den beiden gezeigten Proben mit $n = 50$ (oben) und $n = 100$ (unten) bei nur 5 mbar. Für Messungen mit gepinnten Blasen betrug diese Differenz 83 mbar. Durch die vergrößerte Grundfläche verlängert sich die Kontaktlinie und damit bleiben die Blasen bei gleichem Auftrieb länger stabil.

Mit Hilfe dieser Funktion konnten nun alle aus den Aufnahmen gewonnenen Blasen in kugelförmige Blasen umgerechnet werden, die dem Modell entsprachen. In der Grafik sind die Progression der realen Blasenkontur und das sphärische Pendant dargestellt. Bei den im Folgenden gezeigten Werten handelt es sich bereits um die korrigierten Messwerte $h_{\text{korr}}(p)$.

Nachdem die Übergänge zur Bildung der großen Blase jeweils dreifach aufgezeichnet waren, wurde zum Schluss noch nacheinander, beginnend mit der größten Kavitätenanzahl, der vollständige Verlauf von Umgebungsdruck bis zum Ablösen der gewachsenen Blase gemessen. Da der benötigte Druck für das Ablösen stetig steigt, wenn man zu kleineren n geht, konnte zunächst z.B. der Luftverlust bei $n = 100$ gemessen werden und nach dem Angleichen auf Umgebungsdruck die zweite Messung mit der noch intakten Struktur $n = 50$ vorgenommen werden. Insgesamt wurde also bei einmaligem Eintauchen einer Probenplatte je Struktur 3-fach der Snap-Off gemessen und im Anschluss daran für jede Struktur auf der Platte noch der komplette Verlauf von p_0 bis zum vollständigen Luftverlust bei $p_{\text{Ablösen}}$.

Von diesen Messungen der vollständigen Druckkrampen von p_0 bis zum vollständigen Luftverlust bei $p_{\text{Ablösen}}$ wurden vier Messungen detailliert ausgewertet. Eine Auswertung fand bei den Strukturen mit $n = \{3, 5, 15, 25\}$ statt. Dadurch wurde eine große Bandbreite abgedeckt. Bei den Aufzeichnungen der anderen Kavitätenanzahlen gab es verschiedene Probleme, die eine zuverlässige Auswertung unmöglich machten. Da bei $n = 100$ keine stabile Blase zu erwarten war, wurde diese Struktur gar nicht erst untersucht. Bei $n = 50$ lag die Position der wachsenden Blase in einer der hinteren Reihen außerhalb des

Fokusbereichs. Dadurch war keine scharfe Kontur zu erkennen und es musste während der Messung manuell nachfokussiert werden. Während anderen Aufnahmen kam es zu kleinen Erschütterungen der Kamera oder der Druckkammer und dadurch zu zueinander verschobenen Bildern.

Die gemessenen Kurven sind zusammen mit den theoretisch erwarteten Verläufen in Abbildung 7.21 dargestellt. Wie leicht erkenntlich ist, fand der Luftverlust bei den verschiedenen Messkurven bei stark unterschiedlichen Drücken statt. Die Werte reichten dabei von $d_p = -235 \text{ mbar}$ bei $n = 25$ bis zu 650 mbar bei $n = 3$. Die final erreichte Blasengröße der verschiedenen Strukturen bewegte sich in einem engen Bereich. Der Mittelwert der finalen Blasenhöhe und die zugehörige Standardabweichung betrugen dabei $h_{\max \text{ korr}} = 3,20 \text{ mm} \pm 0,03 \text{ mm}$.

Zudem fällt auf, dass die Messwerte von $n = 15$ und $n = 25$ sehr gut mit den modellierten Verläufen übereinstimmen, während bei den beiden anderen Kurven eine stärkere Abweichung zu erkennen war. Die Blasen bei $n = 3,5$ hatten bereits bei $p = p_0$ eine Höhe größer Null. Durch den permanenten Unterdruck während der gesamten Messdauer löste sich zunehmend Gas aus dem Wasser und diffundiert somit auch in die Volumina der Kavitäten. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde ein korrigierter Startdruck $p_{0 \text{korr}}$ gesucht, für den der theoretische Verlauf $h(p = p_{0 \text{exp}}) = h_0$ gilt. Die Graphen in Abb. 7.21b zeigen die Messwerte zusammen mit den korrigierten theoretischen Verläufen. Die Übereinstimmung der Kurven konnte dadurch für $n = 3,5$ stark verbessert werden.

7.4 Zusammenfassung zylindrischer Kavitäten

Es wurde ein Modell für das kollektive Verhalten von kommunizierenden zylindrischen Kavitäten unter dem Einfluss eines angelegten Unterdrucks aufgestellt. Diese Art der lufthaltenden Struktur wurde gewählt, da es sich dabei um ein einfaches Modellsystem handelt, das kollektive Verhalten kommunizierender Einheitszellen zu untersuchen. Die Strukturen und die auftretenden Luft-Wasser-Grenzflächen ließen sich dabei vollständig geometrisch beschreiben, ohne allzu viele Näherungen treffen zu müssen. Die direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die in dieser Arbeit verwendeten Säulenstrukturen ist zwar beschränkt, jedoch lieferten die Experimente eine Bestätigung, dass das gewählte Modell und die Annahmen für das Betrachten von druckabhängigen Grenzflächen berechtigt sind.

Charakteristisch für das Verhalten solcher Kavitäts-Verbund-Strukturen (bei $n > 3$) ist das Auftreten einer Unstetigkeit der druckabhängigen Blasenhöhe bzw. des Radius der Luft-Wasser-Grenzflächen. Dieser Effekt tritt aufgrund von Grenzflächenminimierung und Druckausgleich zwischen den Kavitäten sowie der Forderung nach Kräftegleichgewicht auf die Luft-Wasser-Grenzfläche auf. So kommt es nach anfänglichem gleichförmigen Anwachsen aller Kavitäten, bis Halbkugeln erreicht sind, zu einem Übergang hin zu einer einzelnen wachsenden Blase. Geometrische Betrachtungen bedingen zusammen mit den genannten Randbedingungen einen von n abhängigen, spontanen Sprung der Grenzflächenradien.

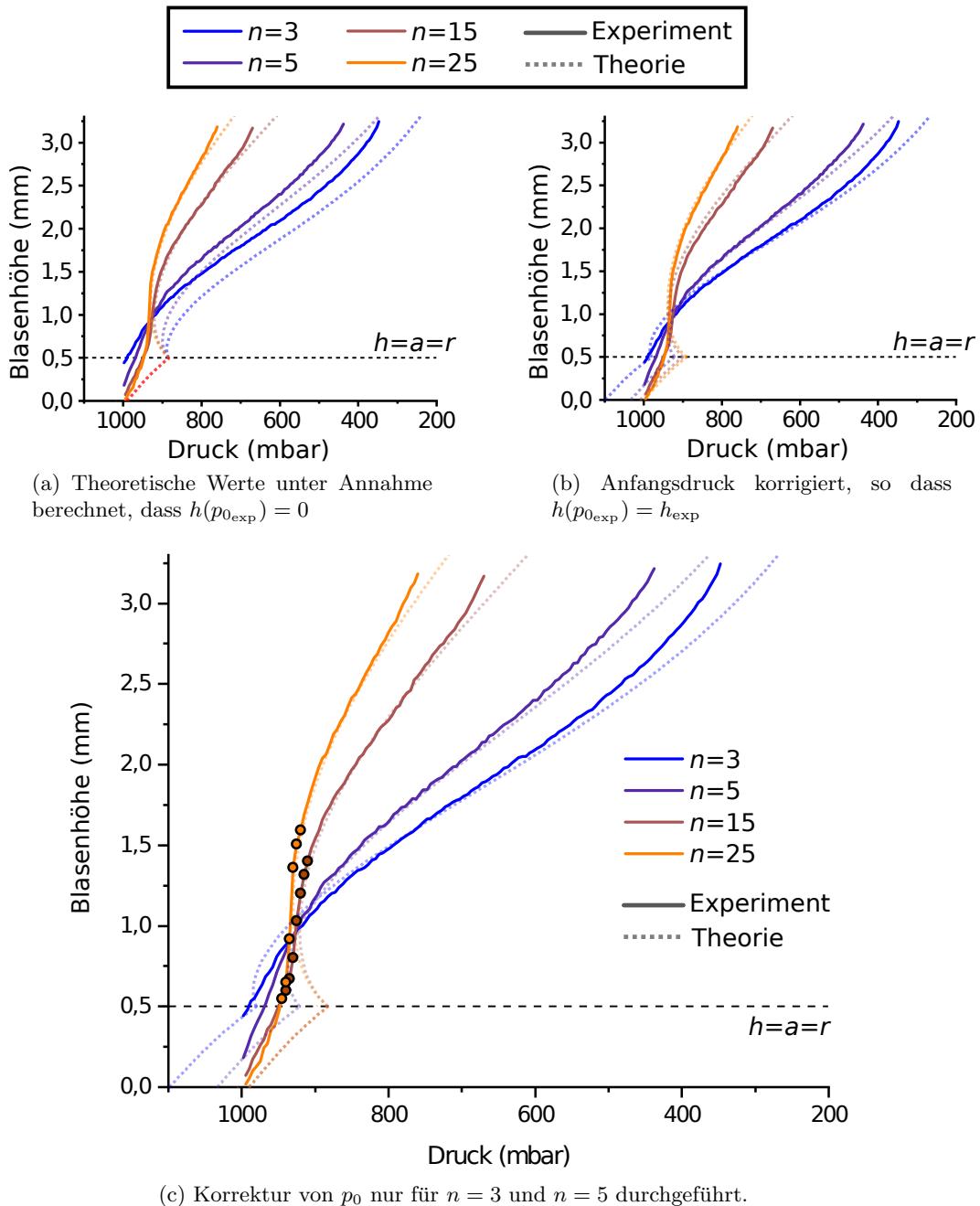


Abbildung 7.21: Detaillierte Auswertung der druckabhängigen Blasenhöhe. Die Schaubilder zeigen sowohl die experimentell gemessenen Blasenhöhen als auch theoretisch berechnete Werte. Die theoretischen Kurven in (a) wurden unter der Annahme berechnet, dass die Kavitäten zu Beginn der Messung eben gefüllt waren: $h(p_0_{\text{exp}}) = 0$. Für die theoretischen Verläufe in (b) wurden korrigierte Startdrücke p_0_{korr} gesucht, so dass die theoretischen und die experimentellen Werte bei Messbeginn übereinstimmten. In Graph (c) ist jeweils derjenige der beiden theoretischen Verläufe aufgetragen, der die experimentellen Daten besser annähert. Für $n = 3$ und $n = 5$ war dies der Verlauf mit korrigiertem Anfangsdruck. Die Proben $n = 15$ und $n = 25$ wurden besser durch die theoretischen Kurven in (a) beschrieben. Für diese beiden Kurven wurden die einzelnen Messwerte um den „Sprung“ explizit mit Kreisen markiert. Dadurch wird der starke Anstieg der Blasenhöhe zwischen den Messintervallen deutlich.

Dieses Modell vom druckabhängigen Grenzflächenverlauf wurde nun anhand von eigens für diesen Zweck gefertigten Strukturen überprüft. Dabei ließen sich zwei charakteristische Punkte definieren, die in einem Anwendungsfall Stabilitätskriterien der Lufthaltung darstellen. Zum einen gibt es den Übergang von einem Zustand aus kollektiv gleichzeitig wachsenden Luftblasen hin zu einer einzelnen wachsenden Luftblase. Zum anderen stellt das Ablösen dieser Luftblase ein wichtiges Stabilitätskriterium dar. Dieser Druck beim Ablösen einer Blase im strömungsfreien Fall ist das absolute Maximum, bei dem noch von vollständiger Lufthaltung gesprochen werden kann, und bis zu dem bei anschließender Relaxation des Drucks wieder der Ausgangszustand eingenommen wird. Bei realistischen Anwendungsbedingungen, insbesondere dem Vorhandensein von Strömung, würde dieser Punkt nicht erreicht werden, sondern es wäre ein früheres Abscheren der exponierten wachsenden Blase wahrscheinlich.

Die beiden unterschiedlich hergestellten Probentypen zeigten eine gute Übereinstimmung der gemessenen Messwerte für die oben erwähnten charakteristischen Punkte. Zudem wurden eng aufgelöste Verläufe der Blasenradien $r(p)$ aufgenommen und mit den theoretischen Kurven verglichen. Abweichungen der Theorie von den gemessenen Werten ließen sich auf leichte Abweichungen der Proben von der idealen Geometrie beziehungsweise auf Ungenauigkeiten bei der Präparation der Anfangsbedingungen der Experimente zurückführen. Die Messergebnisse bestätigen also die theoretischen Vorhersagen und damit das zugrundeliegende Modell. Strukturen, auf die dieses Modell ohne große Änderungen anwendbar wäre, um Stabilitätsvorhersagen zu treffen, wurden bereits vorgeschlagen und umgesetzt. In der Arbeitsgruppe Barthlott an der Universität Bonn, mit der im Rahmen des VIP-ARES Projekts kooperiert wurde, wird an lufthaltenden Strukturen geforscht, die solche voneinander getrennten Grenzflächen bei kommunizierendem Luftvolumen aufweisen [96]. Zudem lässt sich das Modell auch auf das Eindringen von Wasser durch feine Gitterstrukturen anwenden. Dies ist relevant für die Wasserfestigkeit von elektronischen Geräten mit Lautsprechern [97]. Für solche Strukturen liefern die obigen Ergebnisse klare Grenzen, was die Luftstabilität gegenüber Unterdruck betrifft.

Die anderen in dieser Arbeit verwendeten lufthaltenden Strukturen bestanden jedoch nicht aus voneinander getrennten Luft-Wasser-Grenzflächen, sondern aus durchgängigen Luftsichten, die durch Säulen gestützt wurden. Mit den erlangten Erkenntnissen soll im nachfolgenden Kapitel dieses Modell erweitert und angepasst werden, um es auf Säulenstrukturen anwenden zu können.

8. Säulenstrukturen - Kompartimentierung und kollektive Effekte

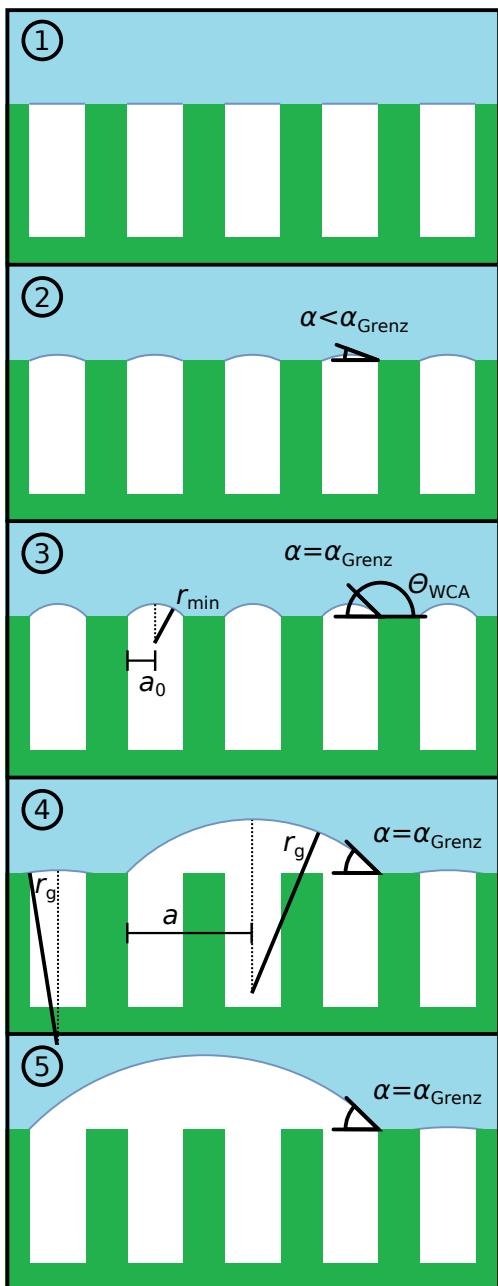
Nachdem ein Modell für das Unterdruckverhalten von kommunizierenden zylindrischen Kavitäten aufgestellt und experimentell bestätigt wurde, wird nun das Unterdruckverhalten lufthaltender Säulenstrukturen betrachtet. Dazu wird ein analytisches Modell entwickelt und anschließend experimentell überprüft.

8.1 Modell der Volumenvergrößerung

Wie auch bei den verbundenen Kavitäten im vorangehenden Kapitel dienten experimentelle Beobachtungen als Grundlage für die Entwicklung des analytischen Modells für das Verhalten der Säulenstrukturen bei Unterdruck.

Anders als zuvor konnten die Luft-Wasser-Grenzflächen der Einheitszellen hier nicht separat betrachtet werden. Ein Volumenverlauf, bei dem die Grenzfläche einer einzelnen Einheitszelle wächst, während alle anderen Einheitszellen entsprechend einer global gleichen Krümmung schrumpfen, widersprach den Beobachtungen. Nach anfänglichem gleichmäßigen Anwachsen aller Einheitszellen – vergleichbar mit dem Verhalten der verbundenen Kavitäten – bildet sich eine große Blase, indem nebeneinander stehende Säulen den Luft-Wasser-Grenzflächenkontakt verlieren, wodurch eine große Blase mit vergrößertem Basiskreis $R_{\text{basis}} > R_{\text{geo}}$ entsteht. Eine schematische Darstellung des Volumenwachstums ist in Abbildung 8.1 zu sehen. Anders als bei den zuvor betrachteten zylindrischen Kavitäten findet dieser Übergang zwischen den beiden Arten des Blasenwachstums allerdings nicht erst beim Erreichen des Zustands einer Halbkugel $r_g(p) = r_{\text{geo}}$ statt.

Für das Modell wurde die Annahme getroffen, dass erste Säulen den Wasserkontakt verlieren und damit eine Blasenbildung stattfindet, sobald der rücklaufende Wasserkontaktwinkel Θ_{rec} der Säulenoberseiten unterschritten wird (Abb.8.1 ③, ④). Der charakteristische maximal mögliche Winkel zwischen Luft-Wasser-Grenzfläche und der Probenoberfläche α_{\max} ist damit der Supplementwinkel von Θ_{rec} . Die direkten Verbindungen zwischen benachbarten Säulen stellen die Grenzen zwischen der wachsenden Blase und den restlichen Einheitszellen dar. Entsprechend gilt für das Modell, dass die Basisfläche der großen Blase nur in diskreten Schritten entlang des quadratischen Gitters wachsen kann. Aufgrund von Grenzflächenminimierung, wird eine möglichst kreisförmige Grundfläche der Blase angenommen. Ein perfekt runder Basiskreis ist jedoch nicht möglich, da sich der Rand der Grundfläche am quadratischen Säulenmuster orientiert.



- luftgefüllte Säulenstruktur mit ebener Luft-Wasser-Grenzfläche
- homogenes Wölben der Grenzflächen bei Druckabfall
- Blasen erreichen Grenzwinkel $\alpha_{\text{Grenz}} = 180^\circ - \Theta_{\text{WCA}}$
- $r_{\min} = a_0 / \sin(\alpha_{\text{Grenz}})$
- erste Säulen verlieren den Wasserkontakt
- Volumengewinn durch eine überspannende Blase
- Relaxieren der restlichen Grenzflächen aufgrund einheitlicher Krümmung
- $r_g = a / \sin(\alpha_{\text{Grenz}}) = r_{\min} \cdot a / a_0$
- weiteres Anwachsen der Grundfläche bei konstantem $\alpha = \alpha_{\text{Grenz}}$

Abbildung 8.1: Modellbetrachtung der Volumenvergrößerung bei Säulenstrukturen. Die Säulenstruktur ist zu Beginn eben mit Luft gefüllt ①. Wie auch bei kommunizierenden Kavitäten findet zunächst ein homogenes Ausbeulen der Grenzflächen zwischen den Säulen statt ②. Im aufgestellten Modell tritt der Übergang zum heterogenen Wachstum auf, sobald der rücklaufende Kontaktwinkel Θ_{rec} zur Säulenoberfläche erreicht wird ③. Ab diesem Punkt entsteht eine große Blase durch den Kontaktverlust von Säulen mit dem Wasser ④. Es wird angenommen, dass die seitlich wachsende Blase stets den Grenzwinkel α_{grenz} zur Probenoberfläche einnimmt. Bei weiterem Abfallen des Drucks wächst die Blase durch die Vergrößerung ihres Basiskreises an. Entsprechend der identischen Krümmung aller Grenzflächen aufgrund des Druckausgleichs im Luftvolumen werden mit wachsender Blase die restlichen Grenzflächen flacher ⑤.

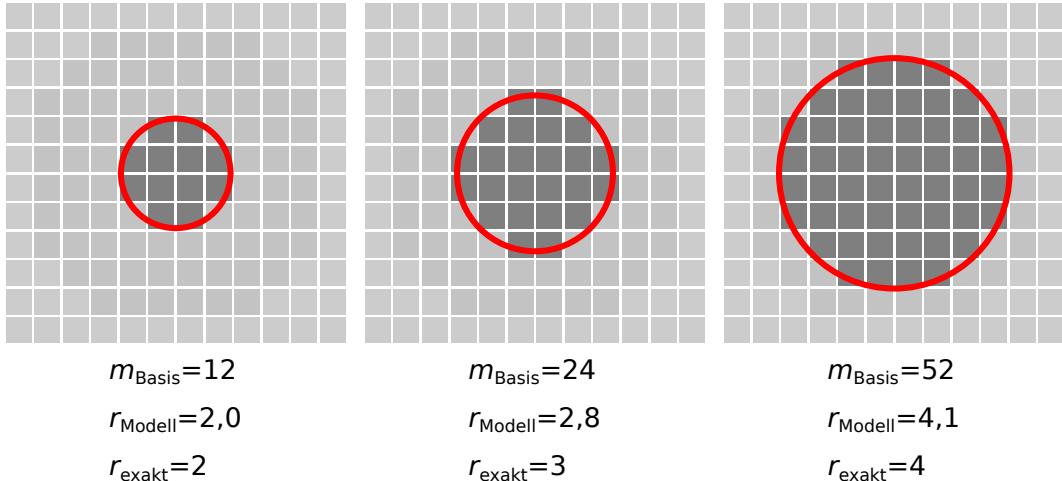


Abbildung 8.2: Näherung einer, am diskreten quadratischen Gitter orientierten, Grundfläche durch Kreise. Die roten Kreise sind über ihre Fläche definiert, die der Fläche der dunkelgrauen Zellen entspricht. Bereits für wenige Zellen lässt sich eine am quadratischen Gitter orientierte Fläche gut durch einen Kreis nähern.

Wie Abbildung 8.2 zeigt, ist jedoch bereits ab einer wenigen Einheitszellen überspannenden Blase mit $m \geq 12$ eine Näherung als Kreis realistisch. Dazu wird nun der Kreis mit Radius $r_{\text{basis}}(m)$ gesucht, dessen Flächeninhalt einer bestimmten Anzahl m an Einheitszellen entspricht. Eine obere Abschätzung kann erfolgen, indem die kompletten Flächen der Einheitszellen veranschlagt werden. Die Fläche von m Einheitszellen beträgt dann $A_{\text{basis}_{\max}} = m \cdot w^2$. Passend zu dieser Fläche wird ein Kreis gesucht und nach r_{basis} aufgelöst:

$$\begin{aligned}
 \text{Anzahl überspannter Einheitszellen:} & \quad m \\
 \text{Pitch der Säulen:} & \quad g \\
 \text{Basiskreis:} & \quad A_{\text{basis}_{\max}} = m \cdot g^2 \\
 \text{Radius der Basisfläche:} & \quad R_{\text{basis}_{\max}} = \sqrt{\frac{m}{\pi}} \cdot g
 \end{aligned}$$

8.1.1 Definition der Einheitszellen

Wie zuvor gelten die Randbedingungen des Druckausgleichs und damit einer globalen homogenen Krümmung über das gesamte Luftvolumen. Wie bereits im Grundlagenkapitel erläutert, wird für Strukturen, bestehend aus quadratisch angeordneten Säulen, eine Einheitszelle zwischen 4 Säulen aufgespannt. Die Luft-Wasser-Grenzfläche dieser Einheitszelle lässt sich näherungsweise durch zylindrische Kavitäten beschreiben. Einer Einheitszelle werden dabei zwei äquivalente Radien zugeordnet, entsprechend einer zylindrischen Öffnung, die das jeweilige Verhalten beschreiben. Zum einen ist das der äquivalente geometrische Radius R_{geo} , der die Volumenänderung beschreibt, zum anderen wird mit dem kapillaren Radius R_{kap} der Krümmungsdruck genähert. Der geometrische Radius entspricht dem Radius des Inkreises, der zwischen die Säulen passt. Mit dem Säulenradius r_s und dem Pitch (Mittelpunktsabstand) der Säulen g berechnen sich der äquivalente Radius R_{geo} einer Einheitszelle sowie das Zellvolumen wie folgt:

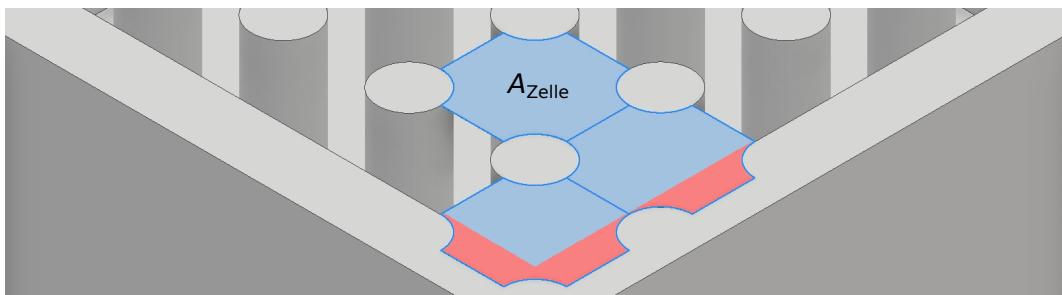
$$\begin{aligned}
 \text{Säulendurchmesser:} & r_s \\
 \text{Pitch:} & g \\
 \text{Strukturhöhe:} & z \\
 \text{Säulenfläche:} & A_s = \pi \cdot r_s^2 \\
 \text{Zellenvolumen:} & V_{\text{unit}} = (g^2 - \pi r_s^2) \cdot z \\
 \text{äq. geometrischer Radius einer Säulenstruktur:} & R_{\text{geo}} = \frac{g \cdot \sqrt{2} - 2 \cdot r_s}{2} \\
 \text{geometrischer Krümmungsradius:} & r_{\text{geo}} = \frac{R_{\text{geo}}}{\cos(\Theta_{\text{WCA}})}
 \end{aligned}$$

Der kapillare Radius berechnet sich, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Der Zusammenhang zwischen Krümmung und Geometrie einer Säulenoberfläche wird dort ausführlich erläutert. Für Strukturen mit kubisch angeordneten runden Säulen gilt:

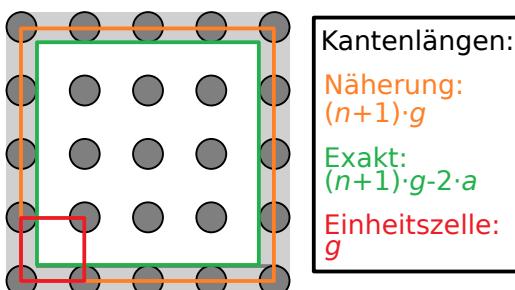
$$\begin{aligned}
 \text{Bogenlänge der Kontaktlinie :} & S = 2 \cdot \pi \cdot r_s \\
 \text{projizierte Grenzfläche:} & A = g^2 - \pi \cdot r_s^2 \\
 \text{max. Grenzflächenkrümmung:} & H = \frac{S}{2 \cdot A} \\
 \text{äq. kapillarer Radius einer Kavität:} & R_{\text{kap}} = \frac{2 \cdot A}{S} \\
 \text{Grenzflächenkrümmung (allgemein):} & H = \frac{S \cdot \cos(\Theta_{\text{WCA}})}{2 \cdot A} \\
 \text{kapillarer Krümmungsradius:} & r_{\text{kap}} = \frac{R_{\text{kap}}}{\cos(\Theta_{\text{WCA}})}
 \end{aligned}$$

Einfluss der Kompartimentwand

Anders als bei den miteinander verbundenen zylindrischen Kavitäten aus dem vorherigen Kapitel, entsteht der Verbund aus Einheitszellen hier mit Hilfe einer Umrandung, in Form einer durchgezogenen Wand um die Säulen herum. Eine Probenstruktur besteht also aus einem Säulenfeld, das durch diese Umrandung zu einem sogenannten Kompartiment zusammengefasst wird. Für die theoretische Betrachtung wie auch bei den hergestellten Proben wurde die Anordnung auf quadratische Säulenanzahlungen beschränkt. Das Volumen eines Kompartiments, das sich aus $n \times n$ Säulen und Umrandung zusammensetzt, besteht also aus $(n+1) \times (n+1)$ Einheitsvolumen V_{unit} . Dabei wird vernachlässigt, dass die Einheitszellen zwischen Säulen und Wand ein kleineres Volumen als V_{unit} besitzen. Diese Näherung wurde als angemessen betrachtet, da der Beitrag der Abweichung der Näherung zum exakt berechneten Gesamtvolume für alle in dieser Arbeit betrachteten Geometrien bereits ab $n = 7 \times 7$ unter 10%, sowie ab $n = 75 \times 75$ unter 1% liegt. Abbildung 8.3 zeigt die Abweichung durch die Näherung anhand einer Struktur mit $a = 6,75 \mu\text{m}$ und $g = 25 \mu\text{m}$. Die gewählte Struktur besitzt mit $f = \frac{A_s}{g^2} \approx 20\%$ den größten Flächenanteil aller in dieser Arbeit verwendeten Strukturen und damit auch die größte Abweichung des exakten Kompartimentvolumens zur Näherung.



Einfluss der Umrandung auf das Kompartimentvolumen
Beispielstruktur: $a=6,25 \mu\text{m}$, $g=25 \mu\text{m}$, Säulenanzahl: $n \times n$



$$\begin{aligned}
 A_{\text{Zelle}} &= g^2 \cdot A_{\text{Säule}} = 502 \mu\text{m} \\
 A_{\text{exakt}} &= [(n+1) \cdot g - 2 \cdot a]^2 \cdot n^2 \cdot A_{\text{Säule}} \\
 A_{\text{Näherung}} &= [(n+1)]^2 \cdot A_{\text{Zelle}} \\
 \Delta A &= \frac{A_{\text{exakt}}}{A_{\text{Näherung}}} \\
 \rightarrow \Delta A(n=7) &> 0,9 \\
 \rightarrow \Delta A(n=75) &> 0,99
 \end{aligned}$$

Abbildung 8.3: Einfluss der abweichenden Einheitszellen an den Wänden auf das tatsächliche Volumen eines Kompartiments. Die Abschätzung der Abweichung erfolgte mit den Parametern einer Probenstruktur mit dem größten in dieser Arbeit auftretenden Flächenanteil der Säulen an der Kompartimentfläche. Entsprechend war bei dieser Probe auch die Abweichung des Volumens der Randzellen von den regulären Einheitszellen maximal. Bereits ab einer Kompartimentgröße von 7×7 Säulen lag die Abweichung bei Vernachlässigung der kleineren Randzellen bei unter 10%; ab 75×75 Säulen bereits bei unter 1%. Im Folgenden wurde das Gesamtvolume eines Kompartiments in guter Näherung mit $V_{\text{Ges}} = (n + 1)^2 \cdot V_{\text{Zelle}}$ berechnet.

8.1.2 Berechnung des Basiskreises der Blase

Wie auch bei der Bestimmung des äquivalenten Radius für eine Einheitszelle, tragen die Säulenflächen am Blasenrand nicht zur Grundfläche bei. Wie stark der tatsächliche Wert von der ersten Näherung mit $A_{\text{basis}} = A_{\text{basis}_{\max}}$ abweicht, hängt von der Probengeometrie ab. Ist $s \ll w$, so fällt die hinzugewonnene Fläche pro Säule wenig ins Gewicht und $A_{\text{basis}_{\max}}$ liefert eine angemessene Näherung. Da die für diese Arbeit realisierten Strukturen in dieser Hinsicht stark variierten – mit Flächenanteilen der Säulen von 5% ($2 \cdot s = 12,5 \mu\text{m}, g = 50 \mu\text{m}$) bis zu 20% ($2 \cdot s = 12,5 \mu\text{m}, g = 25 \mu\text{m}$) – wurde nach einer präziseren Berechnung des Basiskreisradius gesucht. Um eine realistische Näherung der Blasenfläche zu erhalten, werden von $A_{\text{basis}_{\max}}$ die Säulenflächen am Blasenrand subtrahiert. Für eine Fläche, die einen Kreis annähert und die sich an einem kubischen Gitter orientiert, lässt sich der Umfang leicht bestimmen. $U_{\text{basis}_{\text{kub}}}$ setzt sich zusammen aus den beiden horizontalen Wegen und den beiden vertikalen Wegen, die gegangen werden müssen, um das Gebilde zu umlaufen. Wenn dabei zwischen den Endpunkten links und rechts bzw. oben und unten auf keinem der vier Wege umgekehrt werden muss, dann gilt die folgende Formel für den Umfang für beliebige geformte Flächen auf einem kubischen Gitter:

$$U_{\text{basis}_{\text{kub}}} = 2 \cdot (x_{\max} - x_{\min}) + 2 \cdot (y_{\max} - y_{\min})$$

Für kreisähnliche Flächen mit $d_x = d_y = 2 \cdot r$ gilt entsprechend $U_{\text{kub}} = 4 \cdot d_x = 8 \cdot r$. Um die Anzahl der umrandenden Säulen zu erhalten, muss U_{kub} auf die Gitterkonstante g normiert werden und zwar mit $n_U = \frac{U}{g}$. Pro Säule auf dem Rand muss von $A_{\text{basis}_{\max}}$ eine Fläche von $\frac{A_s}{2}$ abgezogen werden. Die 4 „Ecken“ nehmen dabei eine Sonderrolle ein, da dort lediglich eine Fläche von $A_s/4$ anfällt. Zusammengefasst beträgt somit die Fläche aller Säulen, die von A_{max} subtrahiert werden müssen, $\sum A_s = (4 \cdot d_x \cdot \frac{1}{2} - 1) \cdot A_s$. Aus dieser, um die Flächen der innen liegenden Säulen korrigierten, Gesamtfläche wird der Radius des Basiskreises berechnet:

$$\begin{aligned} A_{\text{basis}}(m) &= m \cdot g^2 - (4 \cdot \sqrt{\frac{m}{\pi}} - 1) \cdot A_s \\ R_{\text{basis}}(m) &= \sqrt{\frac{A_{\text{basis}}(m)}{\pi}} \end{aligned} \quad (8.1)$$

Die derart berechneten Basiskreise mit r_{basis} sind für verschiedene m in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Anzahl der Einheitszellen m wurde so gewählt, dass eine möglichst kreisförmige Fläche aus 4 identischen Elementen erstellt werden konnte. Nachdem der entsprechende Basiskreisradius bestimmt werden kann, ist der einzige noch unbestimmte Parameter, der zur Berechnung des Blasenvolumens notwendig ist, der Radius r_g der Luftwassergrenzfläche. Dieser ist wie auch im Kapitel zuvor für alle Grenzflächen aufgrund des zusammenhängenden Luftvolumens identisch. Der Grenzflächenradius lässt sich über den Kontaktwinkel und die Geometrie der Säulenstruktur bestimmen.

Mit r_{basis} und r_{interf} sowie den Probenparametern ist das System nun vollständig bestimmt. Der Grenzflächenverlauf lässt sich in zwei Bereiche aufteilen.

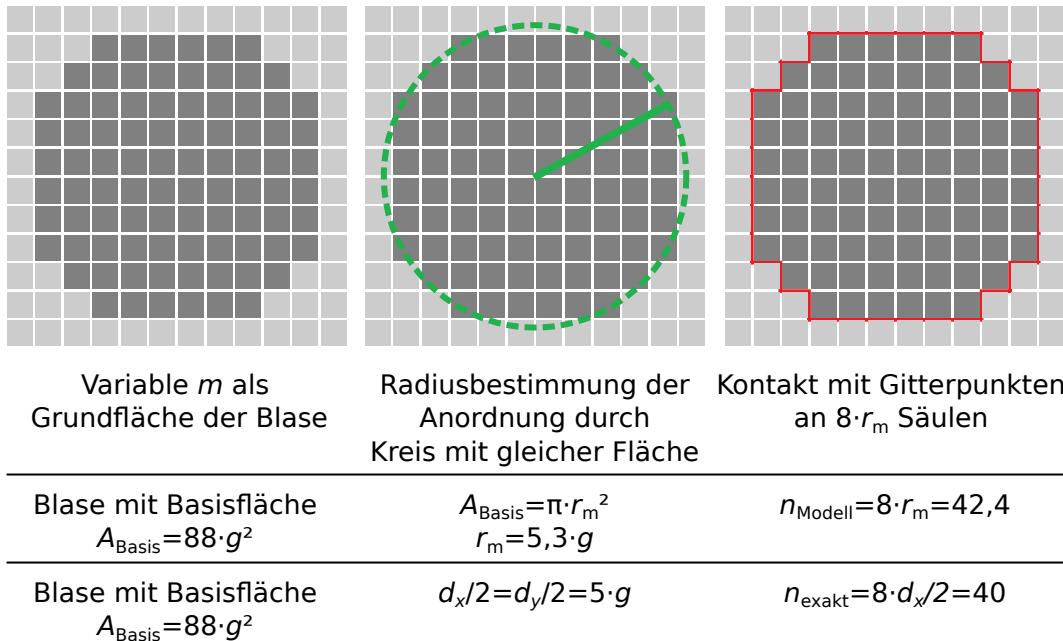


Abbildung 8.4: Näherung der Säulenanzahl auf dem Rand einer gepinnten Blase bei m überspannten Einheitszellen. Mit der Variablen m lässt sich ein Kreis bestimmen, der die Fläche m besitzt. Der Radius dieses Kreises beträgt $r_m = \sqrt{\frac{m}{\pi}}$ und nähert die räumliche Ausdehnung der am Gitter orientierten Grundfläche an. Die Anzahl der Säulen auf der Kontaktlinie beträgt $8 \cdot r_m$. Für das konkrete Beispiel wurden $m = 88$ quadratische Zellen in eine kreisähnliche Anordnung gebracht. Der berechnete Radius über die Kreisnäherung beträgt $r_m = 5,3$, bei einer tatsächlichen halben Kantenlänge der Struktur von 5. Die mit dem Modell genäherte Anzahl der Gitterpunkte auf der Kontur beträgt $n_{\text{Modell}} = 42,4$ und hat damit eine Abweichung von 2,4 von der exakten Anzahl $n_{\text{exakt}} = 40$.

Zunächst gibt es einen homogen verlaufenden Teil, bei dem sich alle Einheitszellen identisch verhalten. Die Grenzflächen wölben sich in Richtung Wasser. Der Verlauf wird durch die beiden Radien R_{geo} und R_{kap} , sowie den rücklaufenden Kontaktwinkel Θ_{rec} bestimmt. Beginnend bei einer eben gefüllten Grenzfläche, wächst das Volumen stetig bis der Kontaktwinkel $\alpha_{\max} = \Theta_{\text{rec}}$ erreicht ist.

Danach ändert sich der Prozess der weiteren Volumenvergrößerung. Ab diesem Zeitpunkt wird nicht der Kontaktwinkel der Luft-Wasser-Grenzflächen zur Probe größer, sondern es verändert sich die Grundfläche der „großen“ Blase zu $m > m_0 = 1$, während der Kontaktwinkel konstant bleibt. Beide Druckgrößen werden folglich durch den Radius des Basiskreises und den Grenzwinkel α_{\max} berechnet. Dabei ist zu beachten, dass m die Anzahl der überspannten Einheitszellen darstellt und nicht die Anzahl der Säulen ohne Wasserkontakt. Der Parameter m hat damit seinen minimalen Wert bei $m = 1$.

8.2 Druckabhängiger Grenzflächenverlauf bei Säulenstrukturen im geschlossenen Kompartiment

Um den druckabhängigen Verlauf der Grenzfläche bei angelegtem Unterdruck zu bestimmen, wird wie auch in Kapitel 7 das bekannte Druckgleichgewicht zu Grunde gelegt:

$$p_{\text{int}} = p_{\text{Luft}} + p_{\text{lap}} + p_{\text{hyd}} \quad (8.2)$$

Der Beitrag des hydrostatischen Drucks wird zunächst vernachlässigt. Wird an eine Säulenprobe ein Unterdruck angelegt, so wachsen zu Beginn alle Grenzflächen der Einheitszellen identisch mit der Variablen $\alpha_{\text{interf}}(p)$. In Schema 8.5 wird der Zusammenhang zwischen α_{interf} , Θ_{WCA}^* und Θ_{rec} aufgezeigt. Die allgemeinen Definitionen von R_{geo} und R_{kap} aus dem Grundlagenkapitel und die darüber berechneten Druckwerte beziehen sich auf das Eindringen einer Grenzfläche in eine Kavität mit senkrechten Seitenwänden und dem materialspezifischen Kontaktwinkel Θ_{WCA} . Die Formeln können auch hier angewandt werden. Dazu kann der Winkel Θ_{WCA}^* herangezogen werden. Weil der für wachsende Blasen relevante Kontaktwinkel nicht zur Innenwand der Kavität, sondern zum Deckel der Säulen definiert ist, gilt $\alpha_{\text{interf}} = 180^\circ - \Theta_{\text{rec}}$. Dieser anfängliche Verlauf stimmt mit dem Grenzflächenverlauf der kommunizierenden zylindrischen Kavitäten überein. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass hier für die beiden Druckkomponenten p_{lap} und p_{int} zwei verschiedene äquivalente Radien zur mathematischen Beschreibung verwendet werden. Für diesen Bereich des homogenen Wachstums gilt:

$$p_{\text{int_--}}(\alpha_{\text{interf}}) = \frac{p_0 \cdot V_{\text{Unit}}}{V_{\text{Unit}} + V_{\text{Segm_}}(\alpha_{\text{interf}})}$$

$$p_{\text{lap_--}}(\alpha_{\text{interf}}) = \frac{2 \cdot \sigma}{r_{\text{kap}}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \sin(\alpha_{\text{interf}})}{R_{\text{kap}}}$$

mit

$$r_{\text{geo}} = \frac{R_{\text{geo}}}{\sin(\alpha_{\text{interf}})}$$

$$0^\circ \leq \alpha_{\text{interf}} \leq 180^\circ - \Theta_{\text{rec}}$$

$$V_{\text{Segm_}} = \frac{1}{3}\pi \left(2 \cdot r_{\text{geo}}^3 - \sqrt{-R_{\text{geo}}^6 - 3 \cdot R_{\text{geo}}^4 \cdot r_{\text{geo}}^2 + 4 \cdot r_{\text{geo}}^6} \right)$$

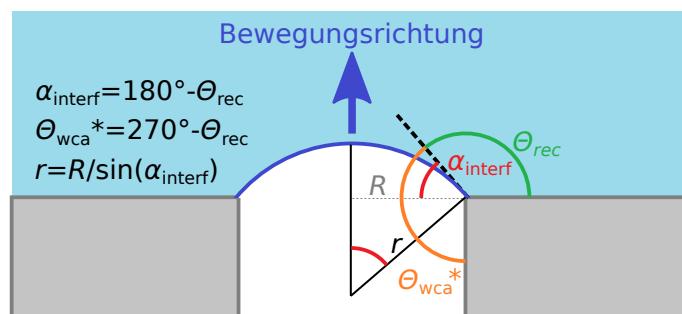


Abbildung 8.5: Zusammenhang der auftretenden Winkel bei konkaver und konvexer Grenzflächen. Durch die Umrechnung des rücklaufenden Kontaktwinkels der Oberfläche in einen entsprechenden theoretischen Kontaktwinkel Θ_{WCA}^* der Luft zur Innenwand der Kavität, kann die Situation bei Unterdruck wie das Eindringen der Luft-Wasser-Grenzfläche in die Kavität betrachtet werden.

Der zweite Bereich des Verlaufs wird durch eine anwachsende Basisfläche einer Blase mit der Variablen $m(p)$ bestimmt. Der Ausgangszustand der Blasenvergrößerung entspricht dem Endzustand des ersten Bereichs bei $\alpha_{\text{interf}}(p) = \alpha_{\max}$.

Mit dem in Gleichung 8.1 definierten Basiskreis gilt:

$$p_{\text{int+}}(m) = \frac{p_0 \cdot n_{\text{ges}} \cdot V_{\text{Unit}}}{n_{\text{ges}} \cdot V_{\text{Unit}} + (n_{\text{ges}} - m) \cdot V_{\text{Segm}_-}(m) + V_{\text{Segm}_+}(m)} \quad (8.3)$$

$$p_{\text{lap+}}(m) = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \sin(\alpha_{\text{interf}})}{R_{\text{basis}}} \quad (8.4)$$

mit

$$R_{\text{basis}} = R_{\text{basis}}(m)$$

$$r_{\text{basis}} = \frac{R_{\text{basis}}}{\sin(\alpha_{\text{interf}})}$$

$$n_{\text{ges}} = (n + 1)^2$$

$$\alpha_{\text{interf}} = 180^\circ - \Theta_{\text{rec}}$$

$$V_{\text{Segm}_-} = \frac{1}{3}\pi \left(2 \cdot r_{\text{basis}}^3 - \sqrt{-R_{\text{geo}}^6 - 3 \cdot R_{\text{geo}}^4 \cdot r_{\text{basis}}^2 + 4 \cdot r_{\text{basis}}^6} \right)$$

$$V_{\text{Segm}_+} = \frac{1}{3}\pi \left(2 \cdot r_{\text{basis}}^3 - \sqrt{-R_{\text{basis}}^6 - 3 \cdot R_{\text{basis}}^4 \cdot r_{\text{basis}}^2 + 4 \cdot r_{\text{basis}}^6} \right)$$

Abbildung 8.6 zeigt den theoretischen Verlauf der Grenzfläche für die Struktur T1 mit $d_s = 13,5 \mu\text{m}$, $g = 50 \mu\text{m}$ und $z = 31 \mu\text{m}$. Der Kontaktwinkel der mit Teflon beschichteten Struktur beträgt $\Theta_{\text{rec}} = 110^\circ$. Das Säulenfeld hat zudem eine Kantenlänge von 50 Säulen, was einer Gesamtanzahl an Einheitszellen $n_{\text{ges}} = 2601 (= (50 + 1)^2)$ entspricht. Als Anfangsbedingung wird bei Umgebungsdruck $p_0 = 1000 \text{ mbar}$ von einer ebenen Luft-Wasser-Grenzfläche ausgegangen ($\rightarrow p_{\text{hyd}} = 0$). Im Bereich des homogenen Wachstums nimmt der Winkel α_{interf} für einen abnehmenden Druck p_{Luft} stetig zu, bis auf $\alpha_{\max} = 180^\circ - \Theta_{\text{rec}}$ bei $p_{\text{Luft}} = 697 \text{ mbar}$.

Im zweiten Bereich zeigt sich, dass für ein stetiges Anwachsen des Basiskreises, beginnend bei $m = 1$, der benötigte Druck p_{Luft} zunächst wieder ansteigen müsste. Erst ab einem Wert m_{\min} wird der Enddruck des ersten Bereichs $p_{\text{Luft}}(\alpha_{\max})$ wieder erreicht und bei weiter wachsendem m schließlich unterschritten. Diese Art von Kurvenverlauf trat bereits bei der Beschreibung kommunizierender zylindrischer Kavitäten auf. Damit weist der Verlauf einen Abschnitt auf, der unter der Annahme eines stetig fallenden p_{Luft} keinen physikalisch stabilen Zustand beschreibt (rote Markierung). Damit existiert ein Bereich $1 < m < m_{\min}$, der nicht eingenommen werden kann. Folglich ist wie zuvor bei den kommunizierenden Kavitäten mit einem sprunghaften Anstieg der druckabhängigen Größe $m(p)$ zu rechnen. Das bedeutet, dass eine auftretende Blase eine Mindestgröße m_{\min} besitzt und erst danach ein quasi-kontinuierliches Wachsen mit $\Delta m = +1$ möglich ist. Für $m = 1$ gibt es zwischen den beiden Kurven p_1 und p_2 eine Abweichung (gestrichelt orange), die darauf zurückzuführen ist, dass von der Beschreibung der Zellgeometrie durch R_{geo} und R_{kap} zur Beschreibung durch R_{basis} übergegangen wird. Dieser Teil der Kurve stellt nur scheinbar mögliche Zustände dar. Lediglich $p_2(m = 1) = 599 \text{ mbar}$ ist niedriger als $p_1(m = 1) = 697 \text{ mbar}$. Bereits der erste „echte“ neue Zustand bei $m = 2$, der das erste Mal von der homogenen Beschreibung abweicht, liegt mit $p_2(m = 2) = 788 \text{ mbar}$ über dem Enddruck des ersten Bereichs. Dieser Kurventeil ist lediglich als Artefakt der Änderung der Geometriebeschreibung zu sehen. Generell muss bei der Vergrößerung einer Blase, die sich an einem quadratischen Gitter orientiert, bedacht werden, dass ausschließlich

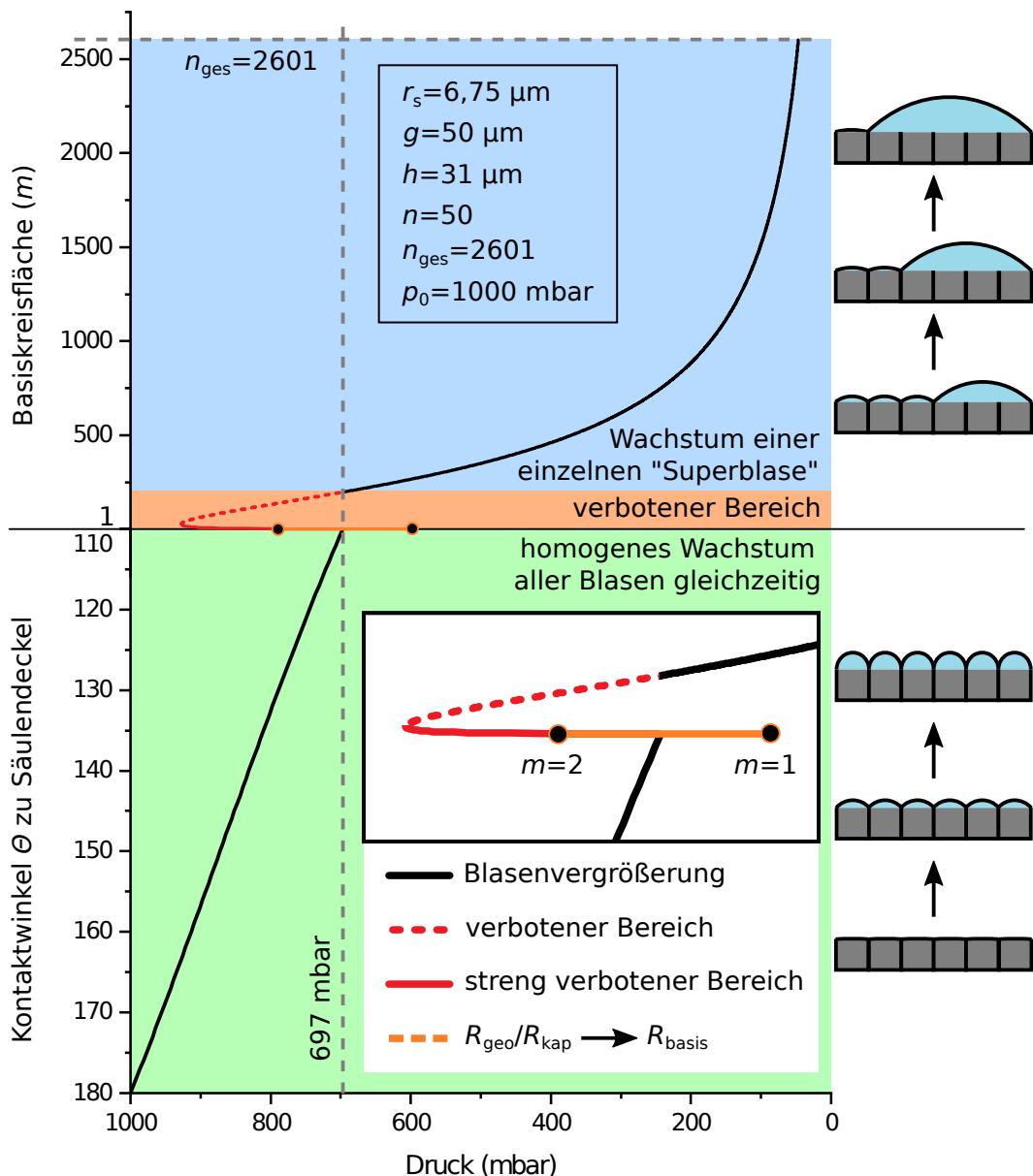


Abbildung 8.6: Grenzflächenverlauf bei Unterdruck am Beispiel einer Säulenstruktur mit 2500 Säulen im geschlossenen Kompartiment. Die Darstellung teilt sich auf in zwei Bereiche.

Der untere Teil (grün hinterlegt) beschreibt die Änderung des Luftvolumens durch ein Ausbeulen der Grenzflächen der Einheitszellen. Der veränderliche Parameter ist dabei der Kontaktwinkel Θ . Dieser Bereich endet, wenn der minimale Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{rec}} = 110^\circ$ bei einem Druck von 697 mbar erreicht wird.

Das weitere Wachstum findet dann durch die laterale Ausbreitung der Superblase statt (rot und blau unterlegter). Dieser Bereich zeigt zunächst ein Anwachsen des Drucks, bevor der Druck $p(\Theta = \Theta_{\text{rec}}) = 697 \text{ mbar}$ bei einer Grundfläche von $m \geq 197$ wieder unterschritten wird. Danach folgt das heterogene Wachstum durch Vergrößerung des Blasenflächen. Der orange markierte Teil der Kurve tritt auf, da von der Beschreibung durch die beiden Radien R_{geo} und R_{kap} zum alleinigen Radius $R_{\text{basis}}(m)$ gewechselt wird. Da eine Beschreibung durch den Parameter m erst am $m \geq 2$ sinnvoll ist, entfällt dieser Teil der Kurve.

lich diskrete Punkte mit ganzzahligen m tatsächlich auftreten können. Diese Punkte sind in den Graphen lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit als durchgängige Linie dargestellt. Zwischen diesen Punkten findet die Anpassung des Blasenvolumens durch eine Sägezahnkurve des Winkels $\alpha_{\text{interf}} \leq 180^\circ \times \Theta_{\text{rec}}$ statt.

8.3 Kompartimentgröße als Parameter

Da für mögliche Anwendungen einer Luftsicht das Auftreten großer Blasen vermieden werden sollte, wird im Folgenden der Einfluss der Kompartimentgröße n auf die Anzahl der von der „Superblase“ überspannten Einheitszellen m untersucht. Die anderen Probenparameter sind im Gegensatz zur Kompartimentgröße nicht frei wählbar. Bei runden Säulen in quadratischer Anordnung hängt die stabile Eintauchtiefe, bei der eine Luftsicht dauerhaft gehalten werden kann, allein von der lateralnen Geometrie der Einheitszelle ab. Wie in Abschnitt 2.2.3 ausgeführt, gilt für den Krümmungsradius, der maximal ausgebildet werden kann (bei $\Theta_{\text{WCA}} = 180^\circ$), und die daraus maximale stabile Wassertiefe:

$$\begin{aligned} \text{min. Krümmungsradius : } R_{\text{lap}} &= \frac{2 \cdot A}{S} = \left(\frac{1-f}{f} \right) \cdot r_s \quad \text{mit } f = \frac{\pi \cdot r_s^2}{g^2} \\ \text{max. stabiler Druck : } p_{\text{lap}} &= \frac{2 \cdot \sigma}{R_{\text{kap}}} \end{aligned}$$

Dabei ist f der Flächenanteil der Säule an der Einheitszelle, r_s der Säulenradius, g der Säulenabstand, A die projizierte Luft-Wasser-Grenzfläche einer Einheitszelle und S der Säulenumfang.

Der Säulendurchmesser ist in der Regel nach unten durch den Herstellungsprozess festgelegt. Der Abstand der Säulen ist dann entsprechend durch den Säulendurchmesser, den Wasserkontaktwinkel sowie den zu erwartenden hydrostatischen Druck vorgegeben. Je größer der relative Flächenanteil der Säulen ist und je kleiner die Säulendurchmesser sind, umso stärker ist die rückstellende Kraft der Grenzfläche. Die Kompartimentgröße wird in den bisher bekannten Betrachtungen nicht berücksichtigt und stellt damit einen frei wählbaren Parameter dar.

In Schaubild 8.7 wurden zunächst die theoretischen Verläufe von $m(p)$ zweier Säulengeometrien T1 und T2 mit jeweils verschiedenen Kompartimentgrößen berechnet. Abb. 8.7a zeigt den prognostizierten Verlauf für Probe T1. Der Verlauf für T2 ist in 8.7b zu sehen. Der homogene Bereich des Grenzflächenverlaufs ist für alle Einheitszellen eines Kompartiments identisch und damit auch unabhängig von der Kompartimentgröße $n_{\text{ges}} = (n+1)^2$. Dieser Bereich wurde in den Graphen nicht aufgetragen. Die gestrichelten Linien markieren in beiden Schaubildern den Enddruck des homogenen Bereichs, bei dem $\alpha_{\text{interf}} = 180^\circ - \Theta_{\text{rec}}$ erreicht wird. Der Übergang zum Wachstum einer einzelnen Superblase findet also für alle Kompartimentgrößen bei gleichem Unterdruck statt. Die absolute Breite des instabilen Bereichs und somit die Mindestgröße einer möglichen Blase m_{min} steigt mit n_{ges} . Ein größeres Kompartiment bildet beim selben Unterdruck auch eine größere Blase aus.

Während der Zusammenhang zwischen größeren Kompartimenten und größeren Blasen intuitiv logisch erscheint, gibt es einen weiteren Aspekt der Kompartimentierung. Dieser zeigt sich, wenn man statt der Werte $m(p)$ die Blasengröße auf die jeweilige Kompartimentgröße normiert und die Werte $m_{\text{rel}}(p) = \frac{m(p)}{n_{\text{ges}}}$, die von 0 bis 1 reichen, aufträgt. In Abb.8.8 ist $m_{\text{rel}}(p)$ für beide Probenstrukturen und jeweils verschiedene Kompartimentgrößen n aufgetragen. Anhand dieser Auftragung lässt sich direkt erkennen, dass die prozentuale Fläche eines Kompartiments, die eine Blase bei einem bestimmten Unterdruck einnimmt, eine Funktion von n ist. Je kleiner die Kompartimente sind, desto größer ist der initiale Flächenanteil der wachsenden Blase. Die Drücke, bei denen $m_{\text{rel}}(p) = 1$ ist, sind von besonderer Signifikanz. Dies entspricht dem Zustand, bei dem die wachsende Blase alle Einheitszellen eines Kompartiments überspannt, also alle Säulen den Wasserkontakt verloren haben.

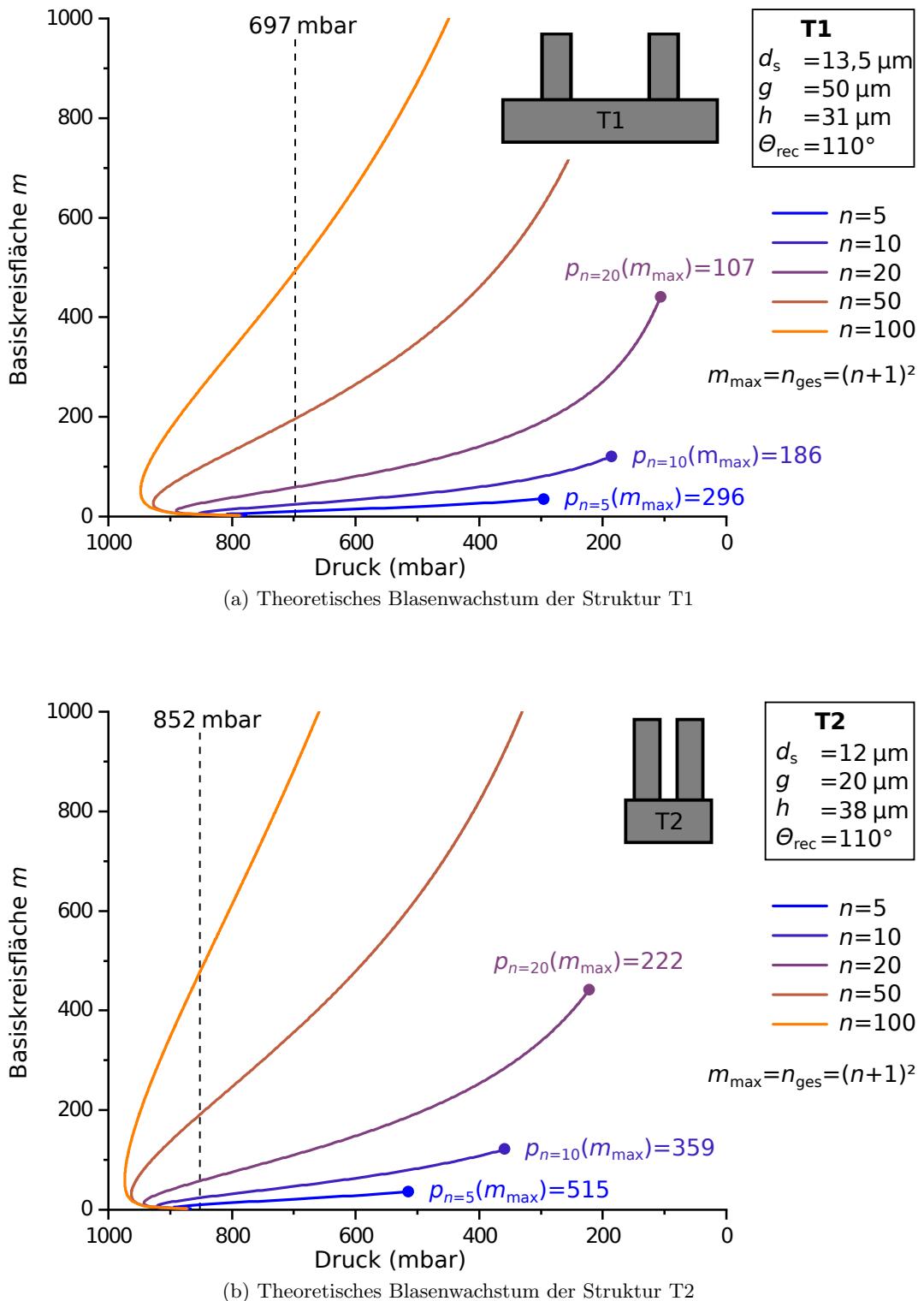


Abbildung 8.7: Berechnetes Wachstum der entstehenden Blasen auf einer quadratisch angeordneten Säulenstruktur. Die Größe der initialen Blase, bei der erstmals wieder der Druck am Ende des homogenen Wachstums unterschritten wird, wächst mit der Kompartimentgröße n an. Die Enden $m = m_{max} = n_{ges}$ der Graphen $n = \{5, 10, 20\}$ markieren das vollständige Ausfüllen des Kompartiments durch die Blase, bei der keine der Säulen mehr im Wasserkontakt ist.

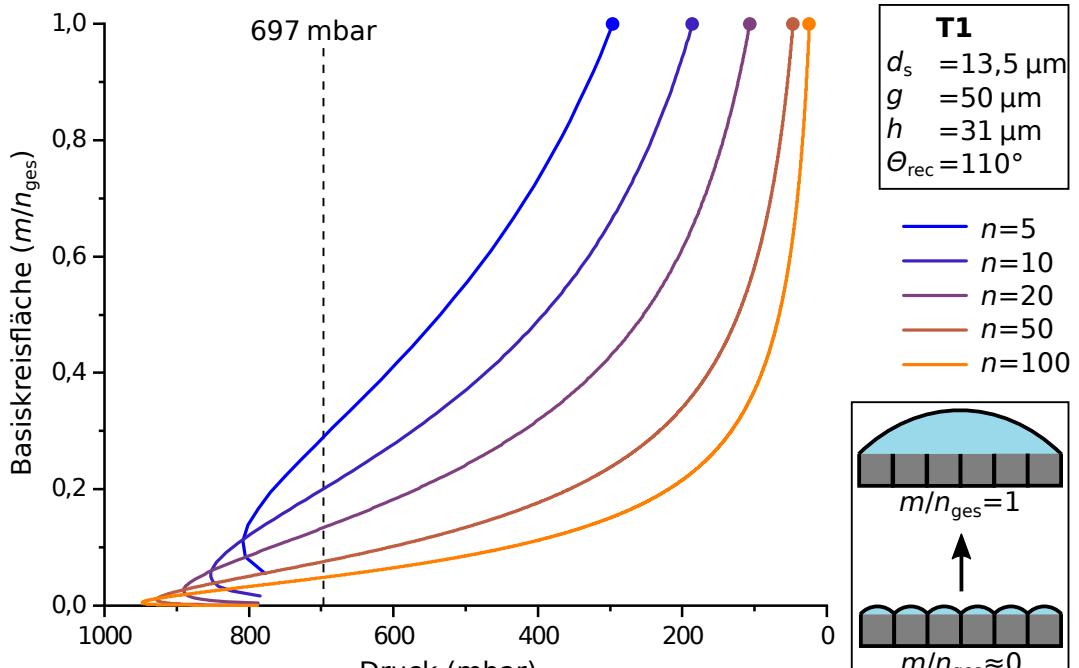
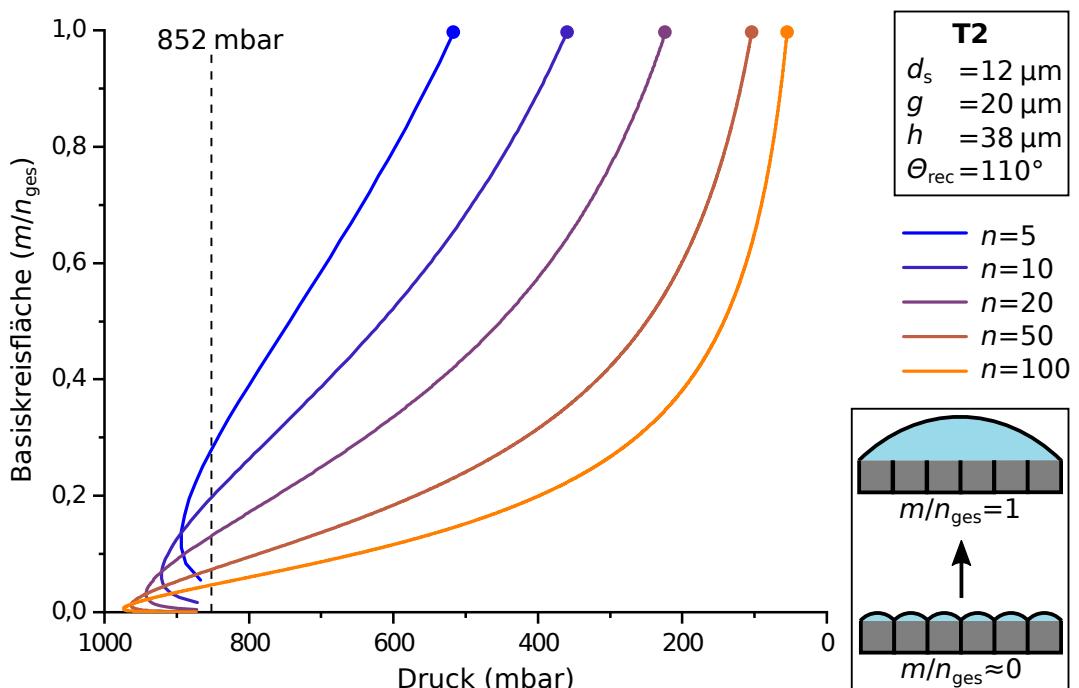
(a) Blasenwachstum relativ zur Kompartimentgröße (T1): $d_s = 13,5 \mu\text{m}$, $g = 50 \mu\text{m}$, $h = 31 \mu\text{m}$ (b) Blasenwachstum relativ zur Kompartimentgröße (T2): $d_s = 12 \mu\text{m}$, $g = 20 \mu\text{m}$, $h = 38 \mu\text{m}$

Abbildung 8.8: Relative Auftragung der Blasengröße im Bezug zur Größe der Kompartimente. Der Vergleich der relativen Größe im Vergleich zur absoluten Größe in Abb. 8.7 zeigt, dass mit der Kompartimentgröße die absolute Größe der initialen Blase zwar wächst, diese aber gleichzeitig einen kleineren relativen Anteil an der Kompartimentfläche hat. Der vollständige Verlust des Wasserkontakts aller Säulen tritt bei kleineren Kompartimenten bereits bei geringeren Unterdrücken ein als bei größeren Kompartimenten.

8.4 Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Kompartimentierung

Um die theoretischen Überlegungen überprüfen zu können, wurden zwei weitere Wafer mit Strukturen beschrieben, die eine systematische Variation der Kompartimentgröße beinhalteten. Probe T1 hatte den Säulendurchmesser $d_{s(T1)} = 13,5 \mu\text{m}$ und den Abstand $g_{(T1)} = 50 \mu\text{m}$ bei einer Strukturhöhe $h_{(T1)} = 31 \mu\text{m}$. Struktur T2 hatte die Maße $d_{s(T2)} = 12 \mu\text{m}$ und $g_{(T2)} = 20 \mu\text{m}$ bei einer Höhe von $h_{(T2)} = 38 \mu\text{m}$. Die Wafer setzten sich dabei aus je 24 kleinen Feldern mit Kompartimenten unterschiedlicher Größe zusammen. Die Säulenanordnungen pro Kompartiment waren alle quadratisch. Dabei wurde ein Bereich von $n_{\text{ges}} = 1^2$ bis zu $n_{\text{ges}} = 200^2$ abgedeckt. Da die Gesamtgröße der Felder in etwa bei 1 cm^2 gehalten werden sollte, variierte die Anzahl der Kompartimente je nach Kantenlänge n entsprechend. So beinhaltete das Feld mit $n_{\text{ges}} = 1^2$ bei Probe T2 160 × 160 Kompartimente, während das Feld $n_{\text{ges}} = 200^2$ bei Probe T1 aus lediglich einem Kompartiment bestand.

Für die beiden Geometrien T1 und T2 wurden die charakteristischen Größen der initialen Superblase m_{\min} und $m_{\text{rel},\min}$ sowie der zugehörige Druck $p(m_{\text{rel}} = 1)$ im Folgenden experimentell bestimmt und mit der Modellrechnung verglichen. Aus den laserlithographisch hergestellten Masterstrukturen wurden mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Prozess Epoxidharzreplikate hergestellt. Das Harz wurde wie bereits bei den zylindrischen Kavitätten mit schwarzer Farbe versetzt, um im Experiment den optischen Kontrast zwischen Probe und Luftsicht zu verbessern. Die Proben wurden in der Druckkammer einem Unterdruck ausgesetzt und die Bilder mit einer USB-Kamera aufgezeichnet.

8.4.1 Initiale Blasengröße in Abhängigkeit der Kompartimentgröße

Für die Bestimmung der initialen Superblasengröße wurden die Proben mit dem Digitalmikroskop VHX-1000 von Keyence aufgezeichnet. Da nicht nur der Zeitpunkt des Übergangs von homogener zur heterogener Volumenänderung, sondern auch die Größe der Blasen bestimmt werden sollte, wurden für die verschiedenen Zellgrößen unterschiedliche Vergrößerungen gewählt. So konnten die Blasenkonturen möglichst detailliert aufgezeichnet werden. Ein Nachteil der starken Vergrößerungen war, dass bei großen Kompartimenten teilweise nur ein einzelnes Kompartiment aufgezeichnet wurde. Die Proben waren senkrecht in der Druckzelle eingebaut. Mit dem Objektiv des Mikroskops wurden die Proben senkrecht zur Luft-Wasser-Grenzfläche betrachtet. Der Druck über der Wasseroberfläche wurde mit dem Drucksensors überwacht. Im Abstand von $dp = 10 \text{ mbar}$ wurden automatisch Bilder mit dem Mikroskop aufgezeichnet und die zugehörigen Druckwerte auf einem Computer abgespeichert. Für die quantitative Auswertung der Blasenfläche wurden die Bilder anschließend mit verschiedenen Bildbearbeitungsprogrammen bearbeitet.

Auswerteroutine der Mikroskopaufnahmen

Die Auswerteroutine ist in Abb.8.10 beispielhaft an der Probe T1, $n = 20$ dargestellt. Zunächst wurden die beiden Aufnahmen unmittelbar vor und nach dem Entstehen der Superblase ausgewählt. Mit dem Bildbearbeitungsprogramm GIMP (v 2.10.8) wurden die beiden Bildebene mit dem „Subtract“ Modus miteinander kombiniert. Dabei wird der Pixelwert der oberen Ebene (mit Blase) von dem der unteren abgezogen (ohne Blase). Resultierende negative Pixelwerte werden auf null angehoben. Dort, wo die Blase entsteht, ist das Bild dunkler geworden, da die schräge Luft-Wasser-Grenzfläche weniger Licht reflektiert. Ausgenommen davon ist der höchste Bereich in der Mitte der Blase, sowie die

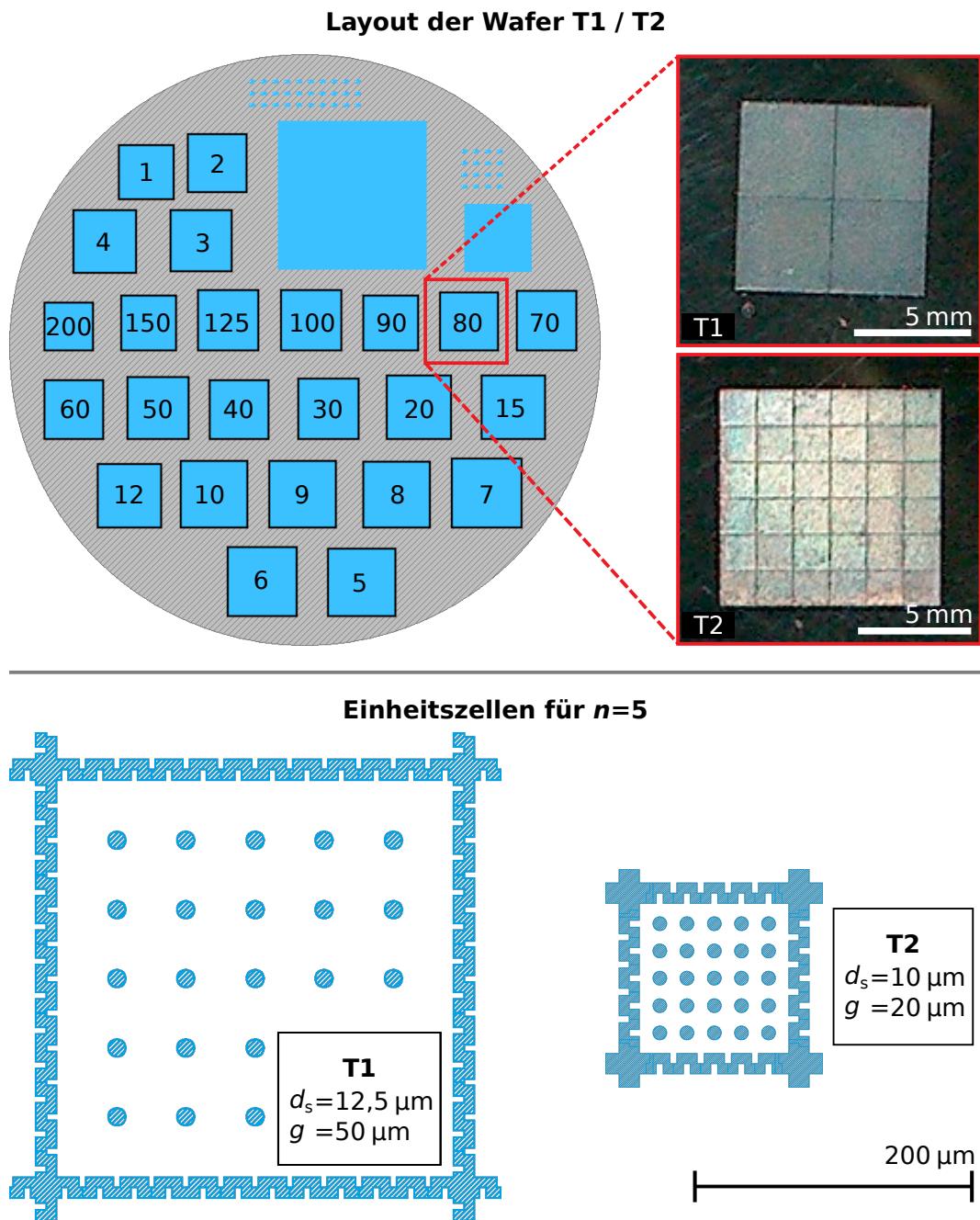


Abbildung 8.9: Layout der Teststrukturen T1 und T2. Die Proben wurden erstellt, um den Einfluss der Kompartimentgröße auf das Druckverhalten von Säulenstrukturen zu untersuchen. Beide Wafer bestanden aus 24 Testfeldern, die eine Kompartimentgröße zwischen $n = 1$ und $n = 200$ abdeckten. Die Abbildung zeigt den Wafer der Struktur T2. Die Größe der Felder sowie die Anzahl der enthaltenen Kompartimente variierte bei entsprechender Säulenanzordnung mit größerer Gitterkonstante g . Bei den unmarkierten Feldern handelte es sich um Strukturen, die hier keine Anwendung fanden. Alle Messungen beschränkten sich auf die Kompartimente $n = 5$ bis $n = 200$. Durch die enge Gruppierung auf den Wafern ließen sich diese Testfelder gemeinsam fotografieren. Die beiden Mikroskopaufnahmen zeigen jeweils die untergetauchten lufthaltenden Testfelder mit $n = 80$ von T1 und T2. Der um den Faktor 2,5 größere Säulenabstand führte zu entsprechend größeren Kompartimenten, wodurch die Anzahl der Kompartimente pro Testfeld sank. Die Feldgröße wurde in etwa bei 1 cm^2 gehalten. Im unteren Teil der Abbildung ist der relative Größenunterschied zwischen T1 und T2 anhand einer Einheitszelle mit $n = 5$ verdeutlicht. Die beiden blau gefärbten Darstellungen zeigen Einheitszellen der verwendeten Layoutdateien für die Laserlithographie.

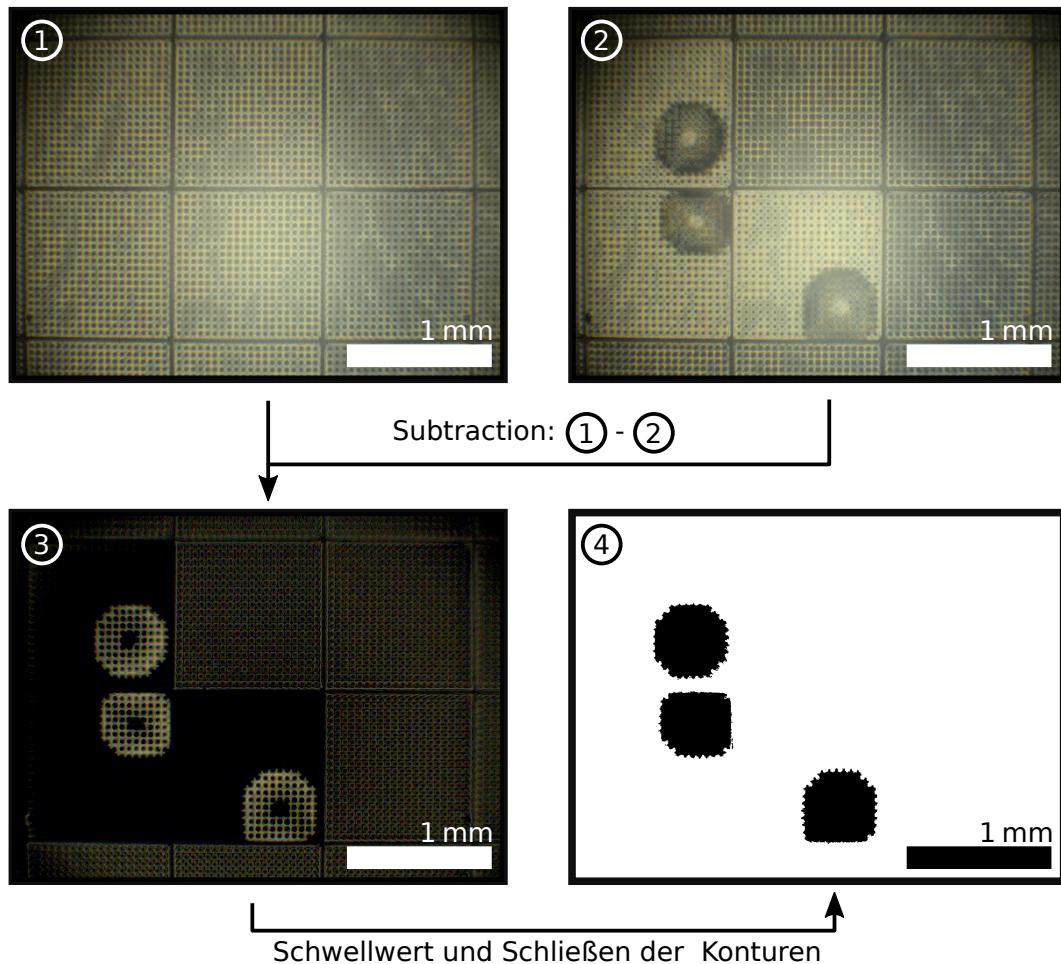


Abbildung 8.10: Extrahieren der Blasenkontur aus Mikroskopaufnahmen. Das erste Bild nach der Blasenbildung wurde vom vorigen Bild subtrahiert. Zu jedem Pixel wurde der Wert in (2) vom entsprechenden Pixelwert von (1) abgezogen. Das entstandene Bild in (3) wurde anschließend mit einem Schwellwert in ein binäres Bild umgewandelt und die Löcher geschlossen. Die Pixel der zusammenhängenden Flächen in (4) konnten gezählt werden und so mit der Skalierung des Bildes die Blasenfläche bestimmt werden.

Bereiche direkt um die Säulen. Diese waren zuvor, bei Wasserkontakt, von einer stark gekrümmten Wasseroberfläche umgeben, die kein Licht reflektierte. Nach dem Abschnappen waren die Pixelwerte der trockenen Struktur an diesen Stellen größer. Es wurde stets überprüft, ob die erhaltene Kontur eine gute Übereinstimmung mit der Originalaufnahme zeigte. Entsprechend wurden bei Bedarf der Kontrast und die Helligkeit der Ausgangsbilder angepasst, bis die „Subtract“ Option ein gutes Ergebnis lieferte. Das auf diese Weise erhaltene Bild wurde mit dem Softwarepaket ImageMagick mittels eines Schwellwerts binarisiert. Kleine Unebenheiten am Rand der Fläche wurden mit dem Befehl „Close Disk:5.5“ geschlossen. In manchen Fällen kam so keine geschlossene Kontur, die mit der realen Blase übereinstimmte, zustande. In diesen Fällen wurden die Konturen manuell ausgebessert. Die Fläche der Blase konnte nun bestimmt werden, indem die Pixelanzahl der bearbeiteten Fläche im Bild ausgegeben wurde. Dieser Wert konnte durch die bekannte Skalierung des Bildes in die Anzahl m an Einheitszellen mit $A_{\text{unit}} = g^2$ umgerechnet werden.

Experimentelle Ergebnisse der initialen Größen der Superblasen

Mit der eben beschriebenen Methode wurden die initialen Blasen der verschiedenen Kompartimentgrößen bei T1 und T2 ausgewertet. In Abb.8.11 sind die experimentellen Daten gezeigt. Zudem sind die theoretisch berechneten Werte dargestellt. Es wurde sowohl die absolute Blasengröße als Vielfaches einer Einheitszelle $A_{\text{unit}} = g^2$ aufgetragen sowie die relative Größe der Blasen in Relation zur jeweiligen Kompartimentfläche. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen dem statistischen Fehler durch die Auswertung mehrerer Kompartimente im selben Bild. Wurde das gesamte Bild durch ein einzelnes Kompartiment gefüllt, konnte kein Fehler angegeben werden. Es trat wie erwartet kein kontinuierliches Wachstum auf, bei dem die Blasen von anfangs $m = 1$ in kontinuierlichen Schritten $\Delta m = 1$ größer wurden. Stattdessen entstanden sofort Blasen, deren Fläche bis zu $714 \times A_{\text{unit}}$ ($T1, 125 \times 125$ Säulen) betrugen. Die absolut kleinsten gemessenen Blasen traten jeweils bei den kleinsten Kompartimenten mit der Säulenanzahl 5×5 auf. Diese betrugen $m_{\min}(T1, n = 5) = 8,9 \pm 0,9 \cdot A_{\text{unit}}$ bzw. $m_{\min}(T2, n = 5) = 11,4 \pm 1,2 \cdot A_{\text{unit}}$. Bis auf den Messwert ($T2, n = 8$) steigen die absoluten Blasengrößen stetig mit wachsender Kompartimentgröße n .

Die relativen Blasengrößen wurden errechnet, indem die absolute Blasengröße durch die Gesamtfläche innerhalb der Kompartimentwände geteilt wurde:

$$m_{\text{rel}} = \frac{m_{\text{abs}}}{\left[n + 1 - \frac{r_s}{g} \right]^2}$$

Für $n \geq 10$ fiel die relative Blasengröße mit steigender Kompartimentgröße stetig ab. Für kleinere Kompartimente kam es zu leichten Abweichungen von diesem Trend, was auf verschiedene Ursachen zurückzuführen war. Der Randbereich der Blasenfläche machte bei kleineren Blasen einen größeren Anteil der Gesamtfläche aus. Die genaue Lokalisierung der Blasengrenze beruht auf dem Kontrast der Mikroskopaufnahmen und wird entsprechend stark von der Ausleuchtung beeinflusst. Für größere Kompartimente war dieser Einfluss zunehmend vernachlässigbar. Zudem fällt auf, dass die Standardabweichung für kleinere n deutlich zunimmt, obwohl bei kleineren n zunehmend mehr Kompartimente ausgewertet werden konnten. Durch den diskreten Verlauf der Blasenfläche als Vielfaches der Einheitszellen sind die relativen Schritte größer für kleinere n . Dieser Zusammenhang trägt zu den größeren Standardabweichungen bei.

Aus den Messwerten lässt sich die Validität des hier entwickelten Modells für das Blasenwachstums ableiten. Mit dem Modell kann der qualitative Verlauf einer expandierenden Luft-Wasser-Grenzfläche vorhergesagt werden und dessen Abhängigkeit von der Kompartimentgröße. Anders als bei der Messung der geometrisch klar definierten, zylindrischen Kavitäten, war aufgrund der getroffenen Näherungen durch die äquivalenten Radien R_{geo} und R_{kap} nicht unbedingt eine so gute Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen Daten zu erwarten. Die größte Näherung wird bei der Wahl von R_{geo} gemacht. Für die Struktur T2, bei der die theoretischen Blasengrößen sehr nahe am Experiment liegen, beschreibt der Radius r_{geo} zusammen mit dem Winkel α_{interf} das Volumen einer Einheitszelle vor dem Abschnappen in guter Näherung. Für T1 weicht diese Beschreibung des Blasenvolumens deutlicher vom experimentell bestimmten Wert ab.

Für präzisere Berechnungen der initialen Blasen könnte das tatsächliche Volumen einer ausgebeulten Grenzfläche, direkt vor dem Auftreten der Blase, experimentell bestimmt und im Modell berücksichtigt werden. Die Vermessung von Luft-Wasser-Grenzflächen ist prinzipiell durch Konfokalmikroskopie möglich [64, 98]. Die Schwierigkeit bei den hier untersuchten Strukturen liegt darin, dass die Grenzfläche beim Erreichen der gesuchten

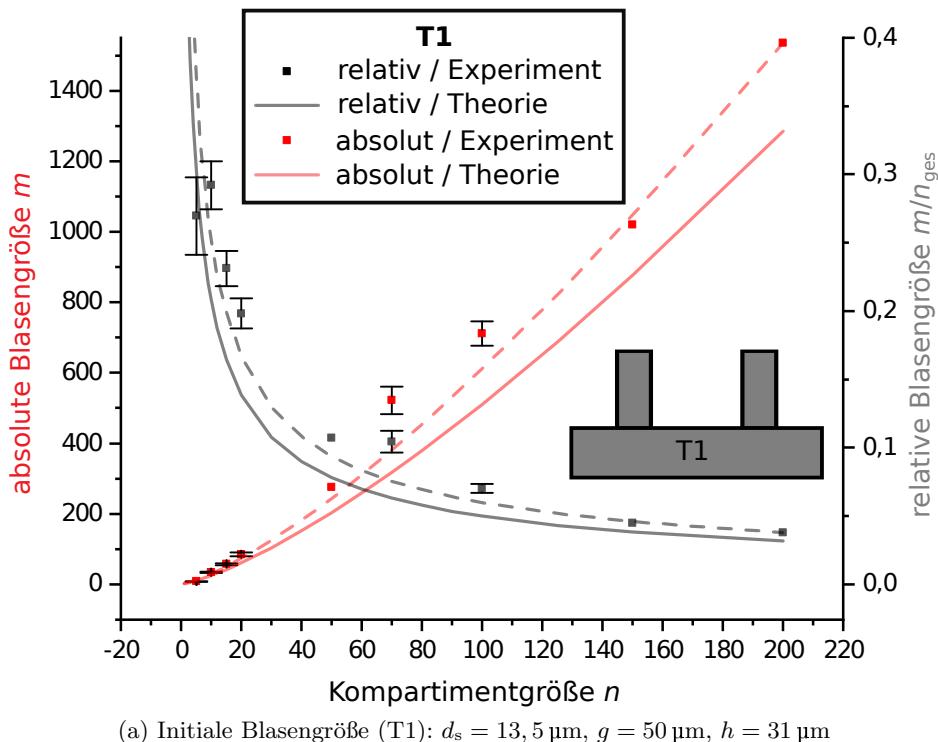
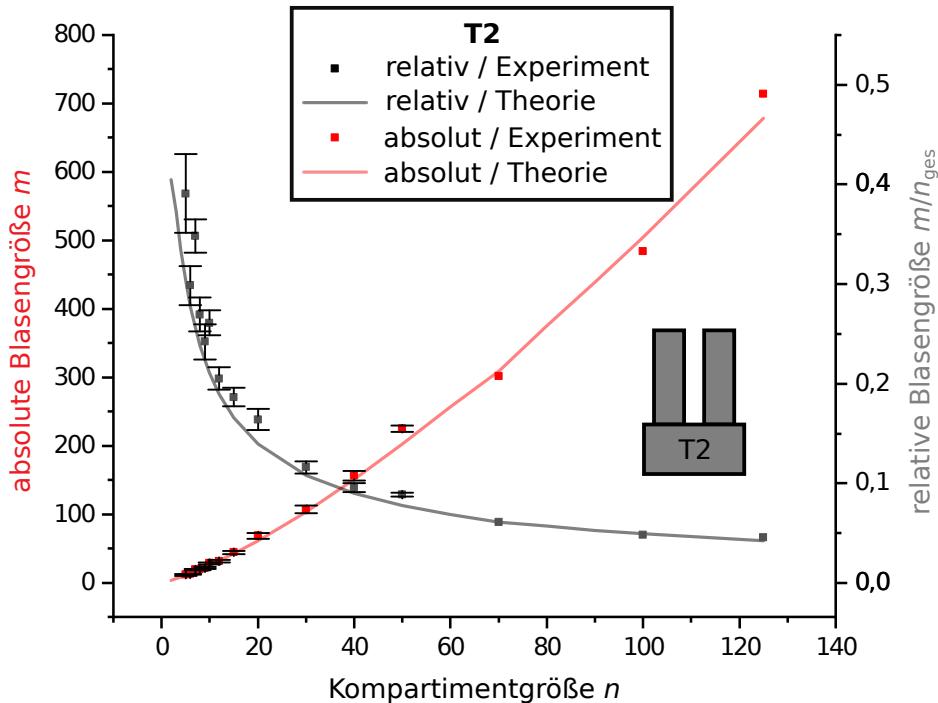
(a) Initiale Blasengröße (T1): $d_s = 13,5 \mu\text{m}$, $g = 50 \mu\text{m}$, $h = 31 \mu\text{m}$ (b) Initiale Blasengröße (T2): $d_s = 12 \mu\text{m}$, $g = 20 \mu\text{m}$, $h = 38 \mu\text{m}$

Abbildung 8.11: Vergleich der experimentell bestimmten initialen Superblasengröße mit dem theoretischen Modell. Für T2 beschreibt das Modell den Verlauf der Messwerte in guter Näherung. Die Abweichung für T1 war hingegen deutlich größer. Das Modell wurde angepasst, indem der Wert für den äquivalenten geometrischen Radius nach dem Messwert bei $n = 200$ kalibriert wurde. Die gestrichelte Kurve zeigt den theoretischen Verlauf für $R_{\text{geo}}^* = R_{\text{geo}} \cdot 1,0365$. Für beide Strukturen liegen die experimentellen Werte im Mittel über den theoretisch berechneten Werten. Im direkten Vergleich nehmen für alle $n \geq 6$ die initialen Blasen bei T1 eine größere Fläche m ein.

Tabelle 8.1: Einfluss des Anfangsdrucks auf die theoretisch berechneten Kenngrößen des Grenzflächenverlaufs. Es wurden die Größe der initialen Blasen m_{initial} und der Druck beim Entstehen der Blase $p(m_{\text{initial}})$ für die $p_0 = \{900, 1000, 1100\}$ berechnet. Der Einfluss auf den Druckwert ist etwa doppelt so groß wie die Abweichung, die m_{initial} erfährt. Entsprechend liefert die Blasengröße eine belastbarere Möglichkeit zur Bewertung des aufgestellten Modells im Vergleich mit experimentellen Daten.

Einfluss von p_0 (T2 n = 50)			
p_0	900	1000	1100
m_{initial}	208	197	188
Δm	+6%		-5%
$p(m_{\text{initial}})$	757	852	946
Δp	-11%		+11%

maximalen Auslenkung nicht durch eine stetige Funktion beschrieben wird, sondern ein Sprung stattfindet. Es ist also schwierig eine möglichst hohe Auslenkung einzustellen, ohne das Maximum zu überschreiten. Zudem befindet sich das System in diesem Zustand nicht im diffusiven Gleichgewicht mit dem umgebenden Wasser. Aus beiden Gründen wäre eine Messung mittels Konfokalmikroskopie nur mit einer Bildrate $> 1 \text{ Hz}$ sinnvoll gewesen. Das zur Verfügung stehende Gerät (Leica TCS SP2) benötigte jedoch mehrere Minuten für die Aufnahme eines Z-Scans mit ausreichend hoher Auflösung und war daher hierfür nicht geeignet.

Anstatt der experimentellen Bestimmung des Volumens $V_{\text{Segm_}}(\alpha_{\text{max}})$ wurde für die Struktur T1 der Parameter $R_{\text{geo}_{\text{korr}}}$ so angepasst, dass $m_{\text{theo}}(n = 200) = m_{\text{exp}}(n = 200) = 1536$ galt. Der Wert wurde iterativ zu $R_{\text{geo}_{\text{korr}}} = 1,0365 \cdot R_{\text{geo}}$ bestimmt. Der so angepasste theoretische Verlauf ist in 8.11a gestrichelt dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Modellrechnung verbesserte sich dadurch erheblich.

Druck bei Blasenbildung

Der Druck, bei dem der Übergang zum heterogenen Grenzflächenverlauf stattfand, wurde ebenfalls bestimmt. Die theoretischen Werte $p(\alpha_{\text{max}})$ wurden jeweils mit den gemittelten Anfangsdrücken der Messungen für die verschiedenen n berechnet. Die Startdrücke betrugen $p_0(T1) = 1009 \pm 13 \text{ mbar}$ und $p_0(T2) = 978 \pm 3 \text{ mbar}$. In Abb.8.12 sind die Werte aufgetragen. Die Abweichung zwischen dem gemittelten experimentellen Wert $p_{\text{exp}}(T1) = 792$ und dem theoretischen Wert $p_{\text{theo}}(\alpha_{\text{theo}}) = 698$ wird auf ein nicht kontrollierbares anfängliches Luftvolumen beim Eintauchen der Proben zurückgeführt. Ein früheres Entstehen der Blasen lässt sich in diesem Sinn durch eine bereits bei p_0 nach außen gewölbte Luftsicht erklären.

Zur Verifikation des aufgestellten Modells durch experimentelle Daten eignet sich vor allem die initiale Blasengröße, die weniger stark vom Anfangsdruck abhängt als der Druckwert beim Entstehen der Blase. Tabelle 8.1 zeigt den Einfluss von p_0 auf die Ergebnisse der Modellrechnung:

8.4.2 Abweichungen von der regulären Blasenbildung

Bevor der Einfluss der Kompartimentgröße auf das Zusammenwachsen der Kompartimente untereinander experimentell untersucht wird, werden hier zunächst drei Beobachtungen aufgeführt, die das Verständnis der später gezeigten Daten unterstützen. Dabei handelt

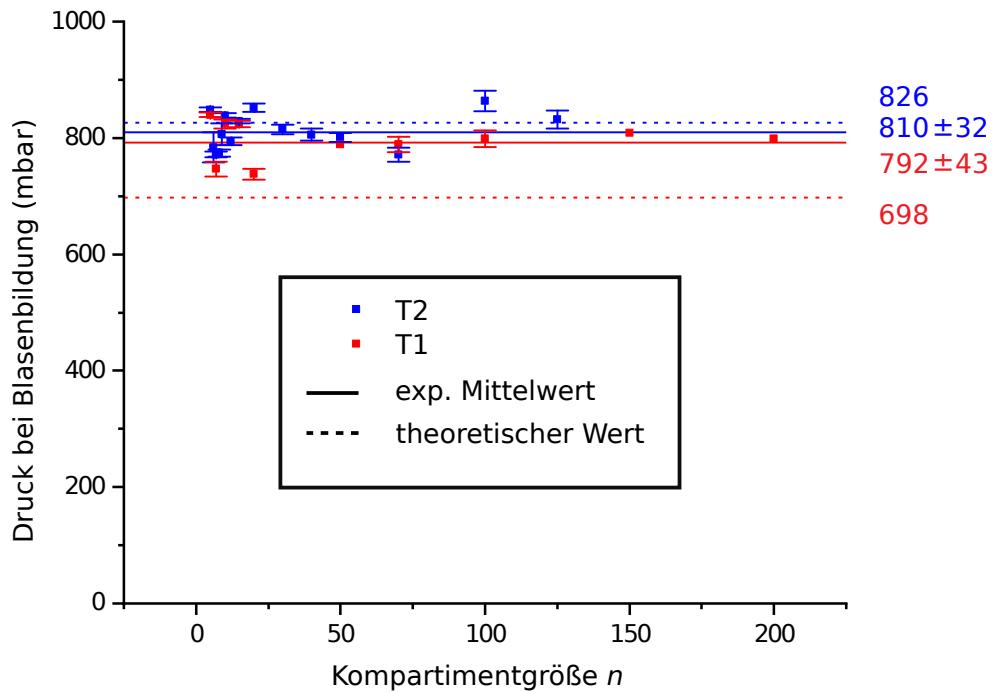


Abbildung 8.12: Experimentelle und theoretische Drücke beim Verlust des Wasserkontakts der ersten Säulen. Die Messwerte streuen stark um die jeweiligen Mittelwerte. Während der berechnete Druck für T2 mit 826 mbar noch im Fehlerbereich des experimentellen Messwertes 810 ± 32 mbar liegt, liegen Experiment und Theorie für T1 weit auseinander. Als Grund wird eine starke Abweichung des Anfangszustandes von den im Modell angenommenen ebenen Grenzflächen vermutet.

es sich einerseits um abweichendes Verhalten von dem normalen Auftreten der initialen Blasen, zum anderen um einen systematischen Effekt der im entwickelten Modell nicht berücksichtigt wurde.

Verbindung zweier Kompartimente durch auftretende Blase

Bei den Untersuchungen zur anfänglichen Blasengröße traten zwei zusätzliche Effekte auf, die bei den zylindrischen Kompartimenten nicht beobachtet wurden. Es kam vor, dass zwei Kompartimente durch eine Blase verbunden wurden. Die Aufnahmen in Abb.8.13 zeigen so einen Grenzflächenverlauf. Wenn der erste Kontaktverlust mit einer Säule nahe einer Kompartimentwand stattfand, konnte die Blase durch die Trägheit des beschleunigten Wassers über die Wand hinauswachsen und so zwei Kompartimente verbinden. Regulär entstandene Blasen bewegten sich während des weiteren Blasenwachstums $m < n_{\text{ges}}$ entlang der Kompartimentwände und übersprangen diese nicht. Das lässt sich als weiteres Indiz für die große Dynamik bei der initialen Blasenbildung interpretieren. Entsprechend führte ein Verbinden zweier Kompartimente zu beschleunigtem Wachstum dieser Blase.

Während dies bei Messungen im Labor nicht problematisch war und entsprechende Stellen der Probe bei der Auswertung ignoriert wurden, würde solch ein Verhalten in einer späteren Anwendung zu einem vorzeitigen Versagen der Luftsicht führen. In Abschnitt 8.4.3, wenn das Verhalten der Grenzflächen bei $m \approx n_{\text{ges}}$ untersucht wird, wird die Auswirkung dieser Defekte in der Luftsicht offensichtlich. Es wurden keine spezifischen Experimente zu übergreifenden Blasen durchgeführt. Aus den aufgezeichneten Grenzflächenverläufen für T2 lässt sich jedoch bereits die Tendenz ableiten, dass ein Überschnappen der Wände mit größerem n wahrscheinlicher wird und eventuell sogar eine scharfe Grenze hat, unter

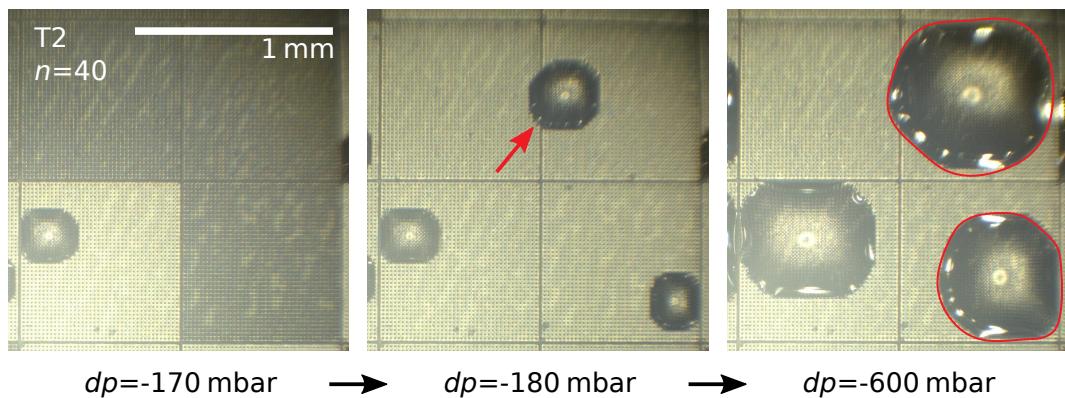


Abbildung 8.13: Verbindung zweier Kompartimente durch eine überspannende Blase. Die auftretende Blase zwischen -170 mbar und -180 mbar im rechten oberen Kompartiment hat den Wasserkontakt zur Kompartimentwand durchbrochen und verbindet die beiden oberen Kompartimente. Der Größenunterschied zur Blase rechts unten, die im gleichen Zeitraum entstand, ist erkennbar. Im weiteren Druckverlauf nimmt die Blase bei -600 mbar einen deutlich größeren Teil des Kompartiments ein als die regulär entstandene Blase rechts unten im Bild.

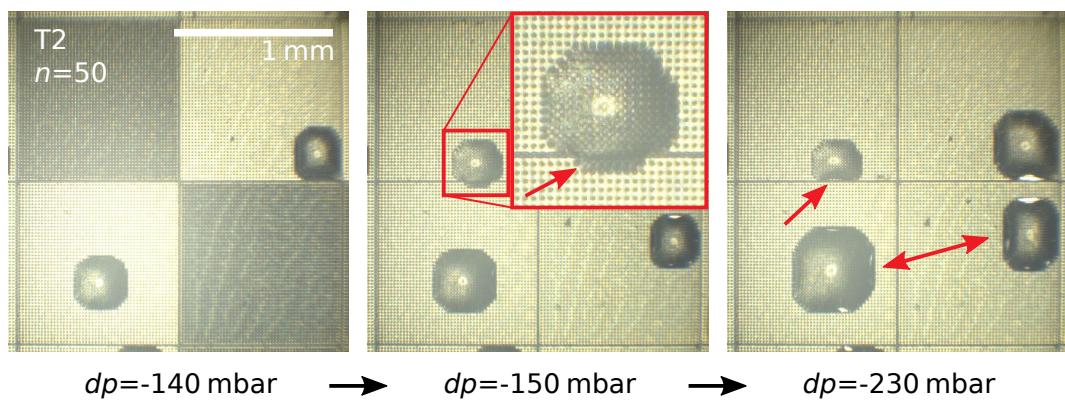


Abbildung 8.14: Durch das Überspringen der entstandenen Blase oben links in ein Kompartiment, das bereits eine Blase aufwies, entstanden zwei koexistierende Blasen. Aufgrund der Angleichung der Krümmungsradien wurde die kleinere Blase bei weiterem Druckabfall flacher und ihre Grundfläche zog sich zusammen, während die Fläche der größeren Blase anwuchs. Nach weiterem Absenken um 80 mbar, hat sich die kleine Blase wieder in ihr eigenes Kompartiment zurückgezogen. Übrig bleiben eine „zu große“ und eine „zu kleine“ Blase im Vergleich zu regulären Blasen (rechts).

der der Effekt nicht auftritt. So trat bei T2, $n \geq 40$ in jeder Messung mindestens ein Fall von Überspringen der Wände auf, während bei kleineren n ein solches Verhalten nicht beobachtet wurde. Da bei diesen Detailaufnahmen insgesamt nur wenige Kompartimente aufgezeichnet wurden, stellt dieser Zusammenhang lediglich eine Vermutung dar und kann als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen gelten. Um ein vorzeitiges Überspringen der Wände sicher zu unterbinden, sollte es genügen, die Wände breiter zu gestalten.

Koexistenz kommunizierender großer Blasen

Eine leichte Abwandlung des zuvor beschriebenen Verhaltens tritt auf, wenn eine entstehende Blase eine Wand zu einem bereits heterogenen Kompartiment überspringt. In diesem Fall kann es zur Koexistenz zweier „großer“ kommunizierender Blasen kommen. Ein solcher Fall ist in Abb.8.14 gezeigt. Bei weiter fallendem Druck zog sich die kleinere der Blasen in ihr „eigenes“ Kompartiment zurück. In der stabilen Koexistenz zweier großer

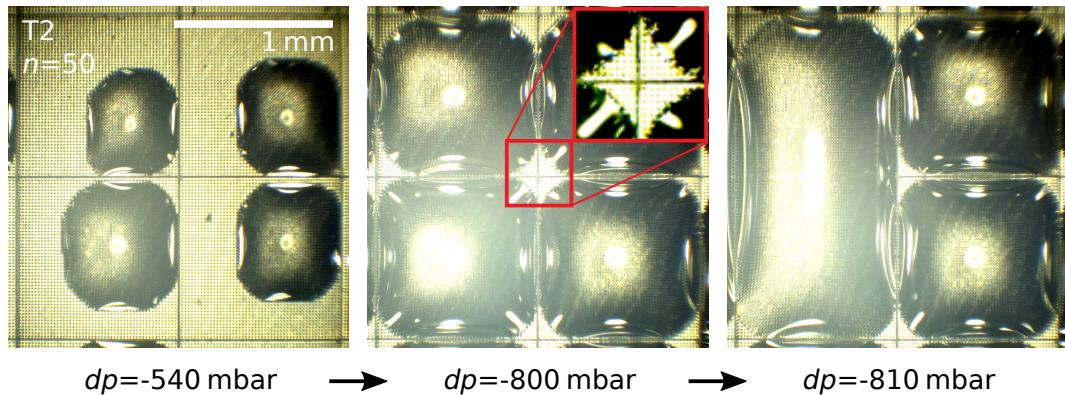


Abbildung 8.15: Am Punkt der Vereinigung der Luftvolumina zweier Kompartimente ist bei großen Kompartimenten noch eine signifikante Säulenanzahl in Wasserkontakt. Aufgrund der Oberflächenminimierung nimmt die Blase keine quadratische Grundfläche ein. Für die gezeigte Struktur T2 mit $n = 50$ waren das pro Ecke eines Kompartiments ca. 15 Säulen. Bis zu $n = 7$ füllten die Blasen noch die gesamte Kompartimentfläche aus. Bei $n = 8$ blieb immer noch genau eine Säule bis zuletzt in Wasserkontakt.

Blasen unterscheidet sich die Säulenstruktur von den kommunizierenden Kavitäten. Bei genauerem Hinsehen wird jedoch klar, dass es sich nicht um zwei „große“ Blasen im Sinne der Betrachtung der zylindrischen Kavitäten in Kapitel 7 handelt. Vielmehr handelt es sich bei den Säulenstrukturen bei allen Grenzflächen um „kleine“ Blasen im Sinne von $V_{\text{Blase}} < V_{\text{Halbkugel}}$. Der Größenunterschied ist in der vergrößerten Grundfläche begründet. Aufgrund der einheitlichen Krümmung wächst die größere der beiden Blasen bei weiterem Druckabfall während die kleinere nach und nach verschwindet.

Auch in diesem Fall weicht folglich die Blasengröße gegenüber den regulären Blasen nach oben ab, was im Sinne der Stabilität unerwünscht ist. Die Ausprägung bewegt sich entsprechend zwischen dem zuvor beschriebenen Fall bei einer Blase und zwei Kompartimenten und der normalen Blasengröße. Entgegengewirkt werden kann hier ebenfalls durch breitere Wände, um das Überspringen zu verhindern.

Vereinigung der Kompartimente bevor $m = n_{\text{ges}}$ erreicht wird

Zu dem Zeitpunkt, als die expandierenden Blasen sich mit denen der benachbarten Kompartimente vereinigten, blieben je nach Kompartimentgröße n noch einige Säulen in den Ecken der Kompartimente in Wasserkontakt. Um die Oberfläche zu minimieren, nehmen die Blasen nicht die quadratische Kompartimentform als Grundfläche ein. Die Grundfläche nähert sich mit steigender Kompartimentgröße einem, am Gitter der Einheitszellen orientierten, Kreis. Bis zu $n = 7$ füllen die Blasen noch das gesamte Kompartiment aus. Bei $n = 8$ bleibt bereits in jeder Ecke eine einzelne Säule in Wasserkontakt, bevor die benachbarten Blasen sich vereinigen.

Anders als die beiden zuvor aufgeführten Abweichungen, handelt es sich hier um einen systematischen Effekt, der beim Dimensionieren einer lufthaltenden Struktur zu berücksichtigen ist. Um den Zeitpunkt der Vereinigung der Kompartimente hinauszuzögern, da dieser zwangsläufig zum lokalen Luftverlust führt, kann die Form der Kompartimente angepasst werden. Eine Anordnung von hexagonalen Kompartimenten ermöglicht z.B. ebenfalls eine komplette Flächenbelegung und nähert die Kreisform bereits deutlich besser als Quadrate. Dadurch sollte die Anzahl der noch gepinnten Säulen in den Ecken deutlich reduziert werden und m_{max} sich entsprechend weiter n_{ges} annähern.

8.4.3 Vollständiger Kontaktverlust der Säulen ($m = n_{\text{ges}}$)

Nach der Blasenbildung ist der zweite signifikante Punkt des Grenzflächenwachstums der, an dem alle Säulen den Wasserkontakt verlieren. Dass dieser Punkt für eine erfolgreiche langfristige Anwendung von lufthaltenden Schichten von großer Bedeutung ist, wird bei Betrachtung eines vollständigen Druckzyklus klar. In Abbildung 8.17 wird ein Unterdruckzyklus der Struktur T1, $n = 20$ von p_0 über $p_{\min} = p_0 - 900 \text{ mbar}$ und zurück auf p_0 gezeigt. Die Geschwindigkeit der Druckrampe betrug $5 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$. Es wurde alle 10 mbar, also alle 2 Sekunden, eine Aufnahme gemacht. So entstanden auf dem Hin- und Rückweg je 91 Bilder. Davon sind, über den gesamten Verlauf verteilt, die 12 signifikantesten Zeitpunkte mit den entsprechenden Druckwerten dargestellt.

Am Verlauf der Druckrampe wird offensichtlich, dass es für die Stabilität lufthaltender Schichten absolut essentiell ist, dass ein Überspringen der Wände und damit die Kommunikation der Zellen miteinander unterbunden werden sollte. Sobald ein Kompartiment, bei kurzzeitigem Einfluss von Unterdruck, einen Teil seines Luftvolumens an ein anderes Kompartiment verliert, führt dies zu einem Einbrechen der Luftsicht nach Normalisierung des Drucks.

Mit dem theoretischen Modell des Grenzflächenwachstums wurde bereits in Abbildung 8.8 ersichtlich, dass der nötige Unterdruck, bis ein komplettes Kompartiment von der Blase eingenommen wird, mit wachsender Kompartimentgröße n steigt. Mit den Gleichungen 8.2, 8.3 und 8.4 wurde nun der Druck für $m = n_{\text{ges}}$, über den gesamten Größenbereich der gefertigten Kompartimente von $n = 1$ bis $n = 200$ berechnet und in 8.16 aufgetragen. Beide Kurven für T1 und T2 zeigen einen hyperbolischen Verlauf. Nach dem Modell erreicht T2 bei gleichem n bereits bei geringerem Unterdruck den Punkt, an dem das gesamte Kompartiment gefüllt ist. Da das weitere Wachsen der Blasen im lokalen Luftverlust endet, weist T2 eine geringere Stabilität gegenüber Unterdruck auf als T1.

Experimentelle Beobachtungen von $p(m = n_{\text{ges}})$ an vertikal orientierten Proben

Anstatt wie zuvor die einzelnen Kompartimentgrößen separat zu analysieren, wurden nun die Replikate der Wafer als Ganzes aufgezeichnet. Die Strukturen T1 und T2 wurden jeweils senkrecht in der Druckzelle angebracht. So konnte senkrecht durch die Wände der Druckzelle geschaut werden, wodurch die Verzerrung minimiert wurde. Abbildung 8.18 zeigt T1 zum Beginn der Messung bei $p_0 = 974 \text{ mbar}$ und bei $dp = -770 \text{ mbar}$. Beginnend mit dem Probenfeld mit $n = 5$ vereinigten sich mit fallendem Druck die Blasen der Kompartimente. In der Abbildung ist zu sehen, dass alle Felder bis zu $n = 15$ bereits eine zerstörte Luftsicht aufweisen, während die Kompartimentierung aller Felder $n \geq 20$ noch intakt ist. In den Aufnahmen lassen sich Defekte erkennen, die bei den Detailaufnahmen der Blasenbildung nicht zu sehen waren. In den ersten vier Feldern der zweiten Reihen ($n = \{60, 50, 40, 30\}$) ist jeweils ein Kompartiment ohne Blase zu sehen. Im fünften Feld der obersten Reihe ($n = 90$) ist ein Kompartiment mit eingebrochener Lufthaltung zu erkennen. Das vorzeitige Eindringen von Wasser in eine theoretisch stabile Probenstruktur kann aufgrund von Fehlstellen in der Säulenstruktur oder einer fehlerhaften Beschichtung des an sich hydrophilen Epoxidharzes auftreten.

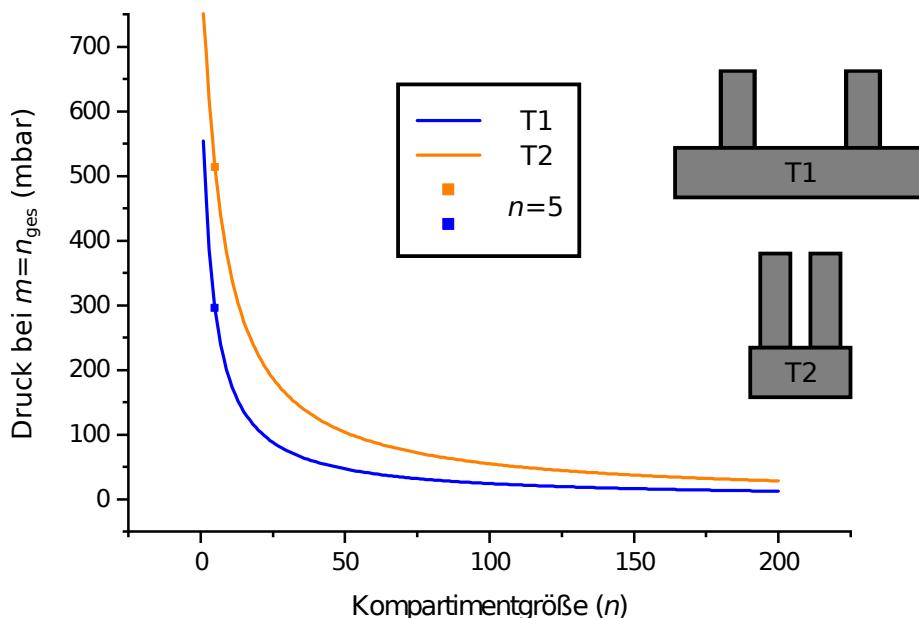
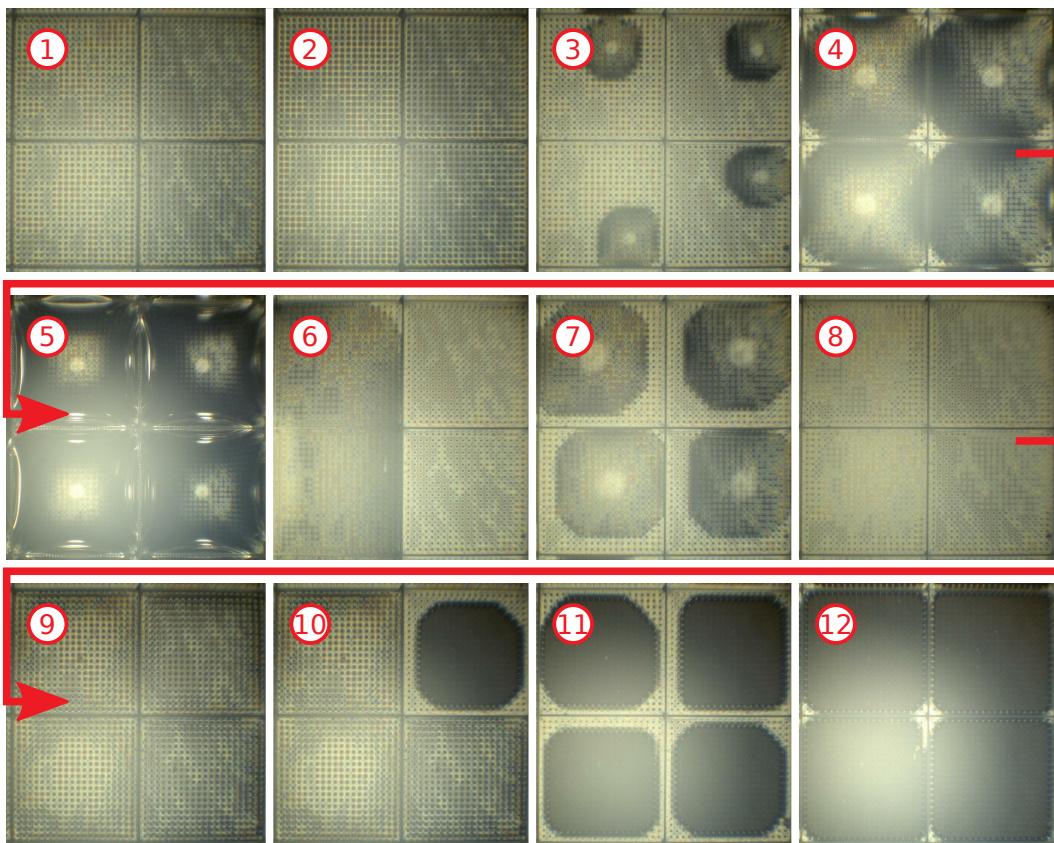
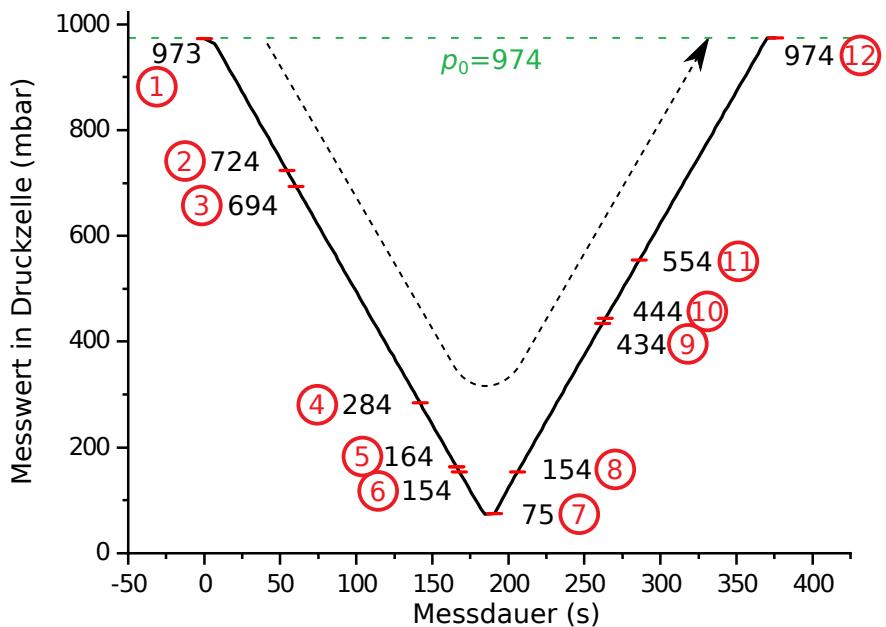


Abbildung 8.16: Vorhersage des Modells für den Druck, bei dem alle Säulen eines Kompartiments den Wasserkontakt verloren haben. Die Berechnung wurde mit einem Anfangsdruck bei ebenen Grenzflächen von $p_0 = 1000$ mbar durchgeführt. Die Struktur T1 hält entsprechend dem Modell bei gleichen n einem höheren Druck stand, bevor die Kompartimentierung der Fläche versagt. Die theoretischen Werte für die kleinsten experimentell untersuchten Kompartimente liegen bei $p(T1, n = 5, m = n_{\text{ges}}) = 296$ mbar und $p(T2, n = 5, m = n_{\text{ges}}) = 515$ mbar. Die Kurven zeigen einen hyperbolischen Verlauf. Der Zugewinn an Stabilität für $n > 50$ ist entsprechend gering. Eine Kompartimentgröße zwischen $n = 20$ und $n = 50$ erscheint jedoch erstrebenswert. Für die tatsächliche Wahl der Kompartimentgröße sind die zu erwartenden Druckschwankungen der Anwendung ausschlaggebend.



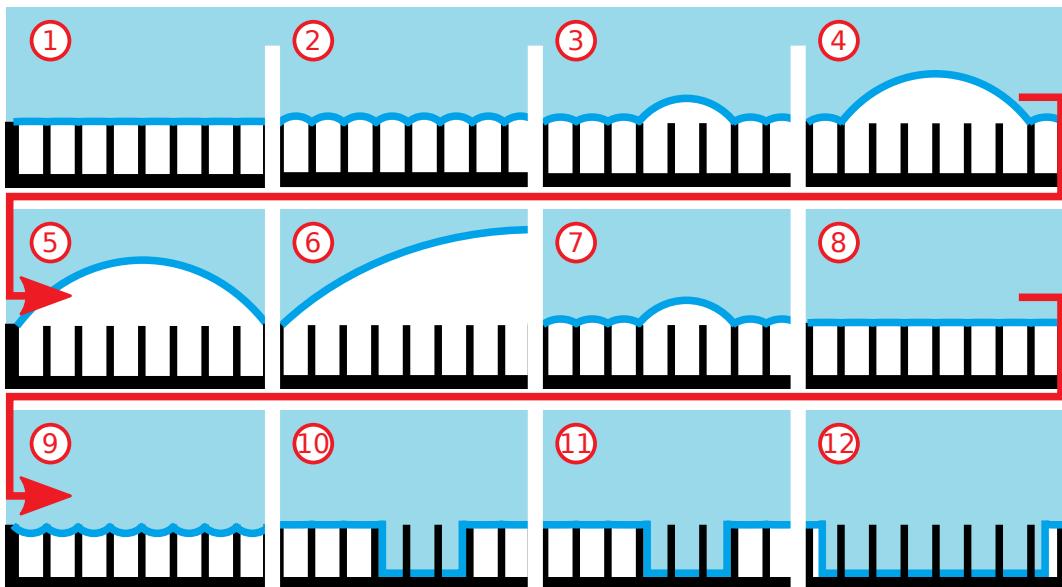


Abbildung 8.17: Grenzflächenverlauf der Probe T1, $n = 20$ bei einem Unterdruckzyklus bis $dp = -900 \text{ mbar}$. ① Die Messung startet mit eben gefüllten Kompartimenten. Zwischen ② und ③ entstehen, wie im vorherigen Kapitel theoretisch beschrieben, die kompartimentspezifischen initialen Blasen $m_{\min}(n)$, die bei weiter fallendem Druck zusehends expandieren ④. Bei 164 mbar haben die Blasen das gesamte Kompartiment ausgefüllt ⑤. Ab diesem Punkt fand die weitere Volumenvergrößerung statt, indem die Blasen über den Rand hinaus wuchsen und sich über die Kompartimentengrenzen hinweg vereinten. In Bild ⑥ sind links zwei Kompartimente zu sehen, die zusammengewachsen sind und von einer großflächigen Luftsicht überspannt waren. Die beiden Kompartimente auf der rechten Seite haben die gemeinsame Blase bereits aufgrund des Auftriebs verloren und zeigten ein Luftvolumen ähnlich dem des Anfangszustands. Am Punkt des niedrigsten erreichten Drucks in ⑦ hatten sich bereits erneut Blasen auf den vier Kompartimenten gebildet. Nachdem der Druck wieder stetig erhöht wurde, zwischen ⑦ und ⑨, verschwanden die Blasen aus ⑦ wieder. Die Kompartimente, die durch den Verlust bei 900 mbar Unterdruck nahezu eben gefüllt waren, wurden nun immer weiter komprimiert. Zwischen ⑩ und ⑪ brachen alle Kompartimente ein. Das Wasser drang in der Mitte der Kompartimente bis auf den Boden ein. ⑫ Der benetze Bereich weitete sich bis zum Erreichen von p_0 weiter aus und nahm schließlich fast die gesamte Kompartimentfläche ein.

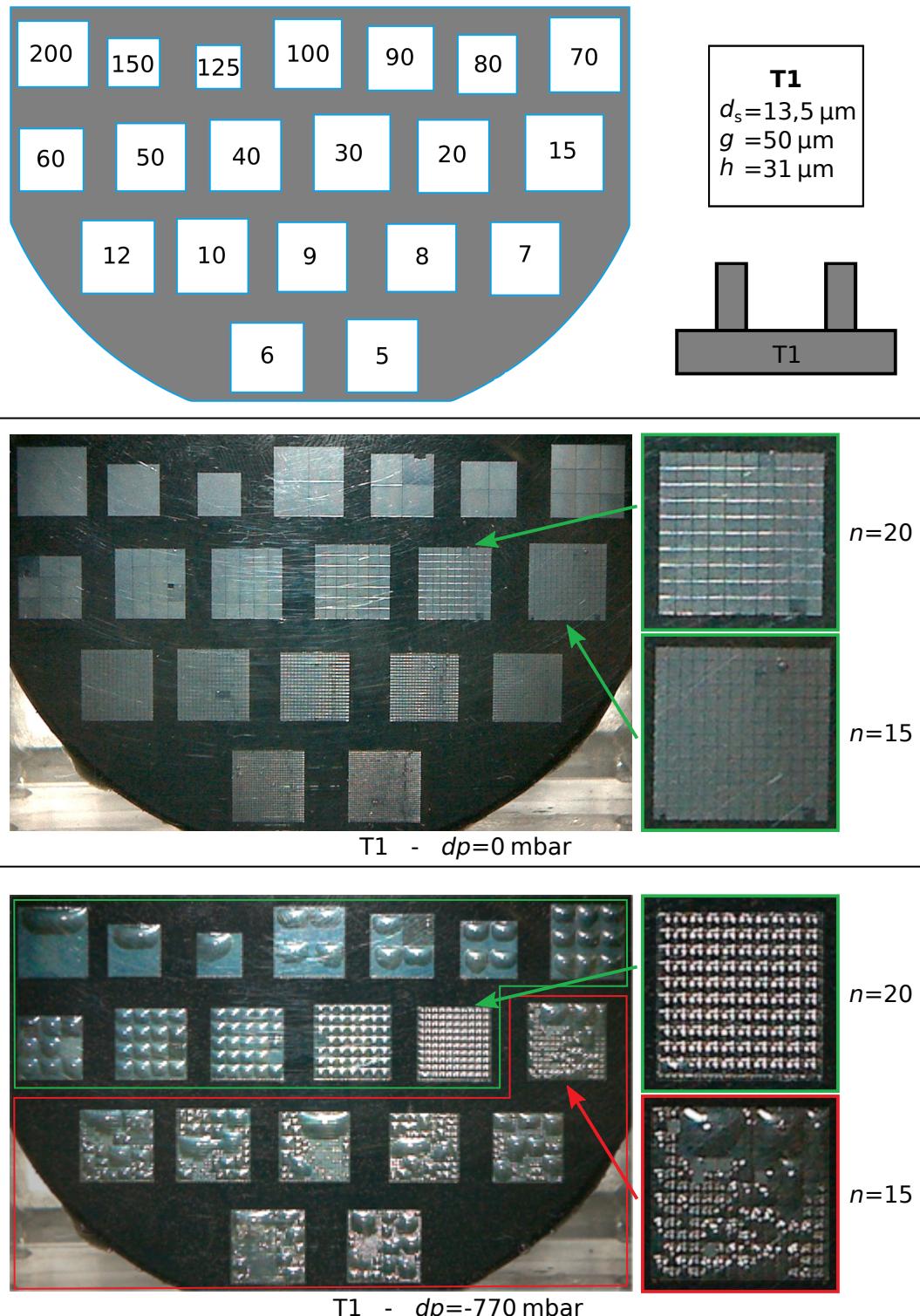


Abbildung 8.18: Unterdruckverhalten einer vertikal ausgerichteten Probenstruktur T1. Die Kompartimente von $n = 200$ (links oben) sind waagrecht rechtsläufig bis hinunter zu $n = 5$ angeordnet. Die obere Aufnahme zeigt den Ausgangszustand bei $p_0 = 974 \text{ mbar}$. Bis auf einzelne sichtbare Defekte, sind die Kompartimente für alle n gleichmäßig gefüllt. Die beiden Probenfelder mit $n = 15$ und $n = 20$ sind vergrößert dargestellt. Beim Anlegen des Unterdrucks bilden sich in den Kompartimenten Blasen. Bei einem Druck von $p = (974 - 770) \text{ mbar} = 204 \text{ mbar}$ ist bereits bei allen Probenflächen mit $n \leq 15$ die einheitliche Grenzfläche zerstört. Bei den größeren Kompartimenten sind vereinzelt Defekte zu erkennen, jedoch trat noch keine Vereinigung benachbarter Kompartimente ein. Für T1 sind entsprechend alle Kompartimente mit $n \geq 20$ bis zu einem Unterdruck von $dp = -770 \text{ mbar}$ stabil. An den großen Blasen der oberen Reihen fällt auf, dass sie nicht zufällig in den Kompartimenten verteilt sind, sondern sich alle am jeweils oberen Rand befinden. Wie auch bei der starken Verformung der Blasen liegt das an der vertikal positionierten Probe, wodurch der Auftrieb der Blasen parallel zur Probenoberfläche wirkt.

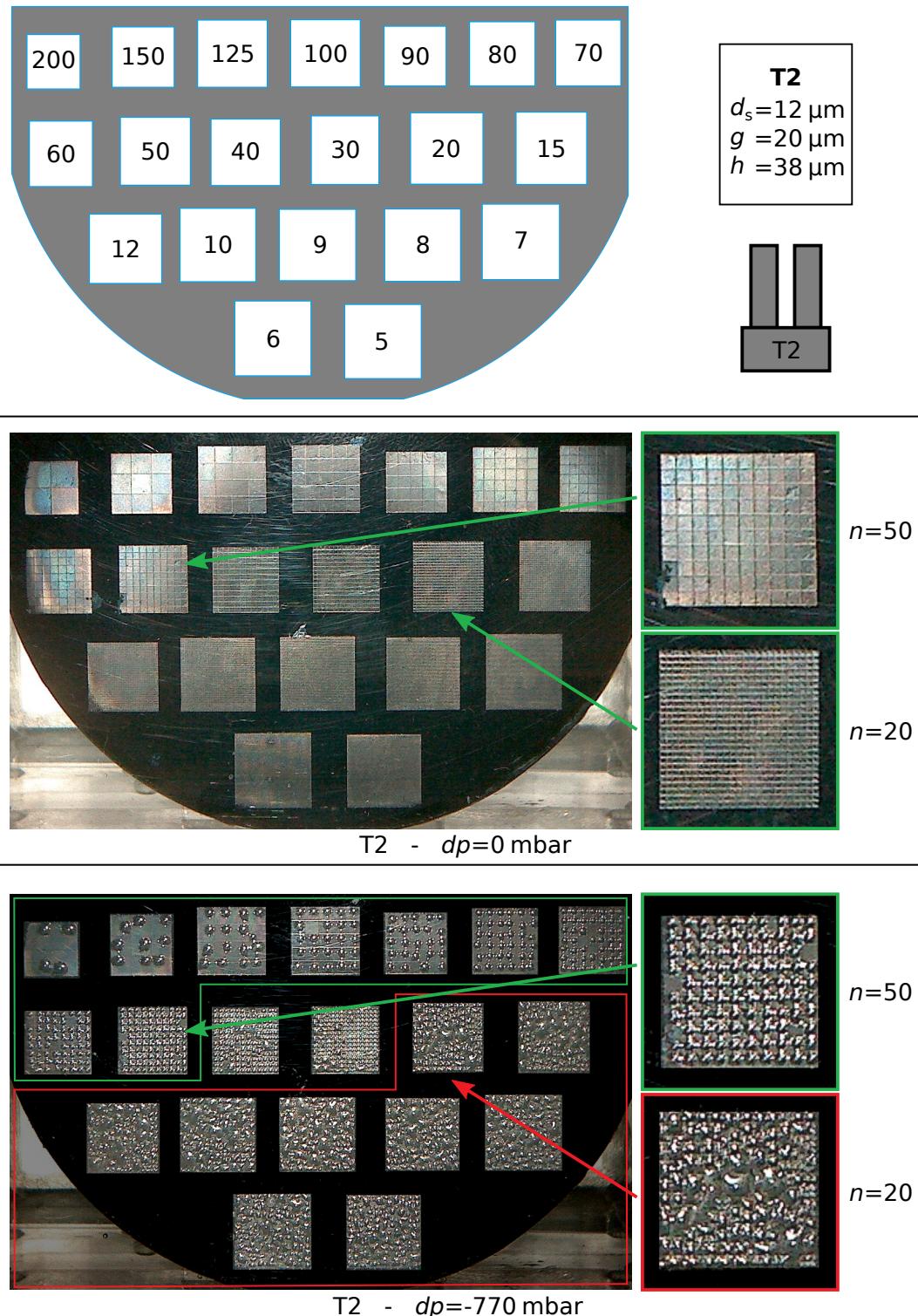


Abbildung 8.19: Unterdruckverhalten einer vertikal ausgerichteten Probenstruktur T2. Im Bild werden die Kompartimente von $n = 200$ (links oben) waagrecht, rechtsläufig hinunter zu $n = 5$ gezeigt. Beginnend mit $n = 5$ wurde die homogene Luftverteilung der Testfelder bei fallendem Druck zerstört. Im Vergleich zu T1 verlief hier die Trennung zwischen noch intakter Kompartimentierung und bereits kombinierten Blasen nicht so scharf. Mit $n = \{30, 40\}$ gab es zwei Felder, die eine ähnliche Verteilung zusammengewachsener Kompartimente und noch intakter Kompartimente aufwiesen. Zudem fällt auf, dass selbst die Position der größten Blasen für $n \geq 100$ nicht massiv durch den Auftrieb beeinflusst war. Anders als bei T1 hafteten nicht alle Blasen am oberen Kompartimentrand. Zudem schien die Blasenform deutlich weniger von der Modellbeschreibung als Kugelkappe abzuweichen. Dafür verantwortlich war das kleinere absolute Blasenvolumen bei T2 im Vergleich zu T1.

Analog dazu wurde auch Struktur T2 einem steigenden Unterdruck ausgesetzt. Abbildung 8.19 zeigt die Probe bei den gleichen Druckwerten wie auch in Abb. 8.18. Die Messungen wurden direkt nacheinander durchgeführt. Der auf ganze Zahlen gerundete atmosphärische Luftdruck lag auch bei dieser Messung bei 974 mbar. Auch hier übersprangen die Felder mit kleineren n die Kompartimentwände zuerst. Bei der Messung an T2 fiel auf, dass die Kompartimente eines Testfelds über einen relativ großen Druckbereich miteinander verwuchsen und entsprechend auf die Angabe eines Druckwertes für das Versagen einer bestimmten Kompartimentgröße n verzichtet wurde. Zwischen T1, $n = 20$ (größtes, bereits versagtes Testfeld) und T2, $n = 50$ (kleinstes noch vollständig intaktes Testfeld) lagen zwei Felder. Bei diesen Feldern waren bereits vereinte Blasen zu beobachten, während der Großteil der Fläche noch intakt war. Eine mögliche Ursache dafür ist das Auftreten der in Abschnitt 8.4.2 behandelten Abweichungen vom regulären Blasenwachstum. Die dabei entstehenden übergroßen Blasen kombinierten entsprechend früher mit den benachbarten Kompartimenten.

Der Vergleich der beiden Experimente bei $dp = -770$ mbar zeigt klar, dass bei T2 die Zerstörung der Luftsicht bis zu größeren n als zuvor bei T1 vorgedrungen war. Das erste Feld, das als erstes als noch intakt eingestuft wurde, bestand hier aus Kompartimenten mit $n = 50$. Bei T1 lag dieser Wert noch bei $n = 20$. Der experimentelle Vergleich von T1 und T2 spiegelt sich auch in der Modellbetrachtung wieder, bei der ebenfalls eine höhere Unterdrucktoleranz von T1 prognostiziert wurde. Um eine quantitative Bewertung der Druckstabilität der Kompartimentgrößen zu ermöglichen, wird als weiteres Vorgehen eine Probenstruktur mit hexagonalen Kompartimenten vorgeschlagen. Dadurch wird erwartet, dass tatsächlich zuerst alle Säulen den Wasserkontakt verlieren, bevor ein Kompartiment als Ganzes aufgibt. Zudem kann durch ein Absenken der Proben auf die Messtiefe bereits lange vor der Messung erzwungen werden, dass sich die Kompartimente im diffusiven Gleichgewicht befinden. Dies sollte zu einer identischen Krümmung der Luft-Wasser-Grenzflächen aller Kompartimente führen. Dadurch würde eine eventuelle ungleiche Luftfüllung verschiedener Kompartimentgrößen nach dem Eintauchen ausgeglichen.

Mit dem Digitalmikroskop wurden von den Testfeldern $n = \{20, 50\}$ beider Proben detaillierte Aufnahmen gemacht und ausgewertet. Die Aufnahmen wurden ab dem Entstehen der Blasen bis zum Überspannen der Kompartimentwände in einem Abstand von $\Delta p = 50$ mbar ausgewertet. Die Messwerte sind in Abbildung 8.20 aufgetragen. Um die Form des Verlaufs vergleichen zu können, wurden die Blasengrößen nicht über dem absolut gemessenen Druck aufgetragen, sondern in Bezug zum Druck p_{initial} beim Entstehen der Blasen. An den Blasenkonturen wird direkt ersichtlich, dass die relative Größe der initialen Blase bei $n = 20$ jeweils größer war als bei $n = 50$. Zudem waren die kleineren Kompartimente bei $p = p_{\text{initial}} - 550$ mbar bereits mit benachbarten Kompartimenten zusammengewachsen, während dies bei $n = 50$ erst bei -700 mbar bzw. -750 mbar der Fall war.

Im Gegensatz zu den berechneten Kurven in Abbildung 8.8, flachte der gemessene Flächenanteil zum Ende hin leicht ab. Das lag daran, dass die Blasen bereits zum größten Teil in Kontakt mit den Kompartimentwänden waren, und nur noch in den Ecken Säulen mit Wasserkontakt vorhanden waren.

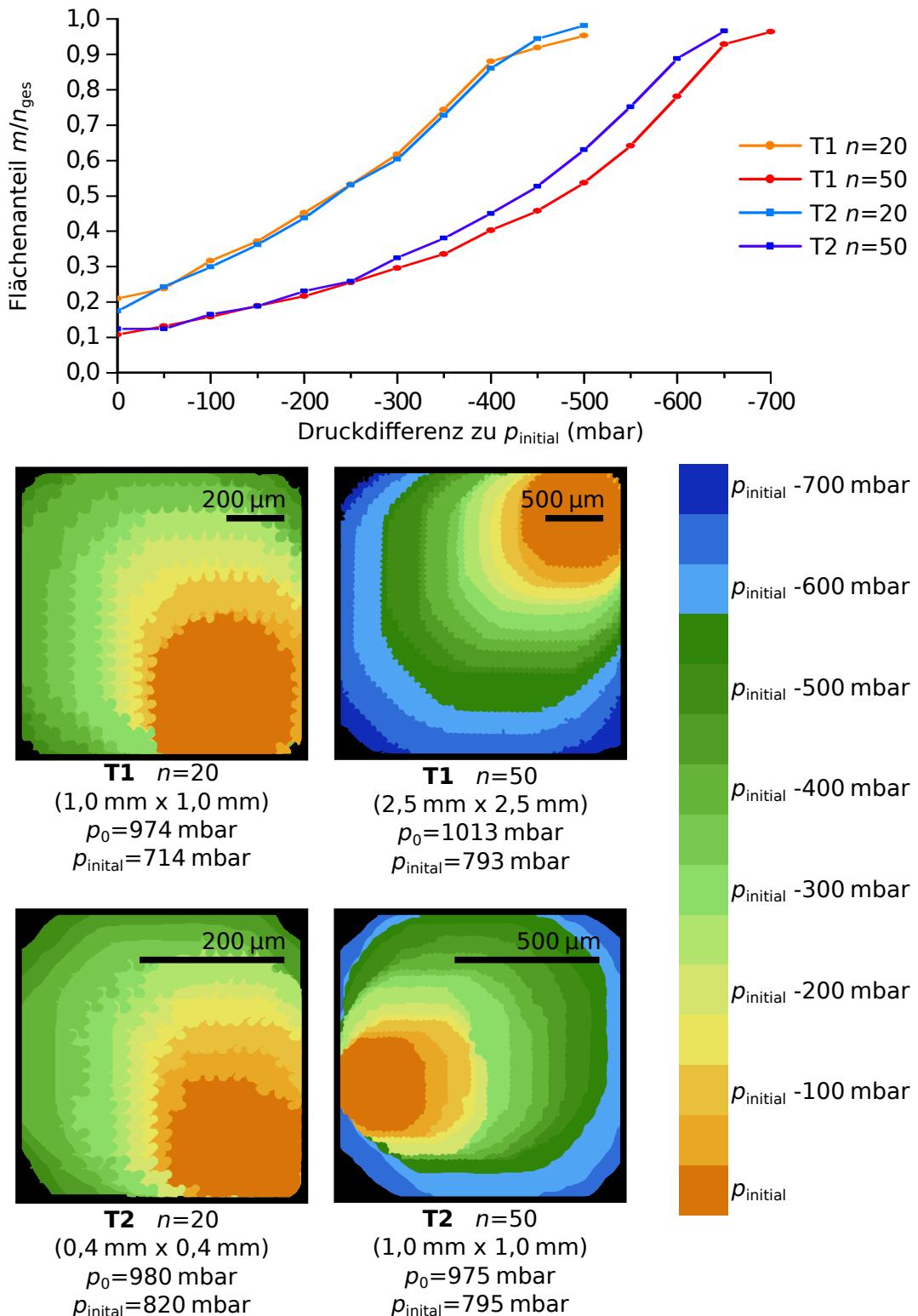


Abbildung 8.20: Falschfarbendarstellung des Wachstums von Superblasen in unterschiedlichen Kompartimenten. Die Digitalmikroskopaufnahmen wurden nach dem Schema in 8.10 ausgewertet. Die vier quadratischen Darstellungen zeigen jeweils das komplette Kompartiment und sind entsprechend alle in einem unterschiedlichen Maßstab abgebildet. Sie zeigen die Evolution der Blasenfläche in $\Delta p = 50 \text{ mbar}$ Schritten ab dem Entstehen der Blase. Die jeweils letzte Kontur ist nicht zwangsläufig die Kontur direkt vor dem Zusammenwachsen der Kompartimente, sondern lediglich die letzte Aufnahme der getrennten Kompartimente in den 50 mbar Schritten. Ein Versagen der Kompartimentierung trat also spätestens 50 mbar nach der letzten dargestellten Kontur auf. Die Kompartimente mit größeren n erlauben Blasen über einen größeren Druckbereich. Zudem lässt sich die Tendenz aus 8.15 erkennen, dass bei größeren Kompartimenten beim Überspringen der Wände noch eine größere Anzahl gepinnter Säulen vorhanden war als bei kleineren Kompartimenten.

Experimentelle Beobachtungen von $p(m = n_{\text{ges}})$ an horizontalen Proben

Aufgrund der senkrechten Ausrichtung der Probe erfuhrn die Blasen einen Auftrieb, der die Position im Kompartiment beeinflusste. An den großen Blasen der ersten Reihe ist zu sehen, dass sich alle Blasen am oberen Kompartimentrand sammelten und stark verformt waren. Es wurde vermutet, dass dadurch ein Überschnappen auftrat, bevor die Blase das Kompartiment vollständig gefüllt hatte. Hinzu kommt, dass abgelöste Luftblasen auf dem Weg an die Wasseroberfläche mit anderen Probenfeldern kollidierten und die Luft mit sich trugen.

Darum wurde eine zweite Messung durchgeführt, bei der die Probe waagrecht in der Druckzelle ausgerichtet war. Die dabei entstandenen Aufnahmen hatten Aufgrund der geringen Schärfentiefe nicht die selbe Qualität wie zuvor. Hinzu kam, dass nicht mehr senkrecht durch die Plexiglasscheiben fotografiert werden konnte. Für die qualitative Beurteilung der Luftstabilität war die Qualität der Aufnahmen jedoch ausreichend. Die Messung fand mit einer progressiven Druckrampe statt. Der Unterdruck wurde in 200 mbar Schritten erhöht. Zwischen dem Anfahren der Zieldrücke wurde immer wieder auf den Startdruck gefahren. So konnte direkt bewertet werden, ob ein Testfeld mit einer spezifischen Kompartimentgröße n einem der angefahrenen Zieldrücke noch standhielt.

Da für diese Messung eine digitale Spiegelreflexkamera genutzt wurde, musste die Geschwindigkeit der Druckrampe auf $2 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$ reduziert werden. Um das Ausgasen auf einem akzeptablen Niveau zu halten, waren keine feineren Zwischenschritte als 200 mbar möglich. Trotz der Reduzierung auf 4 Stufen, betrug die Messdauer bis zum Erreichen des maximalen Unterdrucks von -800 mbar ca. 28 Minuten.

Die Aufnahmen der progressiven Druckrampe sind in der doppelseitigen Abbildung 8.21 dargestellt. Es werden immer die Bilder der Wendepunkte der Druckrampe gezeigt, also die Lufthaltung beim jeweils maximalen Unterdruck und bei anschließender Rückkehr zum Umgebungsdruck. Am ersten Minimum, bei $dp = -200$ mbar, ist bereits eine Blasenbildung in den Probenfeldern zu erkennen. Nach Normalisierung des Drucks gingen alle Kompartimente wieder in ihren Anfangszustand zurück. Alle Kompartimentgrößen waren bis $dp = -200$ mbar stabil. Auch nach der Druckrampe mit $dp = -400$ mbar waren alle Kompartimente noch vollständig gefüllt. An den Aufnahmen lässt sich jedoch ganz schwach erkennen, dass nicht wieder alle Säulen in Wasserkontakt waren, obwohl kein Unterdruck mehr anlag. Es verblieben flache Blasen auf dem Kompartimenten. Dabei handelte es sich um zusätzliches Gas, das aus dem umgebenden Wasser in die Luftsicht diffundierte. Nach dem Henry-Gesetz folgt dies auf den verminderten Druck der Luftsicht. Bei $dp = -600$ mbar zeigten die Testfelder mit $n = \{5, 6\}$ bereits keine erkennbare Kompartimentierung mehr. Die nächsten beiden Felder zeigten am Rand zur unstrukturierten Fläche ebenfalls bereits erste verbundene Kompartimente, während der Großteil der Fläche noch eine intakte Lufthaltung zeigte. Ein Grund für das kranzförmige Auftreten der überschnappenden Kompartimente ist vermutlich, dass am Rand der Probenfelder mehr umgebendes Wasser ist, durch das die druckverminderte Luftsicht diffusiv aufgefüllt wird. Nach dem Erreichen von p_0 weisen $n = \{5, 6\}$ und zum kleinen Teil auch $n = 7$ nur noch eine inhomogene Luftsicht auf. Nach der Rampe bis $dp = -800$ mbar erweiterte sich der Bereich der zerstörten Kompartimentierung bis auf das Feld mit $n = 20$. Bei $n = 30$ waren nur 4 der 49 Kompartimente eingebrochen. Diese Kompartimentgröße befand sich bei $dp = -800$ mbar nahe dem Übergang von stabil zu instabil. Alle größeren Kompartimente $n \geq 40$ waren über den gesamten Druckverlauf hin stabil. Bei Erreichen von p_0 nach Ende der Messung war dort der einzige Unterschied zum Ausgangszustand die kleine verbliebene Luftblase aufgrund der Diffusion von Gas in die Luftsicht. Die Kompartimente $n \leq 20$ zeigten alle ein lokales Einbrechen der Luftsicht. Dort, wo sich die vereinigten Blasen auf der

Struktur gesammelt hatten, blieb die Lufthaltung intakt (vgl. Aufnahmen 8 u. 9). Zwar blieb das Gesamtvolumen der Luftsicht innerhalb der Testfelder konstant, jedoch ist für alle Anwendungen eine homogene Verteilung erforderlich. Zudem geht nach Konrad [54] eine nach außen gewölbte Luftsicht mit der Zeit diffusiv verloren.

8.5 Fazit

Mit der Kompartimentgröße konnte ein Parameter gefunden werden, der einen grundlegenden Einfluss auf die Stabilität von lufthaltenden Schichten gegenüber einem temporären Abfall des Drucks hat. Das Besondere dabei ist, dass die Kompartimentierung weitgehend unabhängig von den anderen geometrischen Probenparametern wie Säulenabstand und Säulendurchmesser ist, die auf eine maximal stabile Eintauchtiefe oder auf Reibungsreduktion hin optimiert sein können. So konnte in Experimenten gezeigt werden, dass die Kompartimentgröße, bei ansonsten identischen Einheitszellen einer Struktur, maßgeblich die Stabilität bei Unterdruck beeinflusst.

Es treten zwei gegenläufige Tendenzen auf, unter deren Berücksichtigung eine optimale Kompartimentierung gewählt werden kann. Zum einen steigt mit der Kompartimentgröße auch die Größe der initialen Blase. Im Sinne eines optimalen Strömungswiderstandes und der erhöhten Gefahr des Abscherens von größeren Blasen, sollte die Blasengröße so klein wie möglich gehalten werden. Da jedoch der Zusammenbruch der Kompartimentierung gerade mit kleineren Kompartimenten bereits bei geringeren negativen Drücken auftritt, gilt es die beiden Effekte nach den erwarteten Belastungen abzuwegen. Ist die maximal auftretende Unterdruckbelastung bekannt, so kann die kleinste, bei diesem Druck noch stabile Kompartimentierung gewählt werden, ohne eine unnötig große Angriffsfläche in Form von temporär auftretenden Superblasen zu erzeugen.

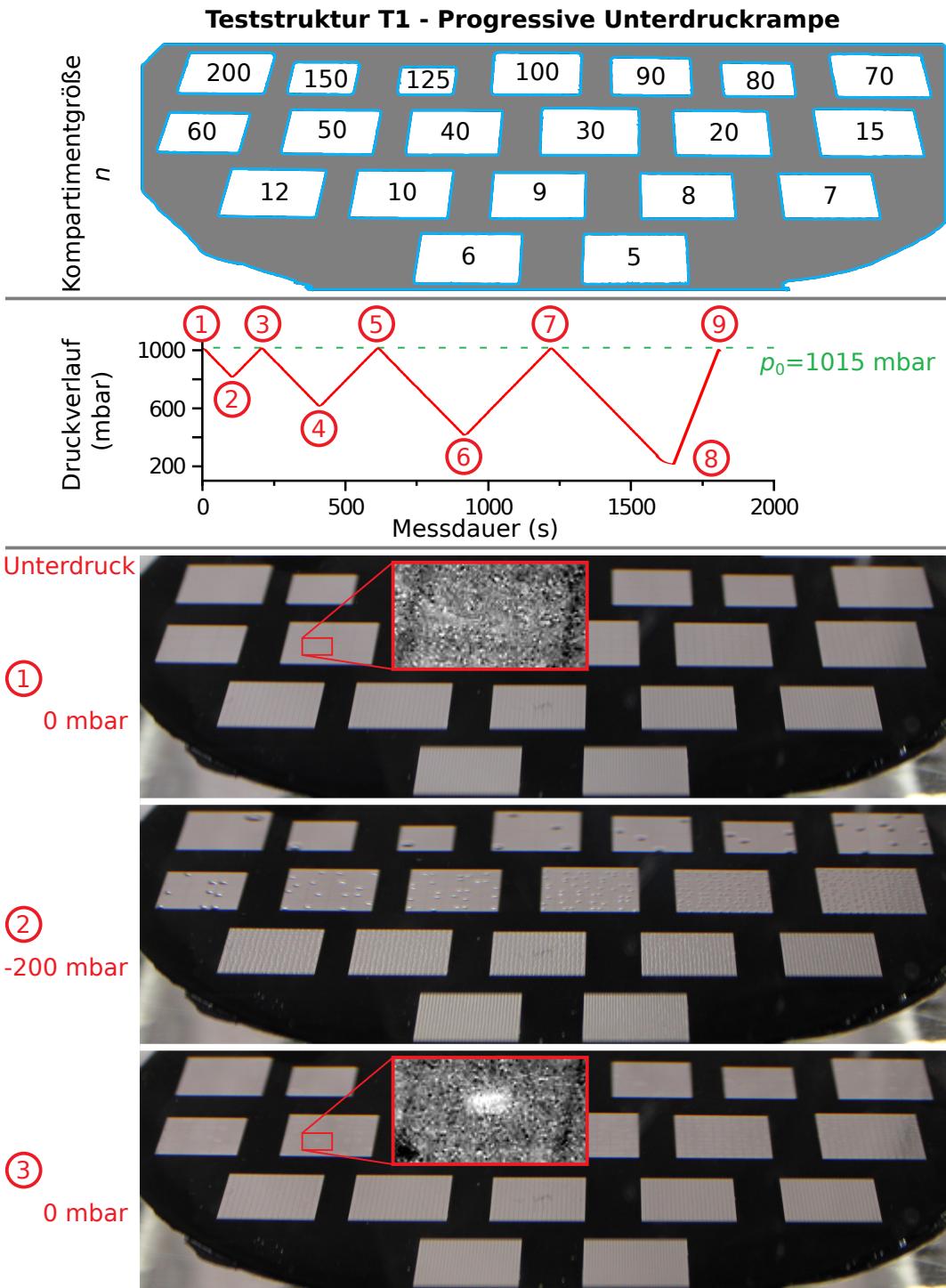
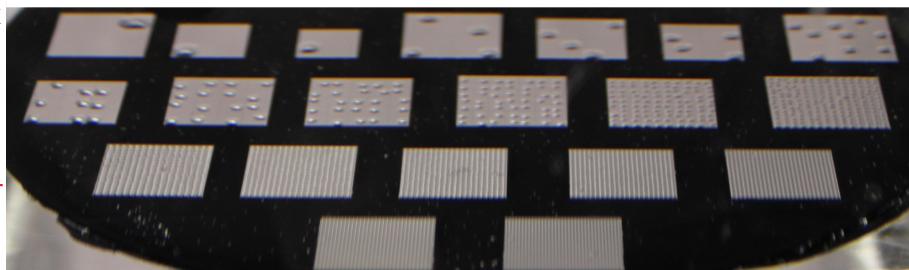


Abbildung 8.21: Progressive Unterdruckrampe an Struktur T1. Die lokalen Minima der Rampe wurden zwischen den Zyklen jeweils um 200 mbar verringert. Der tiefste erreichte Druck lag bei $dp = -800 \text{ mbar}$. Der gezeigte Druckverlauf stellt die gemessenen Druckwerte dar. Bei ② war in allen Kompartimenten eine Blase entstanden. Bei Erreichen von p_0 in ③ waren die Blasen wieder fast vollständig verschwunden. Durch den Unterdruck während der Rampe diffundiert Gas aus dem Wasser in die Luftsicht und vergrößert dadurch das Volumen, weshalb nicht alle Säulen wieder den Wasserkontakt erlangen. Alle Kompartimente überstanden den kurzzeitigen Unterdruck von $dp_1 = -200 \text{ mbar}$.

Unterdruck

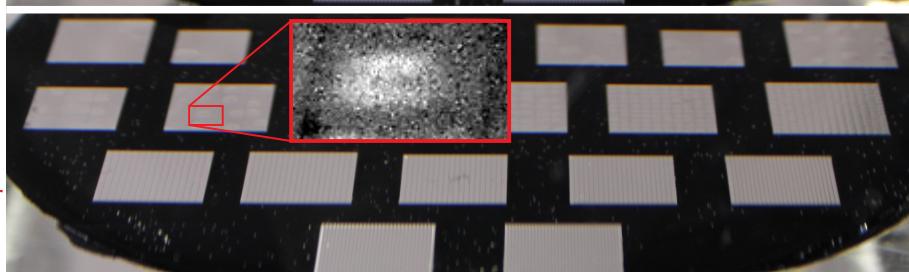
④

-400 mbar



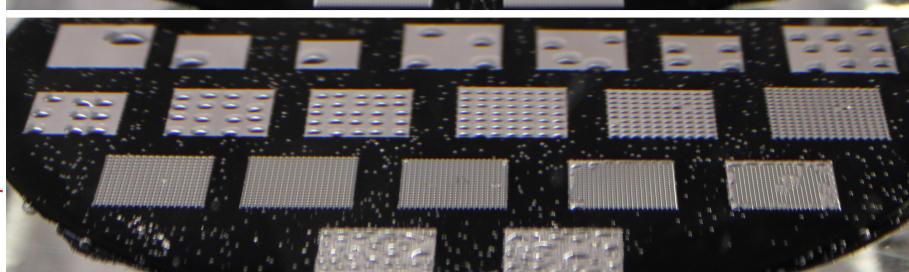
⑤

0 mbar



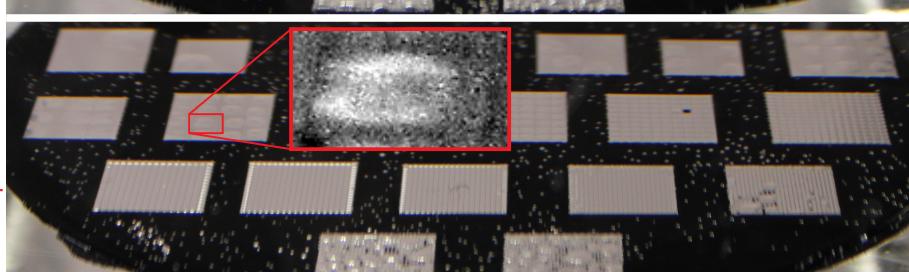
⑥

-600 mbar



⑦

0 mbar



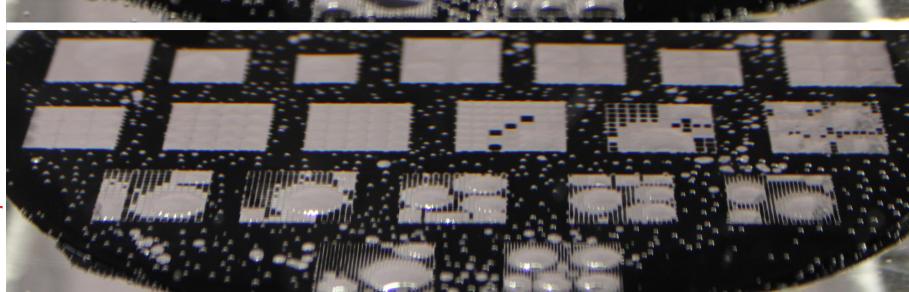
⑧

-800 mbar



⑨

0 mbar



Auch nach der Rampe bis $dp = -400 \text{ mbar}$ waren alle Testfelder noch intakt ⑤. Bei einem Unterdruck von $dp = -600 \text{ mbar}$ begannen die Testfelder mit den Kompartimentgrößen $n = \{5, 6\}$ zellübergreifende Blasen zu bilden. ⑦ Die Kompartimente dieser Felder waren nach Erreichen von p_0 nicht mehr gleichmäßig gefüllt. Nach dem letzten Teil der Messung mit $dp = -800 \text{ mbar}$ versagte die Kompartimentierung aller Felder mit $n \leq 20$. In ⑨ sind großflächige Stellen mit benetzten Kompartimenten zu sehen. Es kam zu keinem Luftverlust durch Loslösen von Blasen. Die Luft wurde innerhalb der Testfelder verschoben und zeigte sich in sowohl leeren als auch übervollen Kompartimenten.

9. Überdruckverhalten lufthaltender Strukturen

In diesem Kapitel wird das Verhalten lufthaltender Säulenstrukturen bei Überdruck betrachtet. Zunächst werden in Abschnitt 9.1 anhand laserlithographisch hergestellter Strukturen zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten des Einbrechens der Luftsicht unter Druck gezeigt. Anschließend wird anhand von größeren Strukturen eine mögliche Verbesserung und Steuerung des Überdruckverhaltens für zukünftige Mikrostrukturen vorgestellt.

9.1 Blasenbildung vs. Selbstheilung

Anhand von lufthaltenden Strukturen aus Mikrosäulen konnten in der Vergangenheit zwei unterschiedliche Mechanismen des Einbrechens der Luftsicht unter Druckeinfluss beobachtet werden. Forsberg *et al.* [99] haben den Effekt beschrieben, dass sich bei Angleichen auf den Normaldruck nach einem Überdruck eine Luftsicht entweder wieder über die benetzte Probenfläche ausbreitet und diese wieder füllt oder sich eine Blase bildet und dabei einen Teil der Probe benetzt, also im Wenzel-Zustand verbleibt. Die Untersuchung bezog sich auf quadratisch angeordnete hydrophobe Säulen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden. In dieser Arbeit wurde zudem die Einschränkung getroffen, dass die Säulenstruktur ein ausreichend großes Aspektverhältnis ausweisen muss, damit für die senkrecht gespannten Grenzflächen zwischen zwei Säulen, der senkrechte Anteil der Krümmung vernachlässigt werden kann. Die Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Säulen war also nur in einer Dimension gekrümmmt.

Zudem wurde von Forsberg *et al.* eine theoretische Erklärung geliefert, bei welchen Strukturparametern welche Art der Volumenausbreitung nach einem vorangegangenen Einbrechen der Luft stattfindet. Es wurden die berechneten Grenzdrücke verglichen, die nötig sind, um eine Blase zu bilden bzw. die benötigt werden, die Luftsicht lateral zu vergrößern. Weiter wurde ein Zusammenhang zwischen Säulenabstand und Art der auftretenden Luftsichtvergrößerung, nach vorheriger Kompression durch Überdruck, gefunden. Für Säulenanordnungen mit festem Säulenradius gibt es einen Säulenabstand, der die Grenze zwischen den beiden Domänen darstellt. Bei kleineren Säulenabständen findet ein seitliches Ausbreiten der Luftsicht statt und damit eine Art „Selbstheilung“ der Luftsicht nach kurzzeitiger Benetzung. Bei größeren Säulenabständen erzeugt das expandierende Luftvolumen eine Blase, anstatt die Säulenstruktur zu füllen.

An den Strukturen T1 und T2 aus Kapitel 8 konnten diese beiden verschiedenen Arten des Expansionsverhaltens der Luftsicht ebenfalls gezeigt werden. Da bei Anwendung in realen Gewässern kurzzeitige Druckstöße z.B. durch Wellen zu erwarten sind, ist es essentiell, dass die Luftsicht nach einer kurzzeitigen Kompression wieder in den homogen gefüllten Ausgangszustand übergeht.

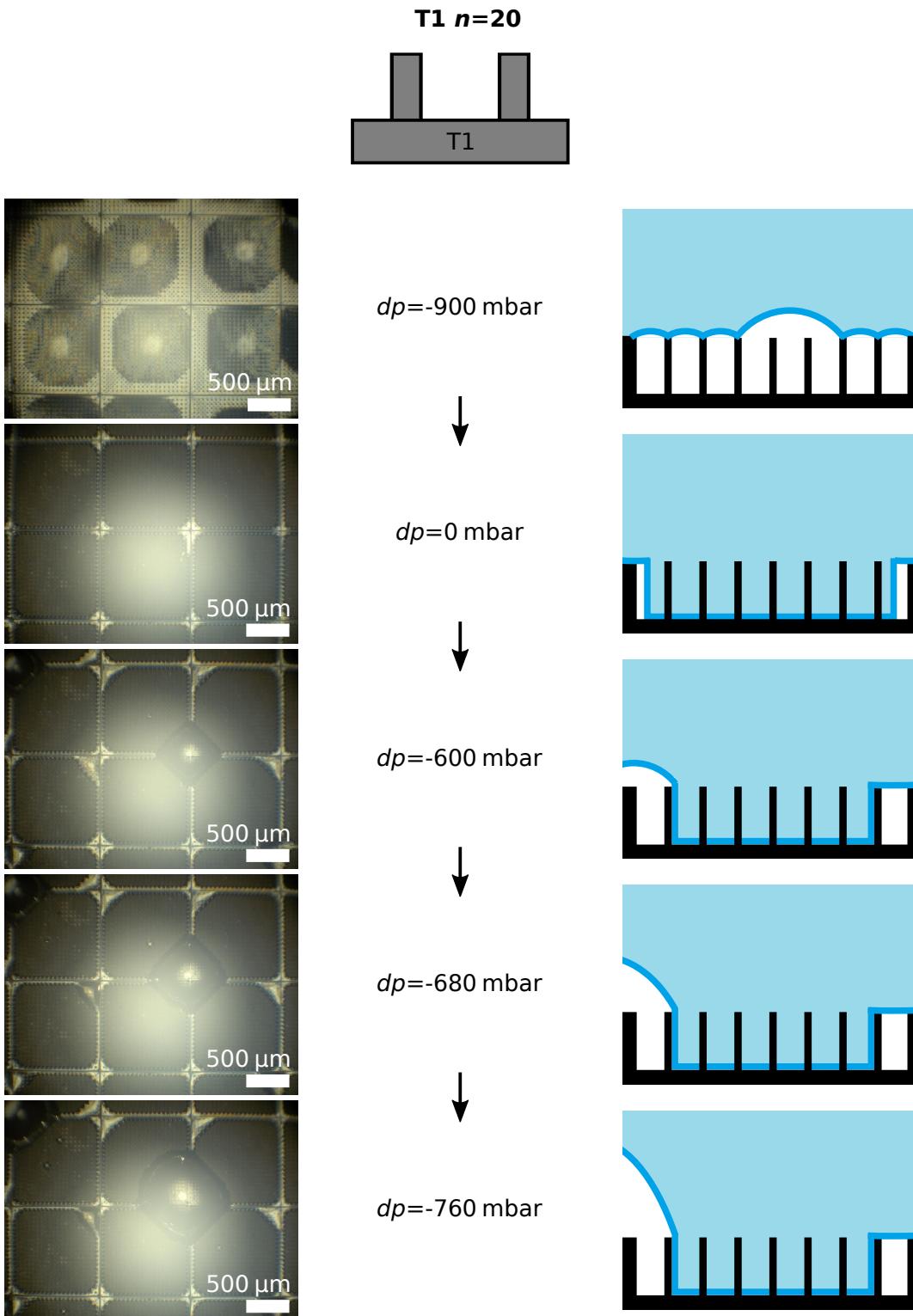
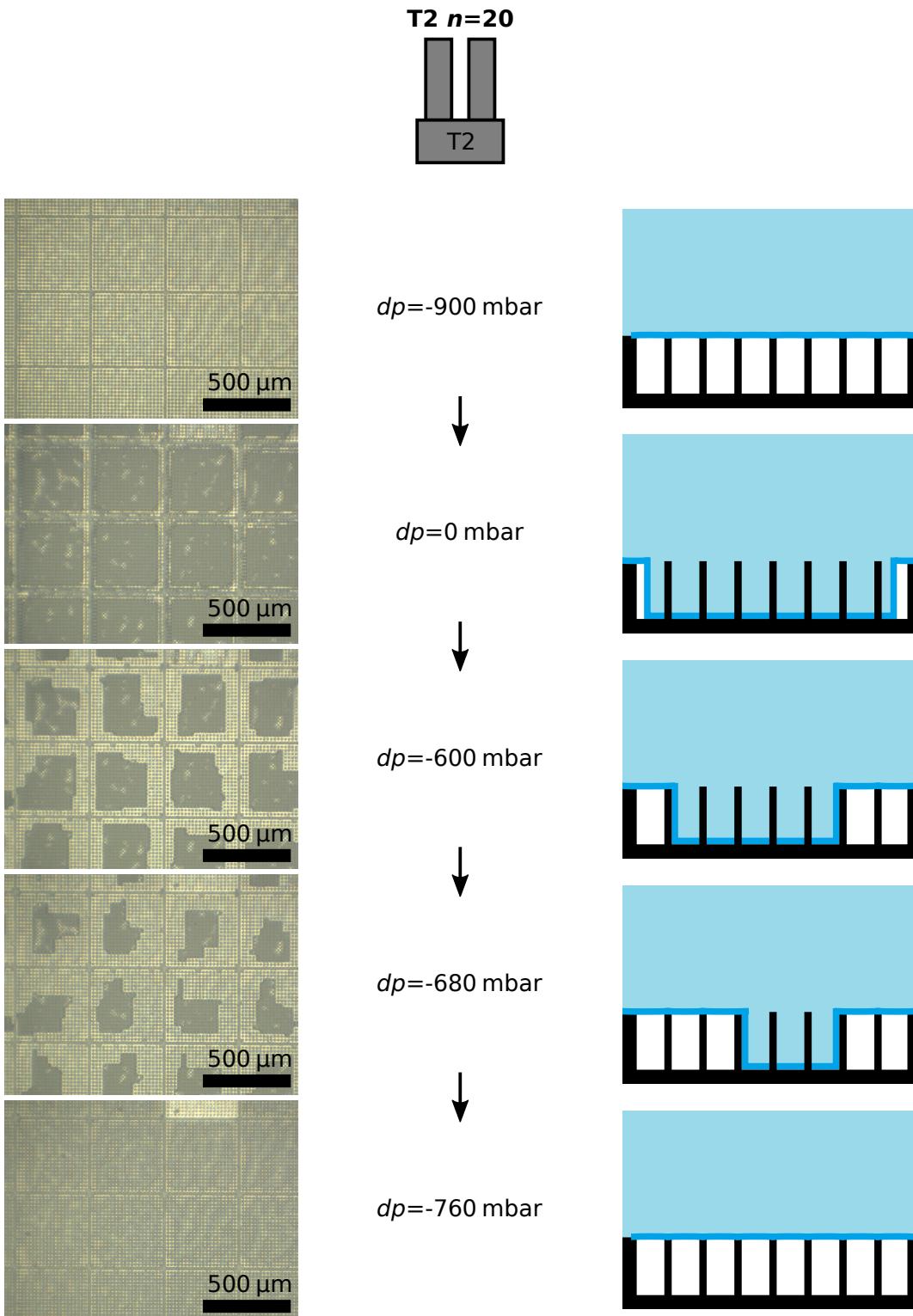


Abbildung 9.1: Blasenbildung vs. Regeneration der Luftsicht. Die Mikroskopaufnahmen zeigen Teile des ersten und des zweiten Zyklus einer Unterdruckkrampe. Die Aufnahmen von T1 (links) zeigen die Weiterfhrung der Abbildung 8.17. Das Verhalten bis zum Erreichen des Umgebungsdrucks ist bei beiden Strukturen T1 und T2 sehr hnlich. Das Luftvolumen, das durch den Verlust von abgelosten Blasen verringert ist, kollabiert. Dadurch werden die Kompartimente bis auf den auersten Rand benetzt. Wird nun erneut Unterdruck angelegt, unterscheidet sich der Verlauf der beiden Proben grundlegend. T1 bildet Blasen in den Ecken der Kompartimente, ohne dass die Kompartimentflche wieder entnetzt.



Im ersten Bild ist die Struktur bei einem Unterdruck von $dp = -900 \text{ mbar}$ eben gefüllt. Wird der Unterdruck weggenommen, bricht wie auch bei T1 das Wasser in die Struktur ein. Auch hier hat sich die Luft auf die Randbereiche zurückgezogen. Wird nach dem Einbrechen des Wassers in die Struktur erneut ein Unterdruck angelegt, so füllt sich bei T2 die gesamte Fläche wieder mit Luft. Die Kompartimente sind bei Erreichen von $dp = -760 \text{ mbar}$ wieder vollständig trocken. Der Helligkeitsunterschied im Vergleich zum Startbild kommt von der unterschiedlichen Grenzflächenkrümmung. Die Struktur T2 ist im Gegensatz zu T1 in der Lage eine kurzzeitige Kompression der Luftsicht zu überstehen.

Um bei dem Experiment ein möglichst starkes Einbrechen der Luftsicht zu erreichen, wurde bei dieser Messung kein Überdruck angelegt. Die Strukturen wurden stattdessen wie bei der Messung des Blasenwachstums einem Unterdruck ausgesetzt, bis benachbarte Blasen kombinierten und sich von der Probenoberfläche lösten. So entstanden eben mit Luft gefüllte Kompartimente bei einem Unterdruck von $dp = -900 \text{ mbar}$. Wurde der Druck anschließend wieder auf Umgebungsdruck normalisiert, wurde das Luftvolumen stark komprimiert. Diese Kompression war weit größer, als dies durch Anlegen eines Überdrucks an der Druckkammer möglich gewesen wäre. Aus Sicherheitsgründen wurde die Druckkammer, die für Unterdruck ausgelegt war, mit nicht mehr als $dp = +2 \text{ bar}$ Überdruck belastet. Durch den Umweg über die eben gefüllten Kompartimente bei Unterdruck konnte hingegen eine Kompression der Luft simuliert werden, die in etwa einem Überdruck von $dp = +10 \text{ bar}$ entsprach.

Abbildung 9.1 zeigt den Verlauf der Lufthaltung beginnend bei einem Unterdruck von $dp = -900 \text{ mbar}$. Bei T1 sind die Luftblasen bereits vor Erreichen des maximalen Unterdrucks entwichen, so dass sich bei Erreichen von $dp = -900 \text{ mbar}$ erneut Blasen gebildet hatten. Bei T2 fand das Ablösen der Blasen unmittelbar bei Erreichen des minimalen Drucks statt, so dass die Struktur eben gefüllte Zellen zeigte. Nach Angleichen auf Umgebungsdruck waren die Zellen beider Strukturen nahezu vollständig mit Wasser gefüllt. Das verbliebene Luftvolumen befand sich am Kompartimentrand zwischen der Wand und der äußersten Säulenreihe.

Wurde nun erneut ein Unterdruck angelegt, dehnte sich die Luft auf unterschiedliche Arten aus. Bei T1 bildeten sich Luftblasen. Der von Wasser benetzte Teil der Kompartimente blieb benetzt. Die Luft in den Kompartimenten der Struktur T2 mit enger stehenden Säulen expandierte lateral und entnetzte nach und nach die nassen Säulen. Die Luftsicht bei T2 ging also wieder in ihren Ausgangszustand zurück.

Die Struktur in Abbildung 9.1 erreichte bereits bei einem höheren Druck von $dp = -760 \text{ mbar}$ wieder die komplette Füllung der Kompartimente. Beim abermaligen Ausgangsdruck von $dp = -900 \text{ mbar}$ hatten sich bereits wieder Blasen gebildet. Das deutet darauf hin, dass sich die Menge des Gases in der Luftsicht während der Druckrampe vergrößerte. Dies geschah vermutlich durch Diffusion von Gas aus dem Wasser in die sich permanent im Unterdruck befindende Luftsicht. Wird die hier gezeigte Kompression im Normalfall durch auftretenden Überdruck bedingt, so ist im Umkehrschluss mit einer Abnahme und nicht mit einer Zunahme der Gasmenge zu rechnen.

Mit den in dieser Arbeit gefertigten Säulenstrukturen konnte der Selbstheilungseffekt der Luftsicht, der von Forsberg publiziert wurde, umgesetzt werden. Mit dem Unterschied zwischen Blasenbildung und Selbstheilung existiert neben der diffusiven Stabilität, die im Grundlagenkapitel beschrieben wird, ein zweiter Effekt, der bei der Wahl von Säulendurchmesser und Säulenabstand zu berücksichtigen ist.

9.2 Variation der Säulenform und deren Einfluss auf das Benetzungsverhalten

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass ein kleinerer Säulenabstand stabiler gegenüber permanentem Luftverlust durch Druckbeanspruchung ist. Nach Eindringen des Wassers konnte durch „Selbstheilung“ das Wasser wieder heraus gedrängt werden, wenn die Säulendichte hoch genug war. Nun wäre aber ein größerer Säulenabstand z.B. für die Reibungsreduktion wünschenswert. Um die Stabilität gegenüber Luftverlust zu steigern und den Bodenkontakt des Wassers vollständig zu verhindern, könnte auch die Säulenform hilfreich sein.

In diesem Abschnitt wird auf ein erstes Vorexperiment zum Einbruchverhalten einer Luftsicht bei unterschiedlichen Säulenformen eingegangen. Die Idee hinter der Abkehr von einfachen zylindrischen Säulen war, dass sich das Eindringen des Wassers in die Säulenstruktur steuern lässt, wenn die Rückstellkraft auf die Grenzfläche eine Abhängigkeit von der Benetzungstiefe aufweist.

Das Experiment wurde an Silikonstrukturen durchgeführt, die weit größer waren als die sonst verwendeten Säulenstrukturen. Die Säulen waren 1 mm hoch, hatten einen Durchmesser von 0,5 mm am oberen Ende sowie eine Periodizität von 0,8 mm. Es wurden drei Proben mit verschiedenen Säulenformen hergestellt. Die Proben bestanden jeweils aus einem Feld mit 20×20 Säulen¹.

Neben geraden Säulen wurden konische Säulen und Säulen mit abgestuftem Durchmesser hergestellt. Die Abbildung 9.2 zeigt Mikroskopaufnahmen der drei verschiedenen Säulenformen. Der konische Teil der Säulen in 9.2b begann etwas nach unten versetzt, was auf technische Einschränkungen der Fertigung zurückzuführen ist.

9.2.1 Benetzungsverhalten bei progressiver Überdruckbeanspruchung

Die drei Proben wurden alle zusammen horizontal in der Druckkammer platziert. Es wurde eine progressive Überdruckrampe gefahren, bei der der Zieldruck schrittweise um $\Delta p = 100$ mbar erhöht wurde. Die letzte Druckrampe hatte einen Überdruck von 1000 mbar und wurde zweimal gefahren. Der Graph in Abbildung 9.3 zeigt die gemessenen Druckwerte.

Der Verlauf weicht von der vorgegebenen Sägezahnform merklich ab. Grund dafür war, dass der Druck in der Kammer über die automatische Regelung der Druckluftleitung eingestellt wurde. Die angeschlossene Pumpe war ungeregelt. Dieser experimentelle Aufbau ermöglichte präzise Rampen bei Unterdruck. Da bei positivem Druck auf der Kammer die Pumpe jedoch wie ein Überdruckventil wirkte, musste die Pumpenleitung zwischen den Zyklen manuell gedrosselt bzw. geöffnet werden. Dadurch schossen die Druckwerte vermehrt über die Umkehrpunkte hinaus. Die Aufnahmen der Bilder wurden dadurch nicht beeinflusst, da diese durch den Drucksensor und nicht über die Messdauer ausgelöst wurden. Die vorgegebene Steigung der Rampe betrug $\frac{\delta p}{\delta t} = 25 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$. Die Aufnahmen wurden in einem Abstand von 50 mbar gemacht.

¹Von der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik wurden mit der CNC-Fräse Negativformen aus Plexiglas gefertigt. Aus diesen wurden mit Silikon die Positivstrukturen erstellt. Vor dem Abformen der gefrästen Negative mussten diese gründlich von Resten des Kühlmittels, das beim Fräsen zum Einsatz kam, befreit werden, damit es nicht zur Inhibition der Vernetzungsreaktion kam. Dazu wurden die Negative mehrmals abwechselnd in n-Hexan und Isopropanol gespült. Anschließend wurden die Formen mit dem Silikon Typ1 (Trollfactory) abgeformt.

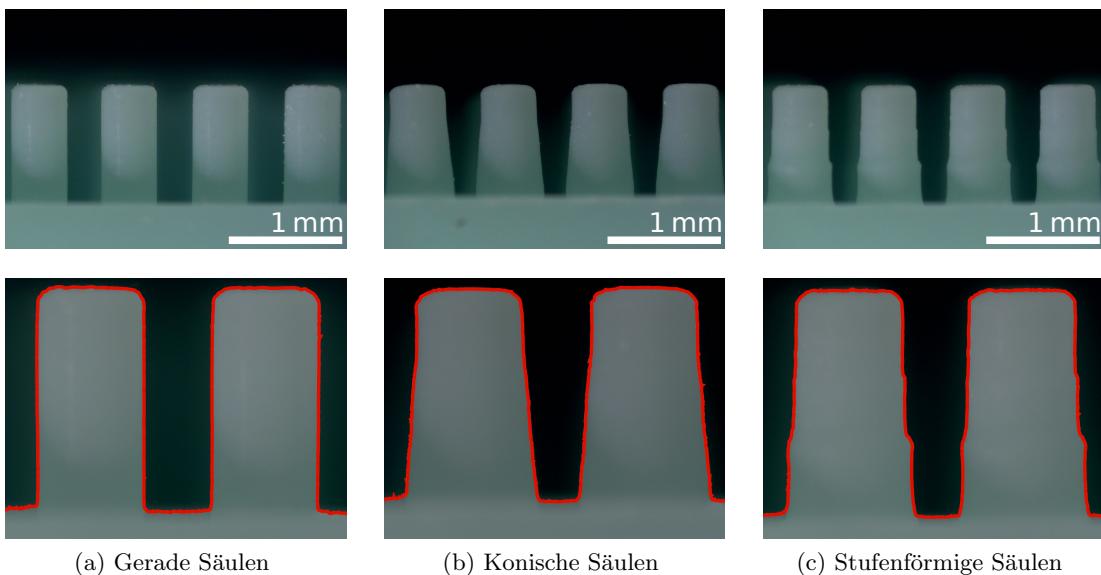


Abbildung 9.2: Silikonstrukturen mit verschiedenen Säulenformen. Alle Säulen waren 1 mm hoch. (a) zeigt gerade Säulen mit einem Durchmesser von 0,5 mm und einem Abstand von 0,8 mm. Die konischen Säulen in (b) hatten einen Säulendurchmesser, der von 0,5 mm an der Spitze auf 0,6 mm anwuchs. Bei den Säulen in (c) wuchs der Durchmesser in zwei diskreten Schritten auf einen Wert von 0,57 mm an. Im vollständig luftgefüllten Zustand hatten alle Probenoberflächen den identischen Flächenanteil des Festkörpers.

Zu Beginn der Messung waren alle drei Proben eben mit Luft gefüllt. Zu diesem Zeitpunkt war keinerlei Unterschied zwischen den Strukturen zu erkennen, da die Säulenenden und damit die gepinnte Luft-Wasser-Grenzflächen identisch waren. Bis zu einem Überdruck von 300 mbar schlug das Wasser bei keiner der Strukturen bis auf den Boden durch und die Grenzflächen gingen beim Angleichen auf Atmosphärendruck wieder in den Ausgangszustand zurück.

Bei einem Überdruck von 400 mbar wurde die Probe mit den geraden Säulen das erste Mal auf einer kleinen Fläche bis zum Boden benetzt. Bei den beiden Proben mit konischen Säulen sackte die Grenzfläche auf einer größeren Fläche in die Struktur ein, jedoch gelangte das Wasser an keiner Stelle bis auf den Boden. Wurde der Druck von den Proben genommen, gelangten diese beiden Proben wieder in den homogen gefüllten Ausgangszustand. Die Probe mit den geraden Säulen bildete hingegen eine Blase aus und der bei Überdruck benetze Bereich blieb mit Wasser gefüllt. Mit steigenden Überdrücken wuchs die benetzte Fläche und entsprechend vergrößerte sich auch die entstehende Blase.

Die stufenförmigen und konischen Säulen hielten dem maximalen Überdruck von 1000 mbar stand. Mit fortschreitender Dauer der Messung wurde die komplette Füllung der Proben jedoch nicht mehr erreicht. Als Ursache dafür wurde die Diffusion der Luft in das umgebende Wasser ausgemacht. Dieses Verhalten tritt analog zu den übervollen Luftsichten bei Unterdruckmessungen über einen längeren Zeitraum auf. Ein wichtiges Indiz dafür war, dass die Menge der „fehlenden“ Luft mit der Messdauer anwuchs.

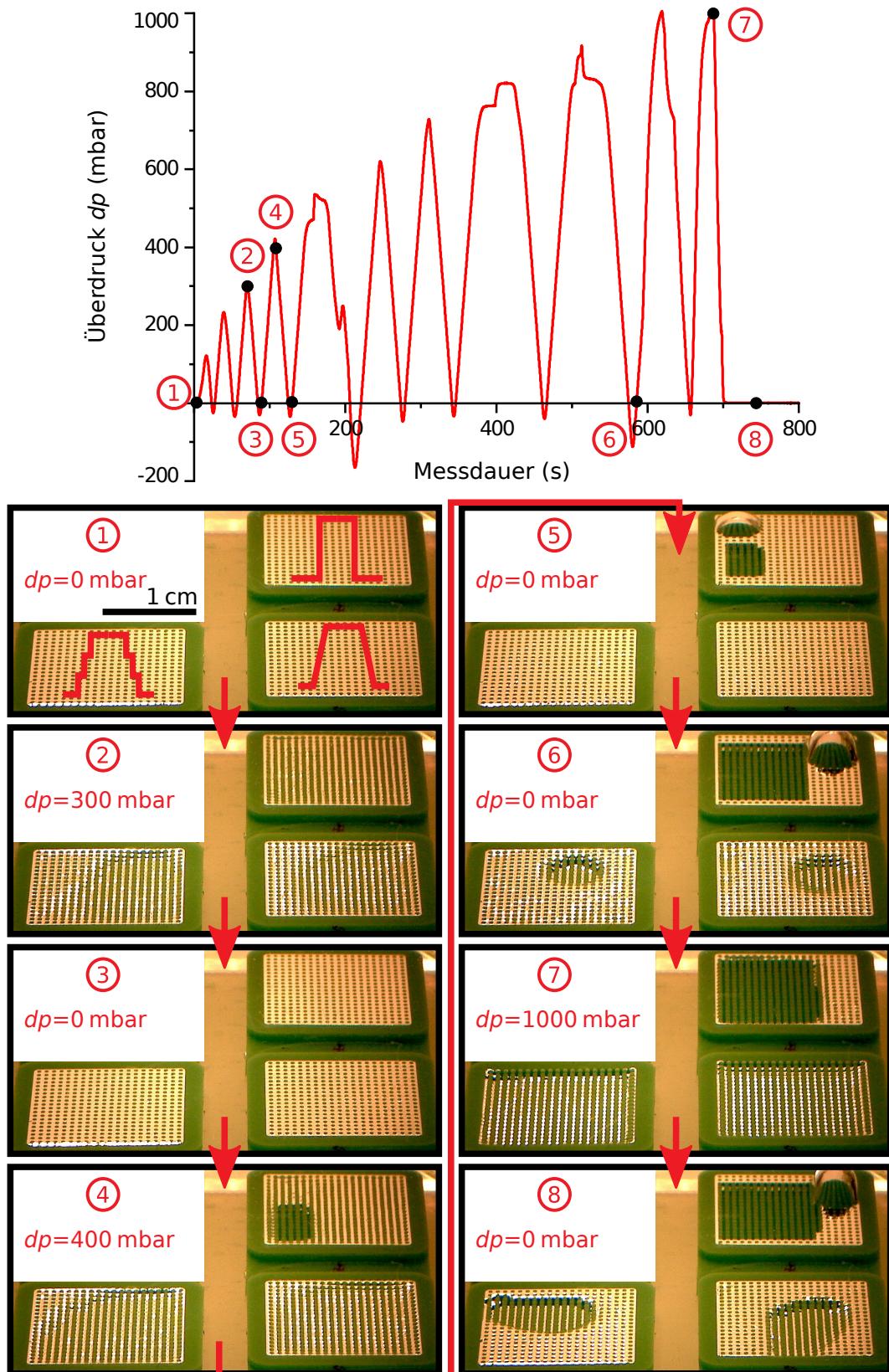


Abbildung 9.3: Überdruckverhalten drei verschiedener Säulenformen. Der Graph zeigt den gemessenen Druckverlauf, dem die drei Proben ausgesetzt wurden. Es wurden insgesamt 11 Zyklen mit steigendem maximalen Druck gefahren. Der maximale Überdruck lag bei 1000 mbar. Alle Proben blieben bis zu einem Überdruck von 300 mbar unbenetzt und gingen danach wieder in den eben gefüllten Zustand zurück. Bei 400 mbar benetzten die geraden Säulen stellenweise vollständig bis zum Probenboden. Dies war nach Angleichen auf Umgebungsdruck nicht reversibel. Die beiden anderen Proben wurden über die ganze Messung an keiner Stelle bis zum Boden benetzt. Durch den permanenten Überdruck fand jedoch diffusiver Luftverlust statt.

Bei den stufenförmigen und den konischen Säulen nimmt die Rückstellkraft durch die Grenzflächenkrümmung beim Eindringen in die Säulenstruktur zu. Durch den vergrößerten Säulendurchmesser bei gleicher Periodizität steigt die Rückstellkraft an (vgl. Gl. 2.11). Dadurch breitet sich das eindringende Wasser zunächst seitlich aus, bevor es an einer Stelle den Boden berührt. Durch diesen Effekt konnten Strukturen gefertigt werden, die stabiler gegen Überdruck waren als einfache Strukturen mit geraden Säulen. Abbildung 9.4 zeigt eine schematische Darstellung der beobachteten Benetzungsverläufe. Bei den stufenförmigen Säulen traten drei diskrete Füllzustände auf, die den drei Teilzylindern der Säulen entsprachen. Bei den konischen Säulen war eher ein fließender Übergang zwischen benetzten und vollständig trockenen Säulen zu sehen. Dieser Eindruck kam besonders zur Geltung, wenn der Verlauf als Zeitrafferaufnahme betrachtet wurde. In den einzelnen Standbildern kommt dies nur begrenzt zur Geltung. Zu den experimentellen Bildern werden jeweils schematische Darstellungen gezeigt, die den Unterschied in der Benetzung zwischen den verschiedenen Säulenformen verdeutlichen.

Die beiden konischen Säulengeometrien wurden gewählt, da sie sich zukünftig auf den lithographischen Herstellungsprozess der Mikrosäulen übertragen lassen. Eine verstärkte Konizität der Säulen kann erzielt werden, indem die Belichtung über ein Objektiv mit vergrößertem Öffnungswinkel erfolgt. Die Möglichkeit der Herstellung einer stufenförmigen Anordnung wurde ebenfalls bereits mit den Verantwortlichen der Lithographieanlage geklärt. Durch einen mehrstufigen Belichtungsprozess, bei dem zwischen den einzelnen Belichtungen eine neue Lackschicht aufgetragen wird, lassen sich Geometrien erzeugen, die sich stufenweise nach oben hin verjüngen.

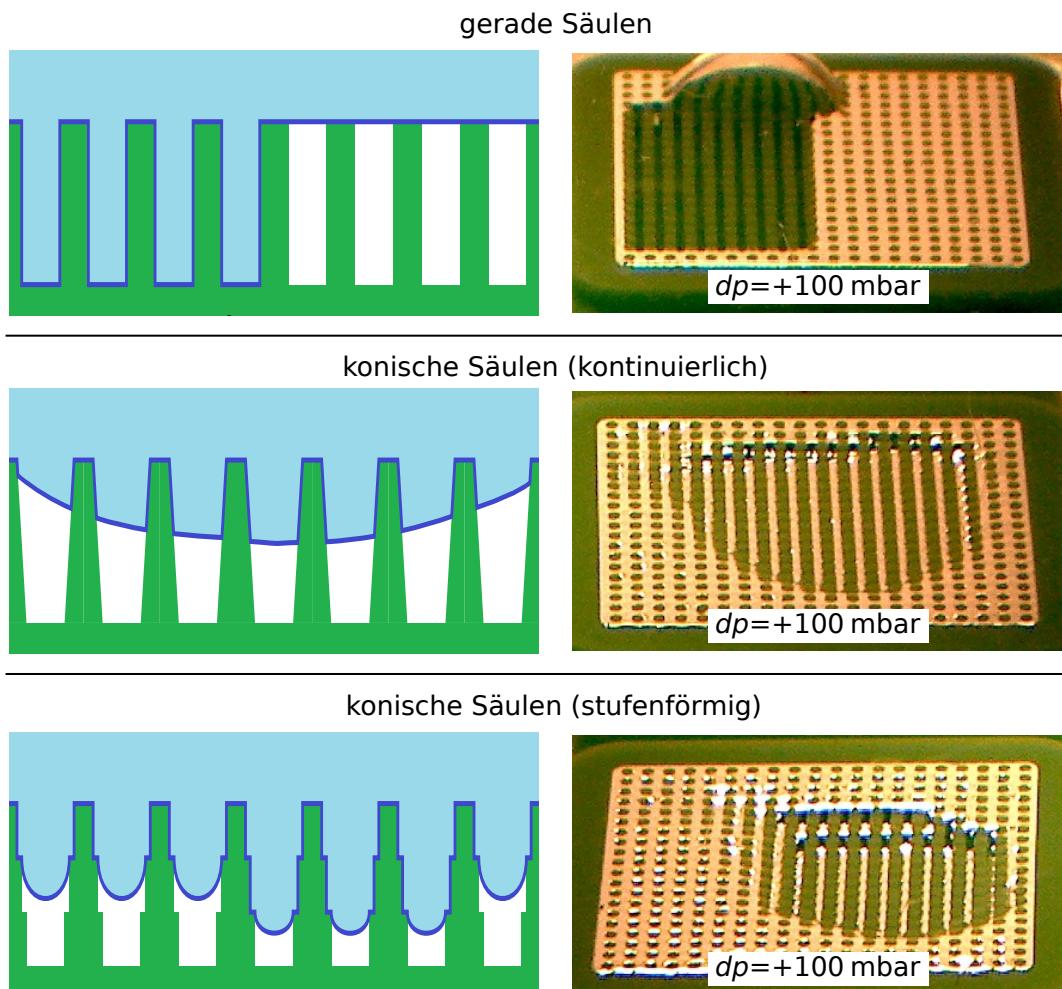


Abbildung 9.4: Schematische Darstellung des Eindringens von Wasser bei verschiedenen Säulenformen. Bei geraden Säulen, bei denen die Rückstellkraft durch die Grenzflächenkrümmung unabhängig von der Eindringtiefe ist, zeigt sich ein digitales Einbrechen der Luftsicht. Das Wasser berührt den Probenboden und breitet sich weiter seitlich aus. Bei den konischen Säulen findet eine laterale Ausbreitung bereits statt, bevor das Wasser Bodenkontakt hat. Das gleiche gilt für konisch stufenförmige Säulen, bei denen zunächst die gesamte Probenfläche auf die erste Ebene einsackt, bevor die zweite Ebene mit größerem Krümmungsdruck benetzt wird. Die Aufnahmen der realen Proben sind Ausschnitte aus ein und derselben Aufnahme, die bei einem Druck von $dp = +100 \text{ mbar}$ gemacht wurde. Deshalb war bei geraden Säulen bereits eine Blase entstanden.

9.2.2 Kurzzeitige Druckstöße

In einer zweiten Messung sollte untersucht werden, ob die Geschwindigkeit des Druckanstiegs einen Einfluss auf die Stabilität und die Art des Eindringens des Wassers hat. Hintergrund dieser Überlegung war, dass bei der Bildung der Superblasen in Abschnitt 8.4.2 gelegentlich ein vorzeitiges Überspannen von Kompartimentwänden auftrat. Dieser Effekt wurde auf die Dynamik der Grenzflächenbewegung und die Trägheit des Wassers zurückgeführt.

Abbildung 9.5 zeigt den Grenzflächenverlauf analog zur vorigen Messung mit der geregelten Druckrampe². Im oberen Teil ist der gemessene Druckverlauf aufgetragen. Zunächst wurden zwei einfache Druckstöße durchgeführt, bei denen ein Überdruck um 600 mbar erreicht wurde. Im Anschluss fanden drei doppelte Druckstöße statt, bei denen der Überdruck von 1000 mbar überschritten wurde. Am Ende der Messung wurde kurz auf einen Unterdruck von -199 mbar abgepumpt. Der Überdruckteil der Messung dauerte insgesamt weniger als 30 Sekunden und damit weniger als ein zwanzigstel der ersten Überdruckmessung.

Die Probe mit geraden Säulen hielt bei dieser Messung einem Überdruck von 619 mbar stand, ohne dass Wasser den Probenboden benetzte. Bei der vorigen Messung war dies bereits bei einem Überdruck von 400 mbar der Fall. Hierfür war erneut die Diffusion ursächlich, weshalb kürzere Messungen zu einem geringeren Luftverlust führten. Die Proben mit konischen Säulen hielten auch dem maximalen Überdruck von 1162 mbar stand. Es fand kein vollständiges Einbrechen von Wasser zwischen die Säulen statt.

Nach dem letzten Druckstoß zeigten beide Proben beim Anfangsdruck eine geringere Luftmenge als zu Beginn. Nach kurzzeitigem Abpumpen der Druckkammer auf -199 mbar zeigten beide Proben wieder eine homogene Luftsicht, wie zu Beginn des Experiments. Diese ausgeprägte Hysterese war wegen der kurzen Dauer von ca. 10 s und dem geringen Unterdruck von weniger als -200 mbar nicht alleine durch Diffusion zu erklären.

²Es wurden ein ähnlicher experimenteller Aufbau und die selben Proben wie bei der geregelten Überdruckrampe verwendet. Da die maximale Rate der Druckänderung mit dem automatisierten Aufbau bereits in der vorigen Messung ausgeschöpft war, wurde nun auf eine manuelle Luftpumpe zurückgegriffen um schnelle starke Druckstöße zu simulieren. Es wurde eine handelsübliche Fahrradpumpe an die Druckzelle angeschlossen. Damit konnten Drucksteigungen von bis zu $1632 \frac{\text{mbar}}{\text{s}}$ erreicht werden. Der maximal erreichte Überdruck lag bei 1162 mbar. Um Drücke über 700 mbar zu erreichen, wurden in kurzer Abfolge zwei Pumpstöße abgegeben. Anhand der kurzen Druckabfall zwischen diesen Pumpvorgängen ist dies in der Druckkurve zu erkennen.

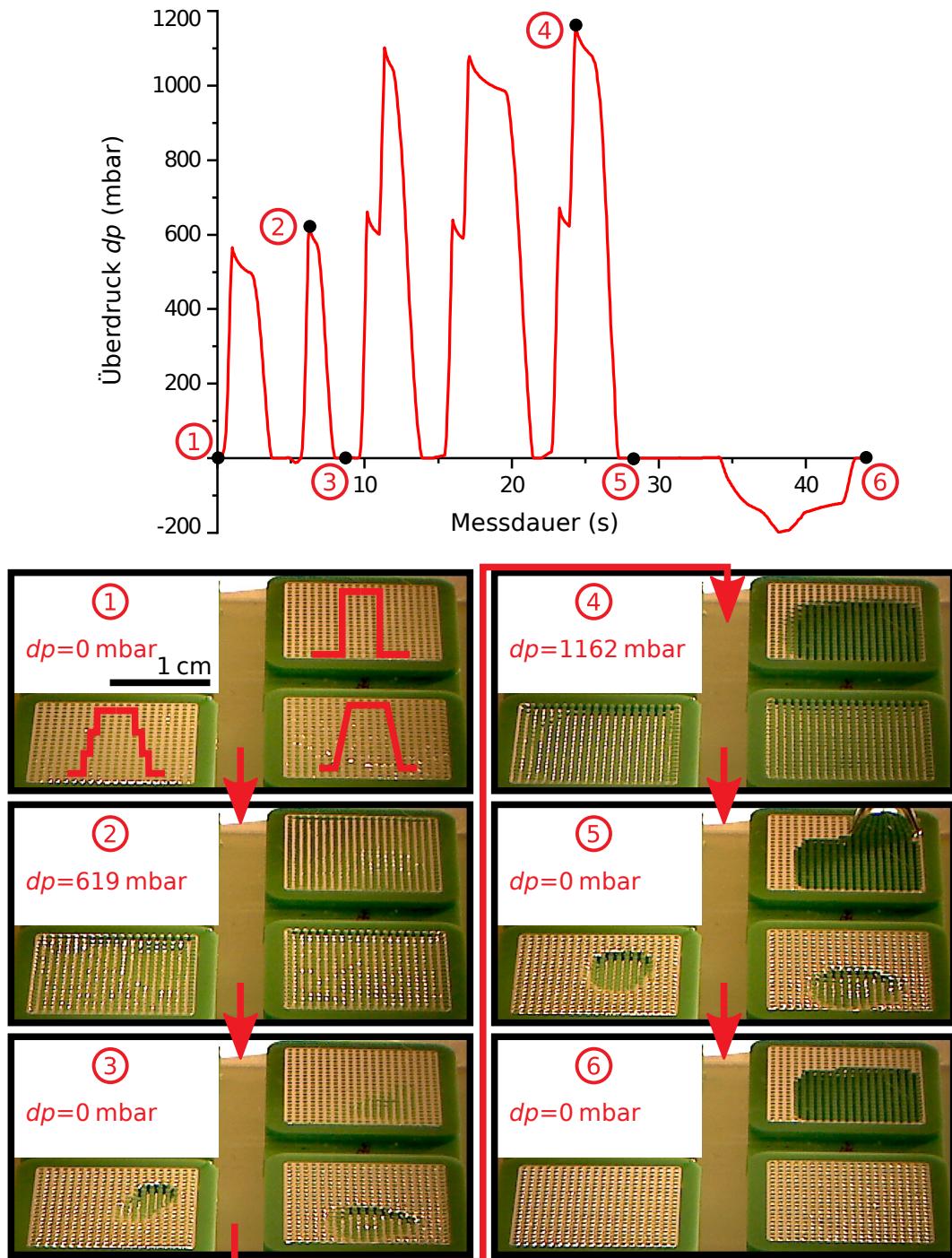


Abbildung 9.5: Überdruckverhalten verschiedener Säulenformen bei kurzen Druckstößen. Um den Einfluss der Diffusion zu minimieren und höhere Drücke zu erreichen, wurde in dieser Messung der Druck stoßartig erhöht. Die Art, wie das Wasser in die Proben eindrang, unterschied sich nicht von der Messung mit den flacheren Druckklemmen. Die geraden Säulen hielten jedoch einem höheren Überdruck von > 600 mbar stand. Der diffusive Luftverlust während der langen Messdauer in 9.3 wurde für das frühzeitige Einbrechen der Luft verantwortlich gemacht. Nach den 5 Überdruckzyklen erreichten die konischen und stufenförmigen Säulen nicht wieder die ursprüngliche Luftfüllung. Nachdem kurzzeitig ein Unterdruck von -199 mbar angelegt wurde, wiesen die Proben wieder eine vollständig homogene Luftfüllung wie vor der Messung auf. Diese Hysterese der Luft-Wasser-Grenzfläche kann neben der diffusiven Luftporenänderung auch die Kontaktwinkelhysterese der Probe als Ursache haben. Auf den Einfluss einer ausgeprägten Kontaktwinkelhysterese bei Druckstößen wird in 9.3 eingegangen.

9.3 Einfluss der Kontaktwinkelhysterese

Als eine mögliche Erklärung für die Hysterese der Aufnahmen ⑤ und ⑥ in Abbildung 9.5, kommt die Kontaktwinkelhysterese in Frage. Für das Silikon Typ1 lagen die beiden dynamischen Kontaktwinkel bei $\Theta_{adv} = 103 \pm 1$ und $\Theta_{rec} = 72 \pm 1$ [68].

Wird von einer Luftsicht mit gepinnten Grenzflächen ausgegangen, die sich im diffusiven Gleichgewicht mit dem umgebenden Wasser und der Atmosphäre befindet, so wölbt sich die Grenzfläche entsprechend dem hydrostatischen Druck nach innen. Wird nun durch eine Druckbelastung die Luftsicht so weit komprimiert, dass der fortschreitende Kontaktwinkel Θ_{adv} überschritten wird, so läuft die Grenzfläche die Säulenwand hinab.

Fällt nun der Druck wieder auf den Ausgangswert, so expandiert die Luftsicht wieder und die Grenzfläche läuft die Säulen nach oben. Dies geschieht jedoch mit dem rücklaufenden Kontaktwinkel Θ_{rec} , der in der Regel kleiner als Θ_{adv} ist. Mit dem kleineren Winkel folgt entsprechend auch eine geringere Krümmung der Luft-Wasser-Grenzfläche. Dieser verringerte Krümmungsdruck, der von der Grenzfläche des expandierenden Volumens aufgebracht wird, muss durch einen erhöhten Innendruck der Luftsicht kompensiert werden. Das Druckgleichgewicht wird nun erreicht, bevor die Kontaktlinie wieder das Ende der Säulen erreicht hat. Die Luft-Wasser-Grenzfläche verbleibt innerhalb der Struktur. Abbildung 9.6 zeigt den Einfluss der Kontaktwinkelhysterese anhand eines Schemas.

Die unter Druck stehende Luftsicht schrumpft nun durch diffusiven Verlust. Gleichzeitig erhöht sich nun der Kontaktwinkel von Θ_{rec} in Richtung Θ_{adv} . Dies geschieht so lange, bis die Krümmung des stabilen Ausgangszustandes erreicht ist. In diesem Zustand kompensiert der Krümmungsdruck alleine den hydrostatischen Druck. So wird ein neuer stabiler Zustand erreicht mit einer Grenzfläche, die in die Säulenstruktur eingedrungen ist. Dieser Vorgang wiederholt sich bei einem erneuten Druckstoß. So ist denkbar, dass eine Luftsicht durch kurzzeitige Kompression und anschließendem diffusiven Verlust ihr Volumen sukzessive verliert.

Das bedeutet, dass im Fall von kurzzeitig auftretenden Druckstößen der rückschreitende Wasserkontaktwinkel Θ_{rec} für die Berechnung der maximal stabilen Eintauchtiefe herangezogen werden muss. Eine langfristige Stabilität lufthaltender Oberflächen ist also nur möglich, wenn dieser Winkel mindestens $> 90^\circ$ ist. Dies kann durch entsprechende Oberflächenfunktionalisierung und Mikrostrukturierung der Säulenwände erreicht werden und wird in anschließenden Arbeiten angestrebt.

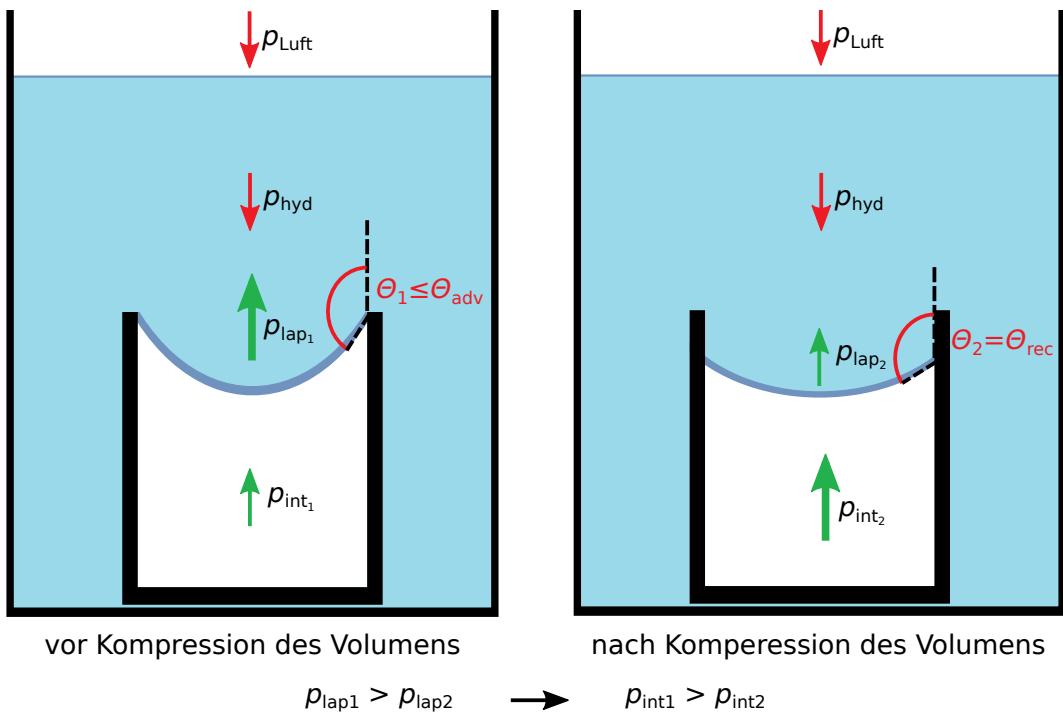


Abbildung 9.6: Schematische Darstellung des Einflusses der Kontaktwinkelhysterese. In der Darstellung links bleibt die Grenzfläche gepinnt, solange Θ_{adv} nicht überschritten wird. Wird die Grenzfläche nun durch einen starken kurzzeitigen Überdruck in die Struktur eingedrückt, so nimmt das Wasser beim anschließenden Expandieren den Winkel $\Theta_2 = \Theta_{rec}$ ein. Wenn der Kontaktwinkel des diffusiv stabilen Zustands vor der Kompression größer als Θ_{rec} ist, so verbleibt die Kontaktlinie innerhalb der Struktur und die Luft dehnt sich nicht auf das ursprüngliche Volumen aus. Die Drücke p_{Luft} und p_{hyd} vor und nach dem Druckstoß sind identisch. Entsprechend muss die Summe $p_{int_2} + p_{lap_2}$ gleich der Summe $p_{int_1} + p_{lap_1}$ sein müssen. Dies bedingt, dass der Druck in der Luftsicht erhöht ist, wenn der Krümmungsdruck niedriger ist.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mikrostrukturierte, lufthaltende Proben hergestellt und auf die Stabilität ihrer Lufthaltung untersucht.

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit dem Herstellungsprozess von mikrostrukturierten Proben auf großen Flächen im Bereich von mehreren Quadratzentimetern. Die Masterstrukturen wurden mittels Laserlithographie auf einen Wafer mit $\varnothing = 10\text{ cm}$ geschrieben. Mit dieser Technik konnten in kurzer Zeit auf einer großen Fläche Säulen mit Durchmessern im einstelligen Mikrometerbereich erzeugt werden.

Anschließend wurde ein zuvor in der Arbeitsgruppe etabliertes Replikationsverfahren weiterentwickelt und auf die mikrostrukturierten Proben angewandt. Aus den lithographisch geschriebenen Strukturen wurden Negativformen aus Silikon hergestellt. Damit konnten die Säulenstrukturen anschließend in Epoxidharz repliziert werden. Über einen Zwischen- schritt zur Beschichtung der Silikonformen gelang es außerdem, die Proben mit Mikrosäulen aus Silikon herzustellen. Durch diese Methoden konnten die Strukturen für die experimentelle Untersuchung vervielfältigt werden.

Für eine mögliche maritime Anwendung sind jedoch Oberflächen in der Größenordnung von vielen tausend Quadratmetern notwendig. Auch für erste Testmessungen, die für das Projekt AIRCOAT, das im Rahmen des „Horizont 2020“ von der EU gefördert wird, durchgeführt werden sollen, werden bereits Probenflächen von mehreren Quadratmetern benötigt.

Um die Hochskalierung der Probenproduktion zu ermöglichen, wurde ein Konzept entwickelt, das zukünftig eine flexible kontinuierliche Produktion von mikrostrukturierten Folien ermöglichen soll. Bei der vakuumassistierten Thermoreplikation wird die Gasperméabilität vom Silikonformen ausgenutzt, um das Befüllen von mikroskaligen Hohlräumen zu erleichtern. Während bei anderen Mikroreplikationsmethoden hohe Drücke aufgebracht werden müssen, um die eingeschlossene Luft in den Formen zu komprimieren und einen hohen Füllgrad zu gewährleisten, konnte hier die Luft durch die Form selbst entweichen. Dazu wurde auf der strukturabgewandten Seite des Negativs ein Vakuum angelegt, das die Hohlräume durch das Silikon hindurch evakuiert. Es wurden erste Vorversuche durchgeführt, die zeigten, dass die Luftpumpe der Silikonformen einen positiven Einfluss auf die Herstellung von Mikrostrukturen durch Gießen von thermoplastischen Polymeren hatte.

Ein weiterer Vorteil der Nutzung von Gussformen aus Silikon ist deren einfache und kosten-günstige Herstellung. Während der initiale Zeit- und Kostenaufwand für die Herstellung von gängigen Metallformen groß ist, kann eine Silikonform innerhalb weniger Stunden ohne spezielle Geräte hergestellt werden. Da dies durch einfaches Abgießen der thermoplastischen Positive geschehen kann, schließt sich so der Kreis aus Positiv- und Negativherstellung. Damit kann ein eventuell früherer Verschleiß der Silikonformen im Vergleich zu Metallformen aufgewogen werden.

Mit den flexiblen Formen aus Silikon eröffnet sich auch die Möglichkeit, komplexere Strukturen abzuformen, als dies mit starren Formen der Fall wäre. In einem ersten Test wurden Mikrosäulen mit $\varnothing = 5 \mu\text{m}$ und einer aufgesetzten Kugel von $\varnothing = 8 \mu\text{m}$ erfolgreich repliziert. Bei der passenden Kombination aus Polyamid und einem weichen Silikon konnten die Überhänge ohne Verlust entformt werden. Ein härteres Silikon bzw. weichere Polymere führten dazu, dass die Säulen entweder abrissen oder über ihre eigentliche Länge hinaus gedehnt wurden. Für eine konkrete Probengeometrie muss entsprechend eine passende Materialkombination gewählt werden.

Die Ergebnisse der ersten Versuche zur vakuumassistierten Thermoreplikation bestätigen die Funktionalität des Konzepts. Es befindet sich bereits eine Apparatur im Aufbau, bei der das hier gezeigte Prinzip auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen wird. Dabei wird aufgeschmolzener thermoplastischer Kunststoff auf eine rotierende Walze aufgetragen. Die Walze besteht aus porösem Aluminium und ist mit der Negativform aus Silikon überzogen. An die Walze wird ein Unterdruck angelegt, der das Eindringen der Polymer-schmelze in die Struktur beschleunigt.

Das Hauptproblem bei der erfolgreichen Anwendung von lufthaltenden Oberflächen ist die Lebensdauer der Luftsichten, die durch verschiedene Faktoren bestimmt wird. Ein theoretisches Limit für die Stabilität ist durch den diffusiven Verlust der Luft gegeben. Dieser tritt auf, wenn der hydrostatische Druck auf die Probe nicht alleine durch den Krümmungsdruck der Luft-Wasser-Grenzfläche kompensiert werden kann. In diesen Fällen wird das Luftvolumen komprimiert und steht unter höherem Druck als die Atmosphäre. Folglich besteht eine Korrelation zwischen maximal stabiler Tiefe und der lateralen Probengeometrie, also Säulendurchmesser und Säulenabstand.

Der Hauptteil der Arbeit behandelte das kollektive Verhalten von lufthaltenden Strukturen, die sich aus mehreren Einheitszellen zusammensetzten.

Mit den vier verschiedenen Probengeometrien, die in dieser Arbeit auf Langzeitlufthal-tung untersucht wurden, konnte der theoretische Zusammenhang zwischen Probengeome-trie und stabiler Tiefe nur bedingt bestätigt werden. Grund dafür war der starke Einfluss des atmosphärischen Luftdrucks. Dieser schwankte über die Messdauer von 23 Tagen um bis zu 42 mbar. Diese Änderung war damit weit größer als der hydrostatische Druck bei der maximalen Probentiefe von 13,5 cm. Während die Proben L1 und L3 bereits nach 5 Tagen begannen, Luft zu verlieren, blieben die Proben L2 und L4 über 15 Tage ohne erkennbaren Luftverlust. Die Messung zeigte, dass nicht kontrollierbare Faktoren wie Luft-druckschwankungen die Lufthaltung massiv beeinflussen können. So hatten am Ende der Aufzeichnung alle Proben Luft verloren, obwohl die theoretischen stabilen Tiefen von L2, L3 und L4 nicht überschritten wurden.

Des Weiteren wurde die Stabilität von Luftsichten gegenüber kurzzeitigen Druckschwankungen untersucht. Es wurde experimentell beobachtet, dass sich die verschiedenen Einheitszellen einer kommunizierenden Luftsicht beim Anlegen eines Unterdrucks nicht gleich verhielten. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Einfluss der Säulenanzahl in einem durchgängigen Probenfeld systematisch untersucht.

Mit der Randbedingung eines identischen Krümmungsradius aller kommunizierenden Kavitäten folgte aus dem Modell, dass nach anfänglichem homogenen Anwachsen aller Grenzflächen bis zum Erreichen einer Halbkugel nur noch eine der Blase weiter anwächst, während die anderen Blasen wieder schrumpfen. Die berechneten druckabhängigen Blasenhöhen weisen jedoch nach Erreichen der Halbkugeln eine Unstetigkeit auf. Da bei einer stetigen Änderung des Grenzflächenradius das Gesamtvolume der Luftsicht zunächst kleiner werden würde, ist dieser Größenbereich der Grenzflächen nicht stabil. Die größer werdende Blase macht also zunächst einen Sprung, um anschließend wieder stetig zu wachsen, wenn der angelegte Druck weiter abfällt.

Das Auftreten dieses Sprungs der Blasengröße konnte auch experimentell bestätigt werden. Die Größe des Sprungs, also die initiale Größe der wachsenden Blase, stieg mit der Anzahl an kommunizierenden Einheitszellen an. Bei der Expansion der Luftsicht geht praktisch das gesamte zusätzliche Volume auf eine einzelne große Blase über, während sich die anderen Grenzflächen wegen der global konstanten Krümmung wieder dem ebenen Anfangszustand nähern. Da sich die Blasen ab einer bestimmten Größe durch ihren Auftrieb ablösten, ging ein Teil der Luftsicht unwiderbringbar verloren. Je größer die Anzahl kommunizierender Kavitäten war, umso weniger Unterdruck konnte die Luftsicht ohne Verlust standhalten.

Nachdem das aufgestellte Modell für zylindrische Kavitäten durch die Experimente bestätigt werden konnte, wurde ein entsprechendes Modell für lufthaltende Strukturen aus quadratisch angeordneten Säulen aufgestellt. Auch hier wuchsen anfänglich alle Einheitszellen homogenen an. Nach Erreichen des maximalen Kontaktwinkels an den Säulen fand das weitere Wachstum durch das Abschnappen der Grenzfläche an den Säulen statt. Wie auch zuvor entstand hier eine wachsende Blase, die sich vergrößerte, indem sich der Basiskreis vergrößerte.

Analog zum Sprung der Blasengröße trat auch bei den Säulenstrukturen eine Unstetigkeit des Verlaufs auf. Dieser äußerte sich darin, dass es eine Mindestanzahl an Säulen gab, die auf einmal den Wasserkontakt verlieren mussten, bevor ein kontinuierliches Wachstum des Basiskreises eintreten konnte. Druckmessungen an Teststrukturen, bei denen die Anzahl der Säulen pro Kompartiment zwischen 25 und 40000 variiert wurde, bestätigten das aufgestellte Modell.

Für die Dimensionierung der Kompartimentgröße konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Mit steigender Säulenanzahl pro Kompartiment steigt zwar auch die Größe der initialen Blase, jedoch überspannt die Blase das gesamte Kompartiment erst bei größerem Unterdruck. Diese beiden gegenläufigen Tendenzen müssen sorgfältig abgewogen werden, wenn die Maße einer lufthaltenden Struktur festgelegt werden. Einerseits sollen die Blasen möglichst klein gehalten werden, damit weniger Strömungswiderstand auftritt und die Gefahr des Abscherens der Luft minimiert wird, andererseits vereinen sich die Luftvolumina benachbarter Kompartimente und es kommt zu lokalem Luftverlust, nachdem die Blasen die gesamten Kompartimente überspannen. Mit dem Wissen, welche kurzzeitigen negativen Druckspitzen im Anwendungsfall zu erwarten sind, kann mit dem in dieser Arbeit aufgestellten Modell eine optimale Kompartimentgröße bestimmt werden.

Als Letztes wurde der Einfluss der Säulenform auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber kurzzeitigem Überdruck untersucht. Die Teststrukturen waren mit einem Säulendurchmesser an ihrer Spitze von $\varnothing = 500 \mu\text{m}$ etwa um den Faktor 100 größer als die lithographisch hergestellten Säulenstrukturen. Die Säulengeometrien wurden jedoch so gewählt, dass sie zukünftig auch auf den Lithographieprozess übertragbar sein werden. Es wurden drei Proben mit verschiedenen Säulengeometrien gefertigt, die ohne zusätzlich angelegten Druck eine identische Luft-Wasser-Grenzfläche ausbildeten. Es wurden Proben mit geraden, kónischen und stufenförmigen Säulen hergestellt.

Durch die beiden Säulenarten, die nach unten breiter wurden, konnte das Eindringen des Wassers bei Überdruck so gesteuert werden, dass sich das Wasser erst lateral im Kompartiment ausbreitete, bevor es tiefer eindrang. Bei geraden Säulen brach die Lufthaltung stattdessen an einer Stelle komplett ein und das Wasser benetzte den Probenboden.

Nachdem der Druck wieder ausgeglichen wurde, verdrängte die expandierende Luft bei geraden Säulen nicht das eingedrungene Wasser, sondern bildete eine Blase aus. Die beiden Säulenformen, die ein Eindringen des Wassers bis auf den Boden verhinderten, kehrten hingegen in den eben gefüllten Ausgangszustand zurück. Die beiden Proben konnten Druckstöße von über einem Bar unbeschadet überstehen.

Mit der vakuumassistierten Thermoreplikation in flexiblen Silikonformen wurde ein Produktionsprozess vorgestellt, der ersten Versuchen nach ein breit gefächertes Anwendungsbereich erschließen könnte, das weit über Herstellung von lufthaltenden Strukturen hinausgeht.

Bei der Untersuchung der Druckstabilität von lufthaltenden Säulenstrukturen konnte die Kompartimentgröße als freier Parameter definiert werden, der keinen Einfluss auf die difusive Stabilität der Luftsichten hatte, jedoch das Verhalten bei kurzzeitig einwirkenden Unterdrücken maßgeblich beeinflusste. Mit Hilfe des vorgestellten Modells kann die Kompartimentierung einer Struktur den zu erwartenden Einsatzbedingungen optimal angepasst werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Johann Wolfgang von Goethe. *Die Wahlverwandtschaften*. 1809.
- [2] V. Smil. *World history and energy*. Encyclopedia of energy, 6:549–561, 2004.
- [3] E. A. Wrigley. *Energy and the English Industrial Revolution*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 371 (Nr. 1986):20110568, 2013.
- [4] International Chamber of Shipping. Shipping, world trade and the reduction of co₂ emissions. <http://www.ics-shipping.org/docs/default-source/resources/policy-tools/shipping-world-trade-and-the-reduction-of-co2-emissionsEE36BCFD2279.pdf?sfvrsn=20>, 2014.
- [5] IMO Third. *GHG study*. London: International Maritime Organization (IMO), 2014.
- [6] L. Tian, K.-F. Ho, P. K. K. Louie, H. Qiu, V. C. Pun, H. Kan, T. S. Ignatius und T. W. Wong. *Shipping emissions associated with increased cardiovascular hospitalizations*. Atmospheric environment, 74:320–325, 2013.
- [7] J. J. Corbett, J. J. Winebrake, E. H. Green, P. Kasibhatla, V. Eyring und A. Lauer. *Mortality from ship emissions: a global assessment*. Environmental science & technology, 41 (Nr. 24):8512–8518, 2007.
- [8] J. J. Winebrake, J. J. Corbett, E. H. Green, A. Lauer und V. Eyring. Mitigating the health impacts of pollution from oceangoing shipping: an assessment of low-sulfur fuel mandates, 2009.
- [9] T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch et al. *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118 (Nr. 11):5380–5552, 2013.
- [10] V. Eyring, I. S. A. Isaksen, T. Berntsen, W. J. Collins, J. J. Corbett, O. Endresen, R. G. Grainger, J. Moldanova, H. Schlager und D. S. Stevenson. *Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping*. Atmospheric Environment, 44 (Nr. 37):4735–4771, 2010.
- [11] S. H. Park und I. Lee. *Optimization of drag reduction effect of air lubrication for a tanker model*. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 10 (Nr. 4):427–438, 2018.
- [12] W. Barthlott, Th. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder et al. *The Salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water*. Advanced Materials, 22 (Nr. 21):2325–2328, 2010.
- [13] V. Hartung, I. Medebach und S. Walheim. *Structural plastron in relict Gondwanan moss bugs (Hemiptera: Coleorrhyncha: Peloridiidae) and its possible implications for systematics, biogeography and for the standard definition of plastron*. Arthropod structure & development, 45 (Nr. 5):422–431, 2016.

- [14] A. Balmert, H. F. Bohn, P. Ditsche-Kuru und W. Barthlott. *Dry under water: Comparative morphology and functional aspects of air-retaining insect surfaces.* Journal of Morphology, 272 (Nr. 4):442–451, 2011.
- [15] R. S. Seymour und P. G.D. Matthews. *Physical gills in diving insects and spiders: theory and experiment.* Journal of Experimental Biology, 216 (Nr. 2):164–170, 2013.
- [16] W. H. Thorpe. *Plastron respiration in aquatic insects.* Biological Reviews, 25 (Nr. 3):344–390, 1950.
- [17] P. J. P. Goodwyn, D. Voigt und K. Fujisaki. *Skating and diving: Changes in functional morphology of the setal and microtrichial cover during ontogenesis in Aquarius paludum fabricius (Heteroptera, Gerridae).* Journal of morphology, 269 (Nr. 6):734–744, 2008.
- [18] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.-E. Melskotte, M. Brede, A. Leder und W. Barthlott. *Superhydrophobic surfaces of the water bug Notonecta glauca: a model for friction reduction and air retention.* Beilstein journal of nanotechnology, 2 (Nr. 1):137–144, 2011.
- [19] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth und W. Barthlott. *The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces.* Bioinspiration & biomimetics, 2 (Nr. 4):S126, 2007.
- [20] G. McHale, M. R. Flynn und M. I. Newton. *Plastron induced drag reduction and increased slip on a superhydrophobic sphere.* Soft Matter, 7 (Nr. 21):10100–10107, 2011.
- [21] R. Latorre. *Ship hull drag reduction using bottom air injection.* Ocean engineering, 24 (Nr. 2):161–175, 1997.
- [22] A. Slyozkin, M. Atlar, R. Sampson und K.-C. Seo. *An experimental investigation into the hydrodynamic drag reduction of a flat plate using air-fed cavities.* Ocean Engineering, 76:105 – 120, 2014.
- [23] M. N. Kavalenka, F. Vüllers, S. Lischker, C. Zeiger, A. Hopf, M. Röhrig, B. E. Rapp, M. Worgull und H. Hölscher. *Bioinspired air-retaining nanofur for drag reduction.* ACS applied materials & interfaces, 7 (Nr. 20):10651–10655, 2015.
- [24] S. H. Park und I. Lee. *Optimization of drag reduction effect of air lubrication for a tanker model.* International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 10 (Nr. 4):427 – 438, 2018.
- [25] J. Jang, S. H. Choi, S.-M. Ahn, B. Kim und J. S. Seo. *Experimental investigation of frictional resistance reduction with air layer on the hull bottom of a ship.* International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 6 (Nr. 2):363 – 379, 2014.
- [26] A. Marmur. *Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention.* Biofouling, 22 (Nr. 02):107–115, 2006.
- [27] J. Genzer und K. Efimenko. *Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review.* Biofouling, 22 (Nr. 5):339–360, 2006.
- [28] C. M. Magin, S. P. Cooper und A. B. Brennan. *Non-toxic antifouling strategies.* Materials today, 13 (Nr. 4):36–44, 2010.
- [29] J. Arnott, A. H. F. Wu, M. J. Vucko und R. N. Lamb. *Marine antifouling from thin air.* Biofouling, 30 (Nr. 9):1045–1054, 2014.
- [30] M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm und W. M. Hertel. *Economic impact of biofouling on a naval surface ship.* Biofouling, 27 (Nr. 1):87–98, 2011.
- [31] C. Hellio und D. Yebra. *Advances in marine antifouling coatings and technologies.* Elsevier, 2009.
- [32] K. V. Thomas. *The environmental fate and behaviour of antifouling paint booster biocides: a review.* Biofouling, 17 (Nr. 1):73–86, 2001.

- [33] I. K. Konstantinou und T. A. Albanis. *Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review*. Environment international, 30 (Nr. 2):235–248, 2004.
- [34] A. Turner. *Marine pollution from antifouling paint particles*. Marine Pollution Bulletin, 60 (Nr. 2):159–171, 2010.
- [35] R. Poetes, K. Holtzmann, K. Franze und U. Steiner. *Metastable Underwater Superhydrophobicity*. Phys. Rev. Lett., 105:166104, Oct 2010.
- [36] P. Lv, Y. Xue, Y. Shi, H. Lin und H. Duan. *Metastable States and Wetting Transition of Submerged Superhydrophobic Structures*. Phys. Rev. Lett., 112:196101, May 2014.
- [37] P. R. Jones, X. Hao, E. R. Cruz-Chu, K. Rykaczewski, K. Nandy, T. M. Schutzius, K. K. Varanasi, C. M. Megaridis, J. H. Walther, P. Koumoutsakos et al. *Sustaining dry surfaces under water*. Scientific reports, 5:12311, 2015.
- [38] M. S. Bobji, S. V. Kumar, A. Asthana und R. N. Govardhan. *Underwater sustainability of the “Cassie” state of wetting*. Langmuir, 25 (Nr. 20):12120–12126, 2009.
- [39] M. A. Samaha, H. V. Tafreshi und M. Gad-el-Hak. *Influence of flow on longevity of superhydrophobic coatings*. Langmuir, 28 (Nr. 25):9759–9766, 2012.
- [40] L. Bocquet und E. Lauga. *A smooth future?* Nature materials, 10 (Nr. 5):334, 2011.
- [41] R. N. Govardhan, G. S. Srinivas, A. Asthana und M. S. Bobji. *Time dependence of effective slip on textured hydrophobic surfaces*. Physics of Fluids, 21 (Nr. 5):052001, 2009.
- [42] S. Lyu, D. C. Nguyen, D. Kim, W. Hwang und B. Yoon. *Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures*. Applied Surface Science, 286:206–211, 2013.
- [43] C. Lee und C.-J. Kim. *Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction*. Phys. Rev. Lett., 106:014502, Jan 2011.
- [44] R. J. Vrancken, H. Kusumaatmaja, K. Hermans, A. M. Prenen, O. Pierre-Louis, C. W. M. Bastiaansen und D. J. Broer. *Fully reversible transition from Wenzel to Cassie- Baxter states on corrugated superhydrophobic surfaces*. Langmuir, 26 (Nr. 5):3335–3341, 2009.
- [45] S. H. Park und I. Lee. *Optimization of drag reduction effect of air lubrication for a tanker model*. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 10 (Nr. 4):427–438, 2018.
- [46] I. U. Vakarelski, D. Y. C. Chan, J. O. Marston und S. T. Thoroddsen. *Dynamic air layer on textured superhydrophobic surfaces*. Langmuir, 29 (Nr. 35):11074–11081, 2013.
- [47] T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, E. N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes und T. R. Salamon. *Reversible wetting- dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces*. Langmuir, 23 (Nr. 18):9128–9133, 2007.
- [48] S. Wang und L. Jiang. *Definition of superhydrophobic states*. Advanced Materials, 19 (Nr. 21):3423–3424, 2007.
- [49] E. Nun, M. Oles und B. Schleich. Lotus-effect®-surfaces. In *Macromolecular Symposia*, Bd. 187, pages 677–682. Wiley Online Library, 2002.
- [50] L. Jiang, Y. Zhao und J. Zhai. *A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics*. Angewandte Chemie, 116 (Nr. 33):4438–4441, 2004.
- [51] R. N. Wenzel. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial & Engineering Chemistry, 28 (Nr. 8):988–994, 1936.
- [52] A. B. D. Cassie und S. Baxter. *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday society, 40:546–551, 1944.

- [53] T. Young. *III. An essay on the cohesion of fluids.* Philosophical transactions of the royal society of London, (Nr. 95):65–87, 1805.
- [54] W. Konrad, C. Apeltauer, J. Frauendiener, W. Barthlott und A. Roth-Nebelsick. *Applying Methods from Differential Geometry to Devise Stable and Persistent Air Layers Attached to Objects Immersed in Water.* Journal of Bionic Engineering, 6 (Nr. 4):350 – 356, 2009.
- [55] M. Xu, G. Sun und C.-J. Kim. *Infinite lifetime of underwater superhydrophobic states.* Physical review letters, 113 (Nr. 13):136103, 2014.
- [56] E. J. Lobaton und T. R. Salamon. *Computation of constant mean curvature surfaces: Application to the gas–liquid interface of a pressurized fluid on a superhydrophobic surface.* Journal of colloid and interface science, 314 (Nr. 1):184–198, 2007.
- [57] Y. Xue, S. Chu, P. Lv und H. Duan. *Importance of hierarchical structures in wetting stability on submersed superhydrophobic surfaces.* Langmuir, 28 (Nr. 25):9440–9450, 2012.
- [58] Panama Canal Authority. Vessel requirements. <https://www.pancanal.com/eng/op/notices/2019/N01-2019.pdf>, 12.04.2019.
- [59] A. A. Hemeda und H. V. Tafreshi. *General formulations for predicting longevity of submerged superhydrophobic surfaces composed of pores or posts.* Langmuir, 30 (Nr. 34):10317–10327, 2014.
- [60] J. Wang, B. Wang und D. Chen. *Underwater drag reduction by gas.* Friction, 2 (Nr. 4):295–309, 2014.
- [61] R. S. Seymour und S. K. Hetz. *The diving bell and the spider: the physical gill of Argyroneta aquatica.* Journal of Experimental Biology, 214 (Nr. 13):2175–2181, 2011.
- [62] W. Barthlott und C. Neinhuis. *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces.* Planta, 202 (Nr. 1):1–8, 1997.
- [63] M. Henn. *Charakterisierung ausgewählter Siloxane zur Herstellung submarin lufthaltender Oberflächen.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [64] D. Gandyra. *Der Salvinia-Effekt: Lufthaltung an biologischen und biomimetischen Oberflächen.* Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [65] M. Fischer. *Entwicklung eines Konzepts zur Herstellung lufthaltender Oberflächen durch Stereolithographie.* Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [66] C. Armbruster. *Biomimetische Oberflächen zur Lufthaltung unter Wasser: Strukturierung - Funktionalisierung - Charakterisierung.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2016.
- [67] R. Schade. *Herstellung und Charakterisierung von unter Wasser lufthaltenden Oberflächen im Kontakt mit Öl.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [68] C. Fengler. *Be- und Entnetzungsverhalten lufthaltender mikrostrukturierter Oberflächen in Wasser.* Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [69] C. Huang, M. Moosmann, J. Jin, T. Heiler, S. Walheim und Th. Schimmel. *Polymer blend lithography: A versatile method to fabricate nanopatterned self-assembled monolayers.* Beilstein journal of nanotechnology, 3 (Nr. 1):620–628, 2012.
- [70] B. Rudolph. *Nanolithographie von biomimetischen Oberflächen.* Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [71] I. Medebach. *Überströmungsverhalten von lufthaltenden Oberflächen unter Wasser und deren diffusive Selbsterneuerung durch eine Membran.* Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [72] M. Karlsson, P. Forsberg und F. Nikolajeff. *From hydrophilic to superhydrophobic: fabrication of micrometer-sized nail-head-shaped pillars in diamond.* Langmuir, 26 (Nr. 2):889–893, 2009.

- [73] M. Amabili, A. Giacomello, S. Meloni und C. M. Casciola. *Unraveling the *Salvinia* paradox: design principles for submerged superhydrophobicity.* Advanced Materials Interfaces, 2 (Nr. 14), 2015.
- [74] AIRCOAT Projekt. Internetauftritt. <https://aircoat.eu/>, Stand: 12.04.2019.
- [75] G. Zhuang und J. P. Kutter. *Anti-stiction coating of PDMS moulds for rapid microchannel fabrication by double replica moulding.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 21 (Nr. 10):105020, 2011.
- [76] L. Speichermann. *Ausstehend.* Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Begonnen 2018.
- [77] R. Droll. *Ausstehend.* Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Begonnen 2018.
- [78] M. Hecke und W. K. Schomburg. *Review on micro molding of thermoplastic polymers.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 14 (Nr. 3):R1, 2003.
- [79] H. Zhang und A. Cloud. The permeability characteristics of silicone rubber. In *Proceedings of 2006 SAMPE Fall Technical Conference*, pages 72–75, 2006.
- [80] S. J. Metz, W. J. C. Van de Ven, J. Potreck, M. H. V. Mulder und M. Wessling. *Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes.* Journal of Membrane Science, 251 (Nr. 1-2):29–41, 2005.
- [81] Troll Factory Rainer Habekost e.K. Produktinformationen "TFC Troll Factory Silikon Kautschuk Typ 3 HB Zinnguss hitzebeständig RTV 1zu1". <https://trollfactory.de/produkte/silikon-kautschuk/>, Stand: 12.04.2019.
- [82] Composite Materials Ltd. Alupor™Technology. <https://alupor.com/technology>, 12.04.2019.
- [83] E. L. Furman, A. B. Finkelstein und M. L. Cherny. *The anisotropy of replicated aluminum foams.* Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 2014.
- [84] Troll Factory Rainer Habekost e.K. Produktinformationen "TFC Silikon Kautschuk Typ 1 Abformsilikon weich 1:1 nv Troll Factory 1zu1 RTV". <https://trollfactory.de/produkte/silikon-kautschuk/>, Stand: 12.04.2019.
- [85] Climate Data Center des Deutschen Wetterdienstes. Stündliche druckdaten der wetterstation 04177 rheinstetten. ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/observations_germany/climate/hourly/pressure/recent/stundenwerte_P0_04177_akt.zip, Stand: 18.03.2019.
- [86] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt und D. Vollmer. *Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating.* Science, 335 (Nr. 6064):67–70, 2012.
- [87] J. Drelich, J. S. Laskowski, M. Pawlik und S. Veeramasuneni. *Preparation of a coal surface for contact angle measurements.* Journal of adhesion science and technology, 11 (Nr. 11):1399–1431, 1997.
- [88] F. Taherian, V. Marcon, N. F. A. van der Vegt und F. Leroy. *What is the contact angle of water on graphene?* Langmuir, 29 (Nr. 5):1457–1465, 2013.
- [89] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang und D. Zhu. *Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial.* Advanced materials, 14 (Nr. 24):1857–1860, 2002.
- [90] K. Seo, M. Kim und D. H. Kim. *Candle-based process for creating a stable superhydrophobic surface.* Carbon, 68:583–596, 2014.
- [91] M. Paven, P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, H. Sachdev, D. Vollmer und H. Butt. *Optimization of superamphiphobic layers based on candle soot.* Pure and Applied Chemistry, 86 (Nr. 2):87–96, 2014.
- [92] F. Weis. *Erzeugung und Untersuchung unter Wasser lufthaltender Oberflächen.* Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.

- [93] B. Böhnlein. *Nukleation, Aufbau und Stabilität von Luftsichten an künstlichen, Luft haltenden Oberflächen*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.
- [94] C. Gerthsen. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 24., überarb. Aufl., 2010.
- [95] J. Draper, I. Luzinov, S. Minko, I. Tokarev und M. Stamm. *Mixed polymer brushes by sequential polymer addition: Anchoring layer effect*. Langmuir, 20 (Nr. 10):4064–4075, 2004.
- [96] M. Mail, M. Moosmann, P. Häger und W. Barthlott. *Air retaining grids - A novel technology to maintain stable air layers under water for drag reduction*. Philos Trans A Math Phys Eng Sci.
- [97] S. M. Lee, D. J. Oh, I. D. Jung, P. G. Jung, K. H. Chung, W. I. Jang und J. S. Ko. *Evaluation of the waterproof ability of a hydrophobic nickel micromesh with array-type microholes*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 19 (Nr. 12):125024, 2009.
- [98] A. Kilmametov, R. Gröger, H. Hahn, Th. Schimmel und S. Walheim. *Bulk density measurements of small solid objects using laser confocal microscopy*. Advanced Materials Technologies, 2 (Nr. 1):1600115, 2017.
- [99] P. Forsberg, F. Nikolajeff und M. Karlsson. *Cassie–Wenzel and Wenzel–Cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure*. Soft Matter, 7 (Nr. 1):104–109, 2011.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Oberflächenspannung	3
2.2	Grenzflächenspannungen und Kontaktwinkel	4
2.3	Hydrophile und hydrophobe Kontaktwinkel	5
2.4	Benetzung nach Wenzel und Cassie-Baxter	5
2.5	Druckgleichgewicht Luftsicht	6
2.6	Kontaktwinkel und Grenzflächenkrümmung	7
2.7	Definition der äquivalenten Radien einer Säulenstruktur	8
2.8	Stabile Tiefen von Säulenstrukturen	10
2.9	Reibungsreduktion durch eine Luftsicht	11
2.10	Luftstabilität nach wiederholtem Ein- und Austauchen	12
3.1	Schema des Herstellungsprozesses	14
3.2	Übersicht über Beispielstrukturen	15
3.3	Schematische Darstellung der Laserlithographie	18
3.4	Abformung der Masterstruktur mit Silikon	20
3.5	Silikonrückstände bei Negativherstellung	21
3.6	Entlüftung bei der Replikation mit Epoxidharz	23
3.7	Reinigung der Negativform	24
3.8	Replikation durch Silikon	25
3.9	Schema der Füllvorgänge - gasdicht vs. permeabel	28
3.10	Einfluss von Luftvolumina auf die thermoplastische Abformung	29
3.11	Einfluss des Säulenabstands auf die Replikation	30
3.12	Schema der Unterdruckzelle für die thermoplastische Replikation	31
3.13	Einfluss von Unterdruck auf die Replikation	31
3.14	Replikation von Überhängen	33
3.15	Detailaufnahmen der Replikate einer überhängenden Struktur	34
3.16	Thermoreplikation im Submikrometerbereich	36
3.17	Vergleich der Topographie von Master und Replikat	37
4.1	Übersicht über Proben L1	40
4.2	Vergleich der realisierten Probenstrukturen	41
4.3	Realisierte lufthaltende Proben aus Epoxidharz	42
4.4	Abweichung der Säulengeometrien	44
4.5	Kontaktwinkel und Grenzflächenkrümmung bei schrägen Wänden	45
4.6	Konizität der Säulen	46
4.7	Geometrieveränderung durch Strahlaufweitung	46
4.8	Unterbrochene Wandformen zur Spannungsreduktion	47
5.1	Langzeitbeobachtung der Lufthaltung	51
5.2	Auswertung der Langzeitlufthaltung	52
6.1	Stereolithographie	54
6.2	Design der Wabenproben für die Eintauchexperimente	55
6.3	Beschädigung der Fußbeschichtung durch Wassertropfen	56

6.4	REM-Aufnahmen der Rußbeschichtung	56
6.5	Luftstabilität nach wiederholtem Ein- und Austauchen	58
6.6	Reduktion der Rußbeschichtung	60
6.7	REM-Aufnahmen der reduzierten Rußbeschichtung	60
6.8	Benetzung bei Proben mit vollständiger, sowie reduzierter Rußbeschichtung	61
7.1	Schema Kavitäten und Säulenstrukturen	64
7.2	Näherung einer Kavität durch Kugelsegmente	65
7.3	Druckgleichgewicht bei Unterdruck	66
7.4	Näherung von $p_{\text{hyd}} = 0$	67
7.5	Grenzflächenverlauf einzelner Kavitäten verschiedener Größenordnungen . .	69
7.6	Einfluss des Kavitätenvolumens V_0 auf $r(p)$	71
7.7	Einfluss des Laplacedrucks bei Kavitäten verschiedener Größenordnungen .	73
7.8	Stabilität kommunizierender Blasenordnungen	74
7.9	Volumenverlauf von Kavitätenverbünden	77
7.10	Druckabhängiger Grenzflächenverlauf kommunizierender Kavitäten	79
7.11	Unterteilung der Höhenverlaufs $h(p)$ in Bereiche	80
7.12	Heterogene Beschichtung	81
7.13	stereolithographische Kavitätenstrukturen	82
7.14	Aufbau der Druckmessungen	84
7.15	Übergang und Abschnappen der stereolithographisch hergestellten Kavitäten	85
7.16	Aufbau der gefrästen Proben	87
7.17	Hochgeschwindigkeitsaufnahme der Blasenbildung	90
7.18	Übergang und Abschnappen an gefrästen Proben	91
7.19	Korrelation zwischen gemessenen Höhen und äquivalenten Kugelsegmenten	93
7.20	Einfluss von unzureichender Beschichtung auf die Blasenkontur	94
7.21	Detaillierte Auswertung der druckabhängigen Blasenhöhe	96
8.1	Modellbetrachtung der Volumenvergrößerung bei Säulenstrukturen	100
8.2	Näherung von Gitterflächen als Kreise	101
8.3	Einfluss der Umrandung auf das Probenvolumen	103
8.4	Näherung der Säulenanzahl auf dem Blasenrand	105
8.5	Winkelbeziehungen bei expandierender Grenzfläche	106
8.6	Grenzflächenverlauf von kompartimentierten Säulenstrukturen bei Unterdruck	108
8.7	Theoretisches Blasenwachstum der Säulenstrukturen T1 und T2 (absolut) .	111
8.8	Theoretisches Blasenwachstum der Säulenstrukturen T1 und T2 (relativ) .	112
8.9	Layout der Teststrukturen für Kompartimentuntersuchungen	114
8.10	Extrahieren der Blasenkontur aus Mikroskopaufnahmen	115
8.11	Initiale Blasengröße: Vergleich Experiment und Modell	117
8.12	Experimentelle und theoretische berechnete Drücke bei Blasenbildung .	119
8.13	Verbindung zweier Kompartimente durch Blase	120
8.14	Koexistenz zweier „großer“ Blasen bei Säulenstrukturen	120
8.15	Sonderfall der Kompartimentecken	121
8.16	Theoretischer Druck bei Kontaktverlust aller Säulen	123
8.17	Druckrampe $p_0 - p_0 - 900 \text{ mbar} - p_0$	125
8.18	Übersichtsaufnahme des Grenzflächenverlaufs für T1	126
8.19	Übersichtsaufnahme des Grenzflächenverlaufs für T2	127
8.20	Detaillierter Blasenverlauf für $n = \{20, 50\}$	129
8.21	Progressive Unterdruckrampe an Struktur T1 (a)	132
9.1	Blasenbildung vs. Regeneration der Luftsicht	136
9.2	Silikonstrukturen mit verschiedenen Säulenformen	140
9.3	Überdruckverhalten verschiedener Säulenformen	141

9.4	Schema des Einflusses der Säulenform	143
9.5	Überdruckverhalten verschiedener Säulenformen bei kurzen Druckstößen . .	145
9.6	Einfluss der Kontaktwinkelhysterese	147

Tabellenverzeichnis

4.1	Abweichung zwischen Design und lithographischer Struktur	43
4.2	Abweichung zwischen lithographischer Struktur und Replikat	43
7.1	Schwingungsfrequenzen der Luft-Wasser-Grenzflächen	89
8.1	Einfluss des Anfangsdrucks p_0 auf den theoretischen Grenzflächenverlauf . .	118