

# **Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen aus nanoskaligen Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Ingenieurwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität der Saarlandes**

**von**

**Johannes Zeiner**

**Saarbrücken**

**2007**

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2007

Dekan der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III: Prof. Dr. Uli Müller

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Clasen, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

3. Berichterstatter: Prof. Dr. Eberhard Müller, TU Bergakademie Freiberg

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Horst Vehoff, Universität des Saarlandes

## Abstract

The aim of this work was the fabrication of microstructures by electrophoretic deposition (EPD). Homogeneous porosity as well as high green density are achieved so that this method was established some years ago to fabricate high-strength dental ceramics. Additionally, particle velocity in an electric field is independent from particle size so that powder mixtures can be shaped easily. In order to improve this process and extend it to other applications, the investigation of the deposition of microstructures as well as their limits becomes necessary. The present work deals with three different ways of microstructuring. The first two ones are based on structuring membranes either by casting or by laser ablation. The third one modifies EPD so that a rapid prototyping method is realized. First of all, FEM simulations were performed in order to develop an electrode geometry for applying electric fields locally. The second step was the fabrication of prototype structures that finally confirmed the theoretical predictions. In all cases, optimized suspensions based on nanoscaled OX50 and A380 silica powder were used.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Mikrostrukturen über elektrophoretische Abscheidung (EPD) untersucht. Die Attraktivität dieses Verfahrens liegt in der Homogenität der Grünlinge sowie in deren hoher Gründichte begründet. Darüber hinaus ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld unabhängig von deren Größe, so dass Pulvermischungen verarbeitet werden können. Daher wird beispielsweise keramischer Zahnersatz mit dieser Methode hergestellt. Der nächste Schritt der Weiterentwicklung ist daher die Mikrostrukturierung und die Auslotung der Herstellungsgrenzen. In dieser Arbeit wurden 3 Wege zur Herstellung von Mikrostrukturen untersucht. Die ersten beiden basieren auf der Fabrikation beliebig strukturierter Membranen, die entweder in eine Form gegossen wurden oder aber mithilfe eines CO<sub>2</sub>-Lasers strukturiert wurden. Zusätzlich wurde als 3. Weg die EPD zum Rapid-Prototyping Verfahren weiterentwickelt. Dazu wurde mit Hilfe von Simulationen der elektrischen Feldverteilung eine Elektrodenanordnung entwickelt, die das Aufbringen lokaler Felder ermöglicht. Die Ergebnisse der Simulationen mit dem stark vereinfachten Modell konnten in Experimenten bestätigt werden.

## Danksagung

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Professor Rolf Clasen für die Bereitstellung des interessanten Themas aussprechen. Auch die zahlreichen und interessanten Diskussionen waren sehr hilfreich und haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Eberhard Müller ebenso für die Übernahme des Drittgutachtens.

Herrn Dr.-Ing. Guido Falk möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfestellung bei der Vorbereitung der Vorlesung 'Anorganische Schichten' bedanken.

Meinem langjährigen Studienfreund und Zimmerkollegen, Herrn Dipl.-Ing. Dirk Jung, danke ich für die hilfreichen Diskussionen und die gemeinsame Konferenz in Barga (Italien) im Jahre 2005.

Herrn Dipl.-Ing. Christoph Rivinius, Frau cand.ing. Michaela Müller, Herrn Dipl.-Ing. Michael Ewen (Howie), Herrn Dr.-Ing. Matthias Wolff (Matze) und Herrn Dr.-Ing. Christian Oetzel (Oetzi) sei gedankt für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit und die gemeinsame schöne Zeit am LPT. Ebenso spreche ich Frau Sandra Baumann, M.A., meinen Dank für das Korrekturlesen aus.

Herrn Dr.-Ing. Jan Tabellion danke ich für die Einführung in die elektroforetische Abscheidung zu Beginn meiner wissenschaftlichen Mitarbeit und die Hilfestellungen während der Entstehung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. Markus Bambach bin ich an dieser Stelle für die Einführung in die Software ABAQUS und die Möglichkeit der Nutzung 'seiner' Rechner zu Dank verpflichtet. Unserem Industriepartner BEGO Bremer Goldschlägerei - namentlich Herrn Dr.-Ing. Stephan Dierkes und Herrn Dipl.-Ing. Jan Eilers - danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die Möglichkeit der Nutzung des 3D-Scanners, der bei der Auswertung der Höhenprofile sehr hilfreich war.

Last but not least möchte ich noch den HiWis/Studienarbeitern/Diplomanden danken, die diese Arbeit mit ihren experimentellen Arbeiten unterstützt haben. Dies sind Dipl.-Ing. Thomas Assion, cand.ing. Daniel Kupka, cand.ing. Alexander Nold und cand.ing. Christian Weber. Ebenso allen anderen, nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen, die für ein gutes Arbeitsklima gesorgt haben.

Meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin danke ich für die Unterstützung während Studium und Promotion.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>3</b>
2.1	Die elektrophoretische Abscheidung . . . . .	3
2.1.1	Stabilität kolloidaler Suspensionen . . . . .	4
2.1.2	Abscheidung aus wässrigen Suspensionen - Membran Methode	6
2.1.3	Anwendungen der elektrophoretischen Abscheidung . . . . .	8
2.1.4	Vorteile der EPD gegenüber anderen Formgebungsverfahren . .	10
2.2	Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen . . . . .	13
2.3	Rapid-Prototyping Verfahren . . . . .	16
2.3.1	Ink-Jet Printing . . . . .	16
2.3.2	3-D Printing . . . . .	18
2.3.3	Selektives Laser Sintern/Schmelzen (SLS/M) . . . . .	20
2.3.4	Stereolithografie (SL) . . . . .	21
2.3.5	Laminated Object Manufacturing (LOM) . . . . .	23
2.3.6	Fused Deposition Modeling (FDM) . . . . .	24
2.3.7	CAD/CAM-unterstütztes Fräsen . . . . .	25
2.4	Lasertechnologie . . . . .	26
2.4.1	Anwendungen . . . . .	27
2.5	Photonische Kristalle als Sonderfall einer Mikrostruktur . . . . .	28
2.5.1	Begriffserklärung und Theorie . . . . .	28
2.5.2	Herstellungsverfahren . . . . .	30
2.5.3	Anwendungen . . . . .	32
2.6	Die Finite-Elemente-Methode . . . . .	32
2.6.1	Anwendung in der Ingenieurwissenschaft . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>35</b>
3.1	Materialien . . . . .	35
3.2	Herstellung der Suspensionen . . . . .	35
3.2.1	Mechanisches Dispergieren . . . . .	35
3.2.2	Ultraschall dispergierung . . . . .	36

3.3	Charakterisierung der Suspensionen . . . . .	36
3.3.1	Viskosität . . . . .	36
3.3.2	Partikelgrößenverteilung . . . . .	37
3.3.3	Stabilitätsbestimmung mittels ATR-Spektroskopie . . . . .	37
3.3.4	Aufbau der Zelle für die EPD . . . . .	38
3.3.5	Trocknung der Grünlinge . . . . .	38
3.3.6	Sinterung im Zonensinterofen . . . . .	39
3.4	Charakterisierung der Grünkörper . . . . .	39
3.4.1	Bestimmung der relativen Dichte . . . . .	39
3.4.2	Bestimmung der Porengrößenverteilung . . . . .	39
3.4.3	Ultraschalllaufzeitmessungen . . . . .	40
3.5	Membranherstellung . . . . .	41
3.5.1	Interpartikuläre Vernetzung von PMMA . . . . .	41
3.5.2	Lösemittelaustausch bei PES . . . . .	41
3.5.3	Laserstrukturierung von Gipsmembranen . . . . .	41
3.5.4	Strukturuntersuchung . . . . .	42
3.6	Strukturierung mittels EPD als Rapid-Prototyping Verfahren . . . . .	42
3.6.1	CAM-Ansatz zur Herstellung zweidimensionaler Strukturen . . . . .	42
3.6.2	Array-Ansatz zum Rapid Prototyping mittels EPD . . . . .	43
3.7	Simulationen . . . . .	44
3.7.1	Simulation der Verteilung des elektrischen Feldes . . . . .	44
3.7.2	Stabilitätsanalyse mittels FEM . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>45</b>
4.1	Charakterisierung der Pulver . . . . .	45
4.2	Suspensionscharakterisierung . . . . .	48
4.2.1	Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50 Suspensionen . . . . .	48
4.2.1.1	Einfluss auf die Viskosität . . . . .	48
4.2.1.2	Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung . . . . .	49
4.2.2	Charakterisierung von Suspensionen aus OX50-A380 Pulvermischungen . . . . .	51
4.2.2.1	Einfluss auf die Viskosität . . . . .	51
4.2.2.2	Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung . . . . .	53
4.2.2.3	Einfluss der Dispergierung auf die ATR-Stabilität . . . . .	55
4.3	Charakterisierung der Grünkörper . . . . .	56
4.3.1	Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50 Grünkörpern . . . . .	56

4.3.1.1	Einfluss auf die Abscheiderate . . . . .	56
4.3.1.2	Einfluss auf die Gründichte . . . . .	57
4.3.1.3	Einfluss auf die Porengrößenverteilung . . . . .	58
4.3.2	Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50-A380 Grünkörpern . . . . .	59
4.3.2.1	Einfluss auf die Abscheiderate . . . . .	59
4.3.2.2	Einfluss auf die Gründichte . . . . .	60
4.3.2.3	Einfluss auf die Porengrößenverteilung . . . . .	61
4.3.3	Bestimmung der elastischen Konstanten durch Ultraschalllauf- zeitmessungen . . . . .	62
4.4	Sintereigenschaften der OX50 und OX50/A380 Grünlinge . . . . .	65
4.5	Simulation der E-Felder bei der Membran-EPD und der direkten Ab- scheidung . . . . .	69
4.6	Herstellung von Mikrostrukturen über Membran-EPD . . . . .	75
4.6.1	Polyethersulfonmembranen und deren Strukturierung . . . . .	75
4.6.2	Gipsmembranen und deren Laserstrukturierung . . . . .	76
4.6.2.1	Einfluss der Verfahrensparameter auf die Struktur . . . . .	78
4.6.3	Charakterisierung der Mikrostrukturen . . . . .	84
4.6.4	Untersuchung der grünen und gesinterten Strukturen . . . . .	85
4.6.5	Stabilitätsabschätzung für einen Photonischen Kristall . . . . .	88
4.7	Strukturierung mittels Rapid Prototyping . . . . .	92
4.7.1	Simulation des E-Feldes und Potentials mittels FEM . . . . .	92
4.7.2	Struktur der punktförmigen Abscheidung . . . . .	96
4.7.3	Struktur mittels CAM hergestellter Geometrien . . . . .	99
4.7.4	Herstellung von Strukturen nach dem Array-Ansatz . . . . .	103
4.7.4.1	Simulation der Wechselwirkung der Elektroden in ei- nem Array . . . . .	104
4.7.4.2	Herstellung punktförmiger Abscheidungen . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>121</b>
5.1	Pulvereigenschaften . . . . .	122
5.2	Suspensionseigenschaften . . . . .	122
5.3	Grünkörpereigenschaften . . . . .	123
5.4	Sintereigenschaften . . . . .	125
5.5	Vergleich Membran-EPD und direkte Abscheidung: Simulation . . . . .	126
5.6	Herstellung von Mikrostrukturen mittels Membran-EPD . . . . .	126
5.6.1	Modellstruktur: 1-Euro Münzen . . . . .	127
5.6.2	Laserstrukturierung der Gipsmembranen und Abscheidungen . . . . .	127

5.7	Stabilitätsabschätzung des Photonischen Kristalls . . . . .	129
5.8	Rapid-Prototyping mittels EPD . . . . .	129
5.8.1	Simulationsergebnisse . . . . .	129
5.8.1.1	Abgeschirmte Elektroden . . . . .	129
5.8.1.2	Elektrodenarray . . . . .	130
5.8.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	131
5.8.2.1	CAM-Ansatz . . . . .	132
5.8.2.2	Arrayansatz . . . . .	132
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>134</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung

Mikrostrukturen haben in den letzten Jahren in der Mikrosystemtechnik eine immer größere Bedeutung gewonnen. So wurden Mikroaktuatoren zur Messung eines Gasstroms oder sehr kleine Wärmetauscher bzw. Mikromotoren für immer neue Anwendungen vorgestellt. Insbesondere in der Medizintechnik wird intensiv Forschung betrieben, um immer verträglichere Produkte in den menschlichen Körper einzubringen bzw. künstlich hergestellte 'Ersatzteile' zu entwickeln, die die Funktion des entfernten Gewebes übernehmen können. Dabei ist die optimale Wahl zwischen Werkstoff und Verfahren der entscheidende Schritt, um eine bestmögliche Verträglichkeit und Festigkeit zu erreichen. Sehr feine Strukturen sind ausserdem für optische Anwendungen interessant. So werden Photonische Kristalle als die Metamaterialien der Zukunft gesehen, die die Datenübertragung in einem Rechner mit Lichtgeschwindigkeit erlauben. Dies würde die Rechengeschwindigkeit im Vergleich zur heutigen Leistung vervielfachen. Da bei dieser Art von Kristallen die Gitterkonstante beliebig hochskaliert werden kann, ist man nicht mehr nur auf den sichtbaren oder nahen Infrarotbereich angewiesen, sondern kann auch Anwendungen für elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von einigen Millimetern bedienen.

Im Bereich der Formgebung sind daher Verfahren notwendig, die zum einen eine hohe Homogenität des Bauteils erlauben und zum anderen einfach in der Handhabung sind. Dazu ist im Speziellen die Skalierung auf den industriellen Maßstab ein wichtiger Faktor. In den letzten Jahren haben Rapid Prototyping Verfahren vermehrt an Bedeutung gewonnen, da durch die werkzeuglose Herstellung beliebiger, individueller Geometrien sowohl Material- als auch Entwicklungskosten eingespart werden können. Dies gilt insbesondere für die Additivverfahren wie das selektive Lasersintern oder die Stereolithografie. Zwar wurden auch Subtraktivverfahren - allen voran das CAD/CAM-unterstützte Fräsen dentaler Hilfsteile - am Markt etabliert, jedoch besitzen diese den großen Nachteil, dass hier sehr viel Material abgetragen werden muss, um die Endform zu erzielen. Bei der Bearbeitung von Vollkeramiken ist auch der hohe Verschleiß der Werkzeuge ein Punkt, dem bei der Betrachtung der Betriebskosten eine große Bedeutung zugeordnet werden muss. Darüberhinaus kann es während der Bearbeitung auch zu Materialbruch bzw. bei Keramiken wie  $ZrO_2$  zu Phasenumwandlungen kommen.

Bei den Additivverfahren wird dabei die pulvertechnologische Route besprochen, da sowohl für die Massen, mit denen Spritzgießen betrieben wird, als auch für die Stereolithografie vom Pulver ausgegangen wird. Je nach Verfahren werden bestimmte Zusätze wie Binder dazugegeben, um das Materialsystem bestmöglich auf die Methode anzupassen. Daher ergeben sich teilweise Grün- bzw. Braunkörper, die durch ihren hohen Anteil an Organik nur eine sehr geringe Dichte vor der Sinterung aufweisen. Dies führt u.a. zu einem hohen Schrumpf, der eine endkonturnahe Herstellung unmöglich macht. So treten beim Spritzgießen aufgrund der Verfahrensführung auch Ränder auf, die nachbearbeitet werden müssen und Inhomogenitäten darstellen, die zu anisotropem Werkstoffverhalten führen.

Aus diesem Grund wird die Weiterentwicklung eines Verfahrens, welches die besagten Nachteile umgeht, interessant. Da sich die elektrophoretische Abscheidung (EPD) in der jüngsten Vergangenheit als die Methode der Wahl zur Herstellung komplexer, homogener und fester keramischer und gläserner Bauteile bewährt hat, ist es ein wichtiger Schritt, dieses Verfahren zur schnellen und einfachen Herstellung von Mikrostrukturen weiter zu entwickeln und einzusetzen. Insbesondere die Abscheidung aus wässrigen Suspensionen hat neben der guten Verfügbarkeit des Dispergiermediums Wasser und dessen hoher Dielektrizitätskonstanten den Vorteil kurzer Prozesszeiten.

## 2 Stand der Technik

In dieser Arbeit wurden Möglichkeiten der Strukturierung und Mikrostrukturierung mittels elektrophoretischer Abscheidung (EPD) untersucht. Ausserdem wurde diese Methode abgewandelt, so dass sie als Rapid Prototyping (RP) Verfahren eingesetzt werden konnte. Unterstützt wurde diese Entwicklung durch Computersimulationen der elektrischen Feldverteilung mittels der Methode der Finiten Elemente (FEM). Dazu werden in diesem Kapitel die Grundlagen der elektrophoretischen Abscheidung in verkürzter, aber dennoch verständlicher Form dargestellt, da diese in [1, 2] bereits ausführlich erläutert wurden. Schwerpunkt dieses Kapitels wird auf bekannten und gängigen Rapid Prototyping (RP) Verfahren, ihren Anwendungen und der Strukturierung mittels Lasertechnik liegen. Des Weiteren werden Photonische Kristalle als Sonderfall einer Mikrostruktur vorgestellt, da in dieser Arbeit theoretisch gezeigt werden wird, dass diese vom Standpunkt der Stabilität der Grünlinge aus betrachtet, hergestellt werden können. Die dazu notwendigen Grundlagen der numerischen Lösung von Differenzialgleichungen mittels FEM werden ebenfalls erläutert, weil diese auch zur Lösung der Grundgleichung des elektrischen Feldes notwendig sind.

### 2.1 Die elektrophoretische Abscheidung

Elektrophoretische Abscheidung ist ein Formgebungsverfahren, bei dem aus einer kolloidalen Suspension heraus ein Formkörper gebildet wird. Anorganische Partikel tragen bei der Dispergierung in Wasser eine Oberflächenladung. Aus diesem Grund bewegen sie sich im elektrischen Feld in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode und bilden dort einen Formkörper. Generell wird die Abscheidung aus organischen und aus wässrigen Suspensionen unterschieden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde aus wässrigen Medien gearbeitet. Aus diesem Grund wird die Abscheidung aus organischen Medien lediglich kurz vorgestellt. Darüber hinaus werden die Grundlagen zum Verständnis der EPD erläutert. Da es sich um ein nasschemisches Verfahren handelt, werden zuerst die Wechselwirkungen der Partikel in der Suspension vorgestellt, so dass notwendige Voraussetzungen zum Erhalt stabiler Dispersionen geklärt sind. Ein allgemeiner Überblick bzw. eine Zusammenfassung der kolloidalen Prozesstechnik wird in [3] gegeben.

## 2.1.1 Stabilität kolloidaler Suspensionen

Vereinfacht ausgedrückt bedeutet stabil, dass die abstoßenden Kräfte zwischen zwei Partikeln größer sind als die anziehenden. Ist der Sachverhalt genau umgekehrt, so lagern sich die einzelnen Partikel zu Agglomeraten zusammen, woraus ein Ordnungszustand entsteht, der normalerweise keine optimale Packungsdichte zulässt. Prinzipiell werden drei Arten der Stabilisierung unterschieden. Zunächst die elektrostatische, bei der auf die Oberfläche des Partikels Ladungen angelagert werden. Dabei führen elektrostatische Kräfte, d.h. die Abstoßung gleichnamiger Ladungen, zu der gewünschten Stabilisierung. Bei der sterischen Stabilisierung werden langkettige Polymere auf der Oberfläche der Teilchen angelagert, so dass sich die Oberflächen nicht näherkommen können. Die dritte Stabilisierungsart ist die elektrosterische, die eine Kombination der beiden zuvor vorgestellten Methoden darstellt. Je nach verwendetem Material bzw. der späteren Anwendung ist die elektrostatische Stabilisierung den beiden anderen Verfahren zu bevorzugen, da durch die Verwendung der langkettigen Polymere Verunreinigungen bei der Sinterung auftreten, die beispielsweise bei einem Kieselglas zur Kristallisation führen können. Da in dieser Arbeit mit reinen  $\text{SiO}_2$ -Pulvern gearbeitet wurde, wird das Augenmerk auf die elektrostatische Stabilisierung gelegt.

Werden anorganische Partikel in Wasser gegeben, so bildet sich im allgemeinen eine Oberflächenladung aus, die auf die Dissoziation von Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Dadurch ergibt sich ein negatives Oberflächenpotenzial. Da das System als solches ladungsneutral sein muss, müssen sich Gegenionen an die Oberfläche anlagern. Diese bilden eine starre Schicht. Dieses verhältnismäßig einfache Modell stammt von Helmholtz [4] und wurde von Gouy und Chapman erweitert. Sie nahmen an, dass die Ionen keine starre Schicht bilden, sondern in einer diffusen Schicht angeordnet sind, wodurch der thermisch aktivierten Bewegung der Ionen Rechnung getragen wird [5]. Dazu nimmt die Zahl der Kationen zur Suspension hin ab, die Zahl der Anionen hingegen nimmt zur Oberfläche des Partikels hin ab. Gerade geschilderter Fall besitzt Gültigkeit, wenn das Oberflächenpotenzial negativ ist. Ist es positiv, so ist es umgekehrt. Aus diesem Sachverhalt folgt, dass die Doppelschicht sowohl aus Kat- als auch aus Anionen aufgebaut ist. Der Wert des zugehörigen Potenzials nimmt von der Oberfläche her in die Suspension hinein exponentiell ab und kann durch die Poisson-Boltzmann-Verteilung beschrieben werden. Ein Maß für die Dicke der Doppelschicht ist die Debey'sche Abklinglänge  $1/\kappa$ . Für Elektrolyte, welche monovalent sind, ergibt sich in Kombination mit der molaren Konzentration des Elektrolyten  $c_0$  für die Dicke der Doppelschicht:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{0,304}{\sqrt{c_0}} \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 werden zwei Dinge deutlich: Erstens nimmt die Dicke der diffusen Schicht mit abnehmender Konzentration zu. Zweitens ist sie weder vom Oberflächenpotenzial noch von der Oberflächenladung abhängig.

Die DLVO-Theorie, welche nach Derjaguin und Landau [6] und Verwey und Overbeek [7] benannt ist, kombiniert analytische Lösungen für die repulsiven Wechselwirkungen der Modelle von Stern bzw. Gouy und Chapman mit den attraktiven Van-Der-Waals-Kräften zwischen den Partikeln. Allerdings ist die Anwendung analytischer Lösungen nur für sehr begrenzte Fälle möglich. Für höhere Oberflächenpotenziale und  $ka \ll 1$  existiert keine geschlossene Lösung, so dass numerische Ansätze gewählt werden müssen [8]. Die gleiche Arbeit liefert auch einen sehr guten Überblick bzgl. der Näherungen bei Mikro- und Nanopartikeln und erläutert die Unterschiede bei der Wahl der Randbedingungen zur Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung. Derjaguin und Landau haben in ihren Arbeiten außerdem einen Wert von 40 mV für das Zeta-Potenzial angegeben, der mindestens gewährleistet sein muss, wenn die Suspension stabil sein soll.

Für die elektrophoretische Abscheidung wird die DLVO-Theorie zudem angewandt, um die Abscheidung, d.h. die Bildung des Formkörpers, zu erklären [9]. In diesem Zusammenhang wird auf eine Änderung des pH in der Nähe der Abscheideelektrode verwiesen. Dies führt zu einer Abnahme des Zeta-Potenzials, so dass die Teilchen lokal koagulieren. Per definitionem ist das Zeta-Potenzial die Potentialdifferenz zwischen Scherebene und umgebendem Medium. Neben diesen beiden Aussagen werden außerdem die numerische Lösung mit der Näherungslösung der Poisson-Boltzmann Gleichung verglichen und Grenzen der Anwendung herausgearbeitet. In dieser Arbeit gilt eine Suspension als stabil, solange der Betrag des Zeta-Potenzials  $> 60$  mV ist [10]. Da dies ein anderthalbmal größerer Wert ist als der zuvor genannte, sollten die 40 mV als absolut unterste Schranke betrachtet werden, wobei Werte zwischen 50 mV und 70 mV für eine Abscheidung mit einer längeren Dauer oder eine Lagerung ideal sind. In [11] wird auf die Teilchenladung verwiesen, welche in nichtwässrigen Medien vorliegt. Dabei wird je ein Messaufbau zur optischen Messung und einer zur elektrischen Messung der Partikelladung über die Bewegung im elektrischen Feld vorgeschlagen. Außerdem wird in dieser Arbeit auf die Notwendigkeit der Kontrolle des adsorbierten Wassers verwiesen, da sonst mit ein und dem selben System sowohl positive als auch negative Ladungen auf der Oberfläche angelagert werden können. Eine Beschreibung der EPD aus einem organischen Medium in Kombination mit einer Interpretation des Abscheidemechanismus wird in [12] vorgestellt. Dabei wird der Abscheidemechanismus wiederum mit der Ausflockung der Teilchen erklärt, die durch die bei der Elektrolyse entstehenden Ionen hervorgerufen wird. Neben diesen Ergebnissen wird in [13] theoretisch nachgewiesen, dass in unpolaren Lösemitteln sehr kleine Ober-

flächenladungen und  $\zeta$ -Potenziale ausreichend sind um eine stabile Suspension herzustellen. Gleichzeitig wird erläutert, dass am Modellsystem mit Xylol als Dispergiermittel die Verwendung langkettiger Moleküle keinen großen Einfluss auf die Stabilität hat.

## 2.1.2 Abscheidung aus wässrigen Suspensionen - Membran Methode

Bei der EPD ist die Partikelwanderungsgeschwindigkeit in erster Näherung unabhängig von der Partikelgröße, so dass dieses Verfahren zur Formgebung von Nanopulvern oder Pulvermischungen prädestiniert ist. Für die Geschwindigkeit  $v$  der Partikel gilt nach Hamaker [14]:

$$v \approx \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \zeta}{\eta} \cdot E \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum,  $\epsilon_r$  die Permittivität des Dispergiermediums,  $\zeta$  das Zeta-Potenzial,  $\eta$  die Viskosität der Suspension und  $E$  das angelegte elektrische Feld.

Die Qualität eines mittels EPD hergestellten Grünkörpers wird durch die Verwendung von bi- oder trimodalen Pulvermischungen optimiert, da sich kleinere Partikel in die Lücken zwischen größeren Partikeln setzen und somit eine höhere Packungsdichte ermöglichen. Theoretisch beschrieben wurde dieses Konzept in [15, 16] am Beispiel der Packungsdichte von Metallkugeln. Aufgrund der höheren Packungsdichte kann dann beim Sintern im Falle keramischer Grünkörper ein geringerer Schrumpf erreicht werden. Auf diese Art und Weise kann eine endkonturnahe Herstellung erfolgen. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit Metallkugeln können aber nur bedingt auf kolloidale Systeme übertragen werden, da elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht berücksichtigt wurden. Aus diesem Grund muss die Optimierung der Packungsdichte für jedes kolloidale System experimentell bestimmt werden. Als Näherung kann diese Theorie jedoch dienen, wenn die Größenverhältnisse der Kugeln bei bimodaler Verteilung 1:7 betragen [17].

Basierend auf den vorher genannten Arbeiten wurde experimentell gezeigt, dass für dispergierte, bimodal verteilte Mischungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver [18] bzw.  $\text{SiO}_2$  [19] eine höhere Gründichte erreicht werden kann. Auch wenn dies in [18] in erster Linie für Druckguss gezeigt wurde, wurde in [20] selbiges für die EPD aus wässrigen  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen gefunden. Dabei wurden Mischungen aus mikro- und nanoskaligem Pulver verwendet, die bei optimaler Mischung eine Gründichte von etwa 83 % der

theoretischen Dichte (%TD) erlauben. Daraus ergab sich ein linearer Sinterschrumpf von knapp 4 %.

Bei der Abscheidung aus wässrigen Systemen kommt es oberhalb der Zersetzungsspannung des Wassers zur Gasentwicklung an den Elektroden. Bei direkter Bildung der Grünkörper an der Elektrode werden diese entweder zerstört oder aber positive Eigenschaften wie z.B. die hohe Gründichte beeinträchtigt. Insgesamt gibt es 4 Möglichkeiten, um die Rekombination des Wassers zu umgehen bzw. Gasblasenentwicklung und Abscheidung räumlich zu trennen:

1. Verwendung einer Opferanode aus Zink
2. Verwendung eines Elektrolyten
3. Verwendung einer Palladiumelektrode
4. Membran-EPD

Bei der Verwendung einer Opferanode aus Zink wird dieses oxidiert und geht als  $Zn^{2+}$  in Lösung [21]. Dadurch kann ein blasenfreier Grünling hergestellt werden, der jedoch Zinkspuren enthält. Dieses Verfahren eignet sich aus diesem Grund nicht zur Herstellung eines Formkörpers aus hochreinem Kieselglas, kann jedoch für die Formgebung von Keramiken interessant sein. Eine Alternative zur Vermeidung der Blasenbildung ist die Verwendung eines Elektrolyten wie z.B.  $NH_4Br$  oder  $NH_4I$  [22]. Durch die Oxidation von einwertigem zu fünfwertigem Brom oder Iod kann die Blasenentwicklung an der Anode vermieden werden. Aus diesem Grund kann eine Direktabscheidung auf die Anode erfolgen. Nachteilig ist dieses Verfahren jedoch wiederum bei der Herstellung hochreiner Gläser, da es bei der Sinterung zu Verschmutzungen kommen kann, die Kristallisation begünstigen und damit die geforderte Reinheit - z.B. in der Halbleiterindustrie - zunichte machen. Darüber hinaus kann die Zugabe von Ladungsträgern in die Suspension einen negativen Effekt auf die Größe des Zeta-Potentials haben, so dass die Viskosität bei gleichzeitiger Abnahme der Stabilität zunehmen kann. Daraus folgt eine Senkung des Füllgrades zur notwendigen Senkung der Viskosität, was wiederum zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Abscheidung führt [1]. Insbesondere Gründichte und Porengrößenverteilung sind davon betroffen. Bei der Verwendung einer Palladiumelektrode wird der dabei entstehende Wasserstoff in die Elektrode eingelagert [22]. Nachteilig dabei ist jedoch die begrenzte Aufnahmefähigkeit des Elektrodenmaterials und die Tatsache, dass somit nur Schichten hergestellt werden können. Ausserdem muss das Zeta-Potenzial so eingestellt werden, dass sich die Partikel an der Anode abscheiden. Diese Forderung wird nicht von allen Materialsystemen erfüllt. Aus diesem Grund wurde die sogenannte Membran-EPD entwickelt [23]. Dabei wird die Zelle durch eine ionendurchlässige Membran in eine Suspensionskammer und eine

Ausgleichskammer geteilt. Auf diese Art und Weise wird der Formkörper auf der Membran gebildet, so dass die Gasblasenentwicklung und die Abscheidung räumlich getrennt sind. Bei diesem Versuchsaufbau ist die Leitfähigkeit ein wichtiger Verfahrensparameter, der sowohl Abscheiderate als auch Gründichte beeinflusst [24]. An die Membran werden außerdem drei Forderungen gestellt. Zum einen muss sie ionendurchlässig, d.h. porös sein. Dabei ist die Porosität so zu wählen, dass die Oberflächenrauigkeit keinen oder nur einen sehr begrenzten Einfluss auf die Oberflächengüte des Grünling hat. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Mikrostrukturen ein wichtiger Aspekt. Zum anderen muss das Membranmaterial durch Wasser benetzbar sein und darf drittens nicht elektrisch leitfähig sein.

In [25] wurde gezeigt, dass durch diese Abwandlung der EPD auch komplexe Formkörper hergestellt werden können, indem die Form der Membran angepasst wird. Ein gängiges Membranmaterial ist Polymethymethacrylat (PMMA), welches beispielsweise in [26] verwendet wird, um einen hochreinen Kieselglastiegel herzustellen, der einen Durchmesser von 400 mm hat. Dieser wird als Behälter zum Ziehen von Siliziumkristallen aus der Schmelze zur Weiterverarbeitung in der Halbleiterindustrie [1] verwendet. Soll jedoch eine komplexere Form mittels EPD hergestellt werden, so muss die Membran neben einer bestmöglichen Stabilität auch individuell geformt werden. In [27] wird eine solche Membran aus Expansionsgips hergestellt, so dass die endkonturnahe Formgebung eines dentalen Kappchens möglich wird. Dabei ist der Sinterschrumpf so maßgeschneidert, dass die Expansion des Gipses durch den Volumenverlust während der Sinterung ausgeglichen wird.

### 2.1.3 Anwendungen der elektrophoretischen Abscheidung

Die in der Industrie am weitesten verbreitete Anwendung der EPD ist die Elektrotauchlackierung, bei der man sich die inhomogene Feldverteilung zum Erreichen einer homogenen Lackschicht zu Nutze macht. An den Kanten einer Karosserie treten lokal höhere Felder auf, die zu einer dickeren Lackschicht führen, die an diesen Stellen für einen besseren Schutz sorgt [28]. Weitere Möglichkeiten der Beschichtung mittels EPD sind in [29] aufgezeigt, wo eine Schutzschicht aus  $\text{MCrAlY}$  auf ein Stahlsubstrat aufgebracht wurde, um einen Korrosionsschutz bei hohen Temperaturen zu gewährleisten. Auch wurde die Aufbringung einer isolierenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf Wolframheizwendel für Kathodenstrahlröhren in [30] beschrieben. Neben diesen Applikationen wurde die EPD erfolgreich zum Beschichten eines metallischen Schneidwerkzeugs angewendet, auf welches eine Hartmetallschicht aufgebracht wurde [31]. Die abschließende Sinterung erfolgte mittels Mikrowellen, da sich die Temperaturerhöhung und damit die Verdichtung auf diese Art und Weise auf die Schicht beschränkte. Außerdem konnte

durch eine Kombination aus EPD und Sol-Gel-Verfahren, wie sie in [32–34] beschrieben ist, eine maßgeschneiderte Schicht hergestellt werden, deren Dicke zwischen 20 und 50  $\mu\text{m}$  lag und die auf Stahlsubstrate aufgebracht wurden.

Darüberhinaus wurde die EPD erfolgreich zur gerichteten Abscheidung von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT, carbon nano tubes) eingesetzt [35]. Dazu werden die CNTs aus stabilisierten Suspensionen auf ein leitfähiges Substrat abgeschieden und anschließend als Funktion der Abscheideparameter charakterisiert. Als Anwendung für die auf diese Art hergestellten Schichten wird beispielsweise an Wasserstoffspeicher bei Brennstoffzellen gedacht.

Neben diesen Anwendungen wurde die EPD auch im Bereich der Implantatkeramik genutzt. In [36] wurde aus organischen Suspensionen ein funktionell gradierter Hüftgelenkkopf hergestellt, bei dem auf der Oberfläche Eigenspannungen auftreten, die zu einer Erhöhung der Festigkeit beitragen. Mit Hilfe der gleichen Methode ist es auch möglich, beliebige Gradienten herzustellen, wobei auch komplexe Geometrien erzielt werden können, die dann jedoch eine kompliziertere Elektrodenstruktur zur Kontrolle des elektrischen Feldes erfordern [37–39]. Dabei wird die Komponente A abgeschieden und gleichzeitig die Komponente B in Form einer Suspension zugegeben. Dadurch entsteht ein Gemisch aus A und B, welches sich durch permanentes Zugeben von B zugunsten der zweiten Komponente ändert, so dass am Ende der Abscheidung auf der Oberseite nur B zu finden ist. Je nach Geschwindigkeit der Zugabe von B kann der Gradient maßgeschneidert werden.

Die Abscheidung an strukturierten Elektroden ist eine Abwandlung der klassischen EPD als Beschichtungsverfahren. In diesem Fall hat die Elektrode die Negativstruktur des späteren Formkörpers. Auf diese Art und Weise hergestellte Tripelspiegelarrays aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden in [40] vorgestellt. Dazu wird nach der Abscheidung die Paraffinelektrode, welche mit Graphit leitfähig gemacht wurde, ausgeheizt. Problematisch ist dabei die thermische Ausdehnung, welche in einigen Fällen zu einer Zerstörung des Grünlings führt. Außerdem können die Elektroden aufgrund dieser Entformung nur einmal verwendet werden, so dass für jede Abscheidung ein vorangehender Strukturierungsprozess notwendig ist. Eine industrielle Umsetzung nach diesem Verfahren ist jedoch aus Kostengründen schwer zu realisieren.

Die bisher vorgestellten Anwendungen gingen immer von organischen Suspensionen aus. Im Folgenden werden weitere Anwendungen der EPD erläutert, die mit wässrigen Suspensionen arbeiten. Industriell wurde nur das ELEPHANT-Verfahren zur Herstellung von Keramikplatten eingesetzt [21]. Dabei wird mit Opferanoden aus Zink gearbeitet, da an solchen, wie zuvor bereits erklärt, keine Gasblasen entstehen. Eine andere Anwendung der EPD aus wässrigen Suspensionen ist die Herstellung von dickwandigen Glasrohren [41]. Auch hier wird der Vorteil der hohen Abscheiderate genutzt, um

die Prozesszeit zu verkürzen. In [27,42,43] wird die Herstellung dentaler Kappchen zur Verwendung als Zahnersatz beschrieben. Dazu werden  $ZrO_2$  bzw. Pulvermischungen aus  $ZrO_2$  und  $Al_2O_3$  elektrophoretisch nach der Membranmethode abgeschieden. Die Membran besteht dabei aus Expansionsgips, welcher eine Überdimensionierung des Kappchens um etwa 10 % zulässt, so dass der Sinterschrumpf kompensiert werden kann. Darüber hinaus kann durch die Kombination dieser beiden Materialien, welche unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen aufweisen, eine hohe und gleichzeitig homogene Gründichte erreicht werden, die sich im Bereich um 80 %TD bewegt.

Außerdem bietet die EPD auch die Möglichkeit Optokeramiken herzustellen [44, 45]. Diese zeichnen sich durch eine hohe Transmission bei gleichzeitig hohem Brechungsindex aus und finden beispielsweise als Linsen Anwendung, die z.B. in Mikrosystemen verwendet werden oder in Form von transluzentem  $ZrO_2$  als Schmuck genutzt werden [46]. Bei der Herstellung sind neben einer homogenen Porengrößenverteilung auch eine homogen verteilte Gründichte wichtig, da Defekte wie Poren Streuzentren darstellen, die zu einer Abnahme der Transmission führen [47]. Als Materialien kommt neben  $ZrO_2$  auch  $Al_2O_3$  in Frage [48, 49].

In der letzten Zeit hat eine weitere Abwandlung der EPD, die sogenannte reaktive elektrophoretische Abscheidung, neue Möglichkeiten der Dotierung einer Keramik oder eines Glases in einem Einschnittverfahren aufgezeigt [50]. Mit Hilfe dieses Verfahrens war es außerdem möglich, ein Borosilikatglas herzustellen, welches bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C dichtgesintert werden konnte. Auch wurde in derselben Arbeit gezeigt, dass mit dem gleichen Verfahren ein kobaltblau gefärbtes Glas hergestellt werden kann [51]. Eine ähnliche Färbung, die jedoch auf einem anderen Mechanismus beruht, ist in [52] realisiert. Dabei wird die Ausgangssuspension mit Goldchlorid dotiert. Die in der wässrigen Suspension in Lösung gehenden Ionen werden in der elektrischen Doppelschicht adsorbiert und liegen nach der Abscheidung homogen im Grünkörper vor. Bei der Sinterung entstehen Goldkolloide, die sich je nach Gehalt des  $AuCl_3$  in der Suspension zu nanoskaligen Kolloiden mit einer Größe zwischen 20 und 40 nm zusammenlagern und so eine Färbung hervorrufen, die von rubinrot bis violett variiert werden kann.

## 2.1.4 Vorteile der EPD gegenüber anderen Formgebungsverfahren

### Schmelztechnologie:

Allgemein kann gesagt werden, dass die Vorteile der pulvertechnologischen Prozessrouten auf der Reduzierung bzw. der z.T. vollständigen Unterdrückung des Kristallwachstums liegen, da die Sinterung unterhalb der Kristallwachstumstemperatur er-

folgt [53]. Somit ist das Wachstum kinetisch gehemmt [54], was zur Folge hat, dass auch nach der Sinterung bei optimaler Einstellung der Parameter ein nanoskaliges Gefüge vorliegt. Darüber hinaus ist die Sintertemperatur wesentlich niedriger als die Schmelztemperatur, so dass die Energiekosten für die Sinterung geringer sind.

#### Trockenpressen:

Beim Trockenpressen nanoskaliger Pulver können nur einfache Geometrien hergestellt werden, die außerdem aufgrund der geringen Schüttdichte des in [55] verwendeten SiO<sub>2</sub> Pulvers Gründichten von 38 %TD erlaubt. Noch dazu kann durch die lokal unterschiedliche Verteilung des Pressdrucks die Dichte lokal variieren, so dass sich bei der Sinterung inhomogene Schrumpfungen ergeben, welche beispielsweise zu einem Verzug des Bauteils oder aber zur Ausbildung von Eigenspannungen führen. Beides sind Effekte, die insbesondere bei Hochleistungskeramiken unerwünscht sind. Das Problem der geringen Dichte kann z.B. reduziert werden, wenn nanoskalige Partikel agglomeriert werden, um deren Rieselfähigkeit zu verbessern. Dadurch bleiben die Vorteile der Primärpartikel erhalten, wobei gleichzeitig die Eignung zum Trockenpressen verbessert wird [56]. Allerdings sind die so hergestellten Formkörper denjenigen, die mittels EPD hergestellt wurden, immer noch unterlegen.

#### Kolloidgelverfahren:

Ein weiteres Formgebungsverfahren ist das Kolloidgelverfahren [57]. Dabei wird der pH einer niedrigviskosen Suspension soweit gesenkt, dass eine Gelierung und damit eine 'Verfestigung' eintritt. In [58] wird der pH von 12 auf einen Wert zwischen 5 und 8 gesenkt, so dass eine Gelierung erfolgt. Dieses Verfahren kann beispielsweise zum Beschichten eingesetzt werden. Je nachdem welche Ionen zur pH-Änderung eingesetzt werden, kann die Gelierung auch mit der Dotierung in Verbindung gebracht werden, so dass bei dieser Prozessführung zwei Schritte kombiniert werden [59]. Die damit erreichten Gründichten belaufen sich jedoch auf Werte zwischen 35 und maximal 45 % TD [60], so dass auch mit diesem Verfahren eine endkonturnahe Herstellung nicht möglich ist.

Ein Überblick über die gängigen Kolloidgelverfahren ist in [61, 62] gegeben, wohingegen die Eigenschaften dieser Gläser mit solchen, die über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, in [63] verglichen werden.

#### Schlickerguss:

Der Schlickerguss ist die wohl bekannteste Herstellungsmethode, die zur Herstellung von Sanitärkeramiken genutzt wird. Dabei wird ein Schlicker, d.h. eine fließfähige keramische Masse mit hohem Feststoffgehalt, in eine poröse Form gegossen. Diese entzieht aufgrund ihrer Porosität dem Schlicker Wasser, so dass sich ein Scherben bil-

det [64]. Dieser abgeschiedene Formkörper besitzt eine Lederhärte und wird nach der vollständigen Trocknung gebrannt. Die Form besteht dabei entweder aus Gips oder aber aus einem porösen Kunststoff. Letzterer findet insbesondere Anwendung, wenn ein externer Druck appliziert wird (Druckschlickerguss) [65]. Allerdings ergeben sich dabei auch Dichtegradienten und damit Inhomogenitäten, die zur Rissbildung oder zum Verzug beim Brennen führen können.

Bei der Formgebung kolloidaler Partikel ergeben sich jedoch verschiedene Probleme, wobei auf die Abscheiderate besonderes Augenmerk gerichtet werden soll, da dieses aufgrund des Gesetzes von Hagen-Poiseuille stark absinkt [66]. Sonderfälle der Anwendung werden z.B. in [67] beschrieben, wo ein Glas mittels Fällungskieselsäureherstellung erzielt wurde, welches bei 1600 °C transparent gesintert werden konnte. Das in [68] entwickelte Verfahren basierend auf Schlickerguss wird als kolloidale Titration bezeichnet. Jedoch wird mit diesem Verfahren eine Wandstärke von 10 mm nach 8h erreicht, so dass auch dessen industrielle Anwendung kritisch zu betrachten ist.

#### Zentrifugieren:

Eine weitere Möglichkeit der Formgebung ist das Zentrifugieren [69]. Dies wird z.B. bei der Produktion von Betonrohren angewandt. Bei der Herstellung keramischer Formkörper jedoch kommt es wegen der Zentrifugalkräfte zur Ausbildung eines Gradienten aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen [22]. Dadurch werden entsprechend lokal unterschiedliche Gründichten erzielt, was entweder bei der Sinterung zu hohen Eigenspannungen aufgrund des höheren Schrumpfs führt oder aber zur Rissbildung. Dies kann vermieden werden, indem eine Schicht nicht auf einmal aufgebracht, sondern aus kleineren Schichten aufgebaut wird [70]. Dadurch wird die Gradientenbildung vermieden oder zumindest reduziert. Jedoch stellt sich aufgrund der vielen Parameter die Frage, ob ein solches Verfahren industriell zu realisieren ist bzw. inwiefern die Parameter überhaupt zu kontrollieren sind. Soll z. B. eine dicke Schicht aus zehn dünneren Schichten aufgebaut werden, so müssen für jede einzelne die Parameter neu eingestellt werden. Daraus ergibt sich ein insgesamt komplexes Verfahren, welches bestenfalls zur Herstellung sehr spezieller Schichten angewendet werden kann.

#### Extrusion:

Neben den bereits erläuterten Verfahren gibt es außerdem die Extrusion [71, 72]. Diese bietet sich an, wenn hochviskose Suspensionen oder Massen verarbeitet werden sollen. Allerdings hat diese Methode insbesondere bei der Herstellung hochreiner Geometrien sehr große Nachteile, da der entstehende Abrieb zu Verunreinigungen führt [22], so dass im Falle von Kieselglas die Kristallisation begünstigt wird. Außerdem ist diese Formgebungsmethode sehr zeitintensiv, so dass lange Prozesszeiten in

Kauf genommen werden müssen [73], die wiederum wirtschaftliche Bedenken aufwerfen und das Spektrum möglicher Anwendungen verkleinern.

#### Sol-Gel-Verfahren:

Die Entwicklung des Sol-Gel Verfahrens geht auf die Arbeiten von Dislich [74] zurück. Dort wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe ein Borosilikatglas hergestellt werden konnte, wobei als Ausgangsstoff ein Metall-Alkoxidpulver diente, aufgeheizt wurde. Allgemein wird beim Sol-Gel Prozess eine Lösung hergestellt, welche bei etwa 100 °C zu einem Sol reagiert. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht ein feuchtes Gel, welches durch eine Erhöhung der Temperatur auf 150 °C trocknet. In diesem Stadium werden verschiedene Mikrostrukturen unterschieden: Porosität, ein Gel mit inkorporierten organischen Molekülen oder aber organisch-anorganische Komposite. Eine weitere Erhöhung auf bis zu 1500 °C führt zu einer Verdichtung, so dass ein porenfreies Glas bzw. eine dichtgesinterte Keramik entsteht. Ein sehr guter und detaillierter Überblick wird in [75, 76] gegeben. Da dieses Verfahren sehr vielfältig ist, kann es zur Herstellung hochreiner Gläser [77–80] oder zur Fabrikation von Glaszylindern [81] eingesetzt werden. Neben diesen Anwendungsverfahren wird es auch zum Dotieren genutzt, um beispielsweise eine CdS-Dotierung in ein Glas zu bringen und dieses zu färben [82, 83]. Alternativ dazu wird dieses Verfahren auch genutzt, um nanoskalige Pulver herzustellen, siehe u.a. [84].

Auch wenn die Einsatzmöglichkeiten dieses Verfahrens sehr vielfältig sind, so ist die großtechnische Umsetzung aus zweierlei Gründen sehr schwierig. Erstens wird mit organischen Lösemitteln gearbeitet, die besondere Schutzmaßnahmen erforderlich machen. Zweitens ist die Herstellung großer Volumenkörper aufgrund der niedrigen Abscheiderate wenig rentabel. Darüber hinaus sind die mittels Sol-Gel hergestellten Grünkörper so porös, dass sie beim Sintern sehr stark zur Rissbildung neigen. Nichtsdestotrotz hat sich die Sol-Gel Methode zur Herstellung dünner [85, 86] und funktionaler Schichten [87, 88] als das Verfahren der Wahl herausgestellt.

## **2.2 Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen**

In diesem Kapitel werden Verfahren vorgestellt, welche insbesondere für die Mikrosystemtechnik entwickelt wurden. Dabei werden sowohl Prozesse zur Verarbeitung von metallischen Werkstoffen als auch solche zur Verarbeitung von keramischen Materialien aufgezeigt. Einige der Methoden, die hier nicht aufgeführt sind, werden in Kapitel 2.3 erläutert, da teilweise der Übergang vom Verfahren der Mikrostrukturierung zum Rapid Prototyping Verfahren fließend ist.

Das wohl bekannteste Verfahren zur Formgebung eines Metalls ist das Gießen der Schmelze in eine Form. Dies wurde in [89] zum Feingießen weiterentwickelt. Dazu wird ein Bauteil aus einem Polymer hergestellt, welches anschließend mittels Schlickerguss in eine Keramik eingebettet wird. Bei der Sinterung pyrolysiert das Polymer, so dass eine Keramikform übrig bleibt. In diese Form wird dann das Metall gegossen, wobei dies unter Anlegen von Vakuum oder unter Einwirkung der Zentrifugalkraft (centrifugal casting) erfolgen kann. Nach der Entformung der erstarrten Schmelze findet die Feinbearbeitung statt. Mit Hilfe dieser Methode ist es auch möglich, sehr hohe Aspektverhältnisse, d.h. das Verhältnis der Höhe zur Breite, zu erzielen [90, 91]. In Anlehnung an dieses Verfahren wurde für keramische Mikrobauteile der sogenannte Mikroschlickerguss entwickelt [92]. Mit diesem können auch komplex geformte Bauteile hergestellt werden. Dazu wird jedoch das Aufbringen eines Drucks notwendig. Dies geschieht entweder durch einen einfachen Pressvorgang oder aber durch Zentrifugieren.

Ein weiteres Verfahren ist das Pulverspritzgießen (powder injection molding, PIM), bei dem das Ausgangsmaterial ein Feedstock, d.h. eine viskose keramische Masse mit Binderzusatz, ist [93, 94]. Dieser besteht aus einem Metall- oder Keramikpulver (alternativ: Polymer [95]), dem Binder in der Größenordnung von 35 - 50 Vol.-% zugesetzt wird. An diese Masse werden mehrere Anforderungen gestellt. Zum einen muss sie fließfähig sein, d.h. eine Viskosität haben, welche ein komplettes Ausfüllen der Form bei gleichzeitiger hoher mechanischer Festigkeit des Grün- bzw. Braunkörpers erlaubt. Zum anderen muss gewährleistet sein, dass die Zusammensetzung so gewählt ist, dass das gesinterte Bauteil weder Risse noch Verzug aufweist. Einen kurzen, aber dennoch sehr detailreichen Überblick liefern [96, 97]. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es zudem möglich, sehr feine und freistehende Formen herzustellen [98, 99]. In [100] wurde ein Stiftzahn mittels Niederdruckpulverspritzguss aus  $ZrO_2$  hergestellt, der insbesondere auf seine mechanische Festigkeit hin untersucht wurde. Dabei stellte sich heraus, dass durch die optimale Wahl der Parameter Riss- und Fehlstellenbildung vermieden werden können, wobei letztlich der abschließende Sinterschritt bzw. dessen Optimierung über die Festigkeit entscheidet.

Zur Herstellung von Mikrobauteilen wurde das sogenannte Mikrospritzgießen entwickelt, welches eine Abwandlung des klassischen Verfahrens ist. Dabei wird die Verwendung mikroskaliger Metallpulver, sowie die nanoskaliger Keramikpulver immer wichtiger [101]. Daraus ergibt sich jedoch eine Anpassung des Feedstocks an die neuen Gegebenheiten, da kleinste Inhomogenitäten zu großem Verlust positiver Bauteileigenschaften führen können [102]. Insbesondere die Verwendung nanoskaliger Pulver hat eine Erhöhung der Viskosität der Masse zur Folge. Gleichzeitig werden die zu verarbeitenden Volumen immer kleiner, so dass Weiterentwicklungen der Maschinen

notwendig werden, um beispielsweise die notwendigen Drücke aufzubauen. Als Beispiele wurden in [102] Mikrozahnräder aufgeführt, deren Durchmesser  $300\ \mu\text{m}$  beträgt. Ähnliche Zahnräder wurden in [103] fabriziert, wobei dort der Schwerpunkt auf dem Einfluss der Zusätze auf die mechanische Festigkeit und der Handhabbarkeit lag. Auch hier wurden Strukturgrößen im unteren mm-Bereich erzielt.

Ein weiteres Verfahren, mit dessen Hilfe quasidreidimensionale Teile hergestellt werden können, ist das sogenannte Nanodrucken (Nanoprinting). Dazu wird ein Pressstempels aus einem harten Material wie z.B. SiC hergestellt [104]. Dieses Material wurde mittels Elektronenstrahlithografie und einem abschließenden Ätzvorgang strukturiert. So wurden Vertiefungen mit einem Abstand von  $63\ \text{nm}$  in das SiC eingebracht. Zum Bedrucken wurden dann Stempel und Substrat (Al bzw. Polycarbonat) auf eine Temperatur zwischen  $25$  und  $150\ ^\circ\text{C}$  geheizt. Noch während der Stempel in das Substrat gepresst wurde, erfolgte eine langsame Kühlung, bevor beide Teile getrennt wurden. Eine dieser Methode verwandte Technik wird in [105] präsentiert. Zu diesem Zweck wurde ein Diamantwerkzeug mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) hergestellt, welches ähnlich einer Härtemessung in das Substrat gepresst wurde. Besonders hervorzuheben ist dabei, dass das Verfahren soweit optimiert wurde, dass selbst duktile Materialien strukturiert werden konnten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass aufgrund der sehr kleinen Dimensionen des Diamantwerkzeugs ein kristallines Material aufgrund der Anisotropie nicht reproduzierbar strukturiert werden kann.

Ein Großteil der gerade vorgestellten Methoden benötigt jedoch Rohlinge wie Matrizen, mit deren Hilfe die feine Struktur hergestellt werden kann. In diesem Zusammenhang hat sich das LIGA (Lithografie-Galvanik-Abformung) Verfahren etabliert [106]. Dieses Verfahren erlaubt die Herstellung von Strukturen mit Abmessungen bis zu  $0,2\ \mu\text{m}$ , Strukturhöhen im Bereich von  $3\ \text{mm}$  und Aspektverhältnisse bis zu  $500$ , wobei das Material Kunststoff, Keramik oder Metall sein kann. Für dieses Verfahren wird ein elektrisch leitendes Substrat wie Silizium, Kupfer oder Beryllium mit einem foto- bzw. röntgenempfindlichen Positivresist (z.B. PMMA) beschichtet. Danach erfolgt die Belichtung mit lithografischer Strukturierung mittels paralleler Synchrotronstrahlung, so dass das Negativ der späteren Struktur bleibt. Anschließend findet eine galvanische Beschichtung des Substrats statt, bei der Strukturhöhen bis zu  $3\ \text{mm}$  möglich sind. Im Folgenden wird der Resist herausgelöst, so dass das Metallskelett übrig bleibt. Dieses wird als Rohling genutzt, aus dem Kunststoffformen in beliebiger Anzahl gefertigt werden können.

## 2.3 Rapid-Prototyping Verfahren

Bei Rapid-Prototyping (RP) Verfahren handelt es sich um Fertigungstechniken, bei denen eine beliebige Geometrie schnell und ohne hohe Werkzeugkosten hergestellt wird [107]. Entscheidender Vorteil ist, dass mittels solcher Verfahren preiswert und schnell Prototypen bzw. Kleinserien hergestellt werden können [108]. Im Laufe der Zeit wurden Methoden, welche ursprünglich für Kunststoffe entwickelt wurden, auf metallische Systeme übertragen. Neuerdings ging die Entwicklung auch in Richtung keramischer Systeme [109]. Aus diesem Grund werden im Folgenden die bekanntesten und gängigsten Herstellungsverfahren des Rapid Prototyping vorgestellt. Unterschieden werden additive, subtraktive und formative Verfahren. Bei letzteren findet eine Umformung des Materials statt, d.h. die Gesamtmasse bleibt erhalten. Ein Beispiel hierfür ist 'Nanoprinting', bei dem Strukturen im Nanometerbereich gedruckt bzw. geprägt werden [110]. Subtraktivverfahren sind solche, bei denen Masse bzw. Material entfernt wird, um die fertige Geometrie herzustellen. Zu dieser Kategorie zählen z.B. die Fräsverfahren, die in der Dentaltechnik immer breitere Anwendung finden. Da in dieser Arbeit ein Additivverfahren basierend auf elektrophoretischer Abscheidung (EPD) entwickelt wurde, werden in den folgenden Unterkapiteln in erster Linie Additivverfahren vorgestellt. Gute Zusammenstellungen dieser Verfahren und deren Eigenschaften sind z.B. in [107, 111] oder [112] zu finden. Letztere Quelle ist jedoch aus dem Jahre 1991, so dass dort auch Verfahren präsentiert werden, die sich im Laufe der Zeit in der Praxis als ungeeignet erweisen haben.

### 2.3.1 Ink-Jet Printing

Ink-Jet Printing ist die wohl bekannteste Rapid Prototyping Methode, siehe z.B. [113]. Sie hat in den Alltag bereits in Form von Tintenstrahldruckern gefunden. Dort wird die Bewegung des Substrats mit der Bewegung des Druckkopfes kombiniert, so dass eine zweidimensionale Struktur in Form einer vorher definierten Struktur auf das Blatt gebracht wird [114]. Die Steuerung erfolgt dabei über den angeschlossenen Computer bzw. in modernen Geräten über den Drucker selbst [115]. Es wird dabei zwischen zwei verschiedenen Druckkopfgeometrien unterschieden. Zum einen die sogenannte Drop-on-Demand (DoD) und zum anderen die Continuous-Flow (CF) Technologie. Letztere zeichnet sich durch einen kontinuierlichen Strahl aus, der in einen Auffangbehälter geleitet wird und nur bei Bedarf durch ein elektrisches Feld so abgelenkt wird, dass er auf das Substrat trifft. Bei DoD wird wie der Name sagt nur ein Tropfen abgegeben, wenn dies erforderlich ist. Vorteil bei dieser Technologie ist die Vermeidung der Austrocknung der Tinte, da diese sich in einem geschlossenen Gefäß befindet. Gängige

Tintenstrahldrucker basieren auf diesem Prinzip, da sie nicht permanent im Einsatz sind.

In Abbildung 2.1 und 2.2 wird die Funktionsweise der beiden Druckkopffarten skizziert.

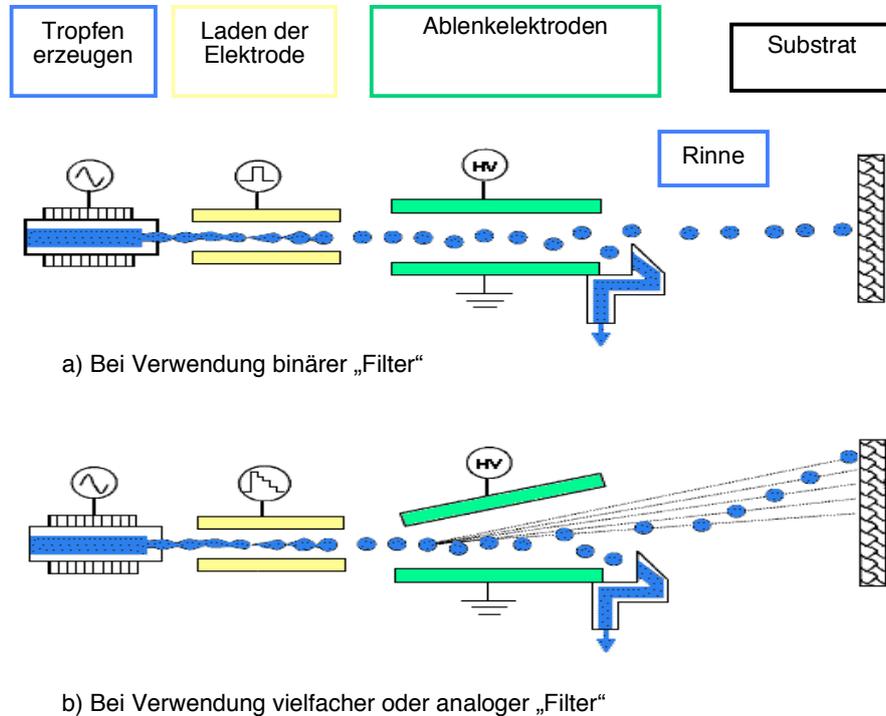


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Continuous Flow (CF)

Beim Continuous Flow Verfahren werden sogenannte binäre oder vielfache Filter verwendet. Im ersten Fall existieren nur die Möglichkeiten des Ablenkens oder Nichtablenkens, wohingegen in letzterem Fall auch die Auftreffposition auf das Substrat durch gezielte Aufladung bestimmt werden kann.

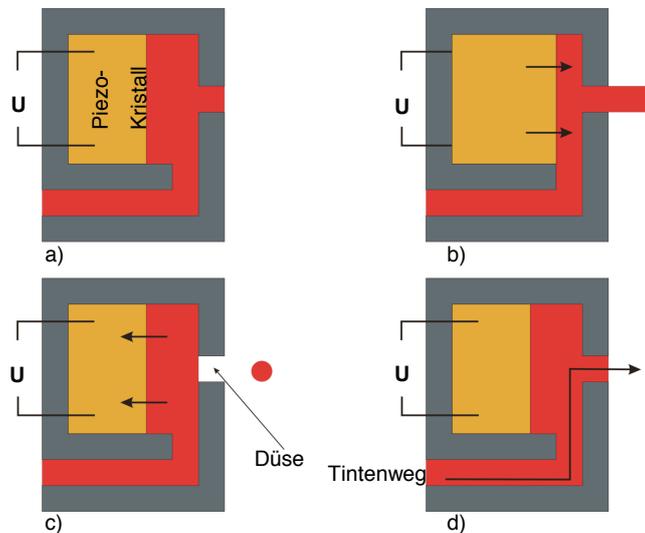


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Drop on Demand (DoD)

Beim Drop on Demand wird die Ausdehnung eines Piezokristalls genutzt, um die Tinte bei Bedarf aus der Düse zu pressen [116]. Dazu wird an den Kristall eine Spannung angelegt, die diesen Vorgang auslöst. Nach Abgabe des Tropfens wird die Kammer aus dem Reservoir nachgefüllt.

Ink-Jet Printing wurde z.B. in [117] angewendet, um eine funktionelle Gradierung in einem  $ZrO_2-Al_2O_3$  Werkstoffsystem zu erzielen. Dabei ist es gelungen, eine Schichtdicke in der Größenordnung des Partikeldurchmessers von etwa 500 nm herzustellen. Allerdings wurde dieser Werkstoffverbund lediglich für eine kleine Fläche mit 48 x 18 Punkten und einer Schichtdicke von 1200 Punkten realisiert. Die Grundlagen der Entwicklung keramischer Tinten und Parameter, die entscheidend für die Eigenschaften sind, sind in [118] aufgezeigt. Eine Abwandlung des Verfahrens ist das 'thermal printing', bei dem der DoD-Mechanismus durch einen Druck ausgelöst wird, der durch eine thermische Expansion der Tinte entsteht. Dazu wird durch ein Heizelement die Tinte lokal bis zur Bildung von Gasblasen erhitzt. Diese Blasen führen dann zu einer Erhöhung des Drucks, der das Ablassen eines Tropfens herbeiführt.

Die Möglichkeiten des Inkjet Druckens zur Herstellung biomimetischer Materialien werden in [119] vorgestellt. Dazu werden reaktive, nach Autorenangaben 100 nm dicke Schichten aufgebracht, die, ähnlich dem natürlichen Zellwachstum, schichtweise aus unterschiedlichen Polymeren und Enzymen aufgebaut sind. Dabei wird neben der verfahrenstechnischen Seite auch auf den Einfluss chemischer Reaktionen und der Oberflächenspannung verwiesen, die aktuell Gegenstand der Forschung sind und deren Auswirkungen in diesem Größenbereich nicht vernachlässigt werden können.

### 2.3.2 3-D Printing

Aufbauend auf dem klassischen Verfahren des Ink-Jet Printing wurde eine Methode entwickelt, die die Herstellung dreidimensionaler Geometrien ermöglicht [120,121]. Dabei wird auf ein Pulverbett aus keramischem Pulver selektiv mittels eines Druckkopfes Binder eingebracht, so dass die bedruckten Stellen aushärten. Anschließend wird eine weitere Lage Pulver ausgebreitet, die wiederum selektiv mit Binder bedruckt wird. So entsteht schrittweise ein dreidimensionaler Formkörper. Dieser wird im abschließenden Verfahrensschritt entbindert und gesintert. Der sich wiederholende Prozess ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Nach Herstellung der gesamten Geometrie wird zuletzt das nicht gebundene Pulver durch eine Düse weggeblasen bzw. durch Rütteln vom Formkörper getrennt.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der bereits industriell umgesetzten Anwendung im medizinischen Bereich. Allerdings stellt der Druckkopf beim 3-D Printing keramischer Suspensionen ein Problembauteil dar. Die Düsen eines solchen sind in der Regel klein,

d.h. ihre Größe bewegt sich im Bereich zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ , so dass an die Suspensionen hohe Anforderungen gestellt werden.

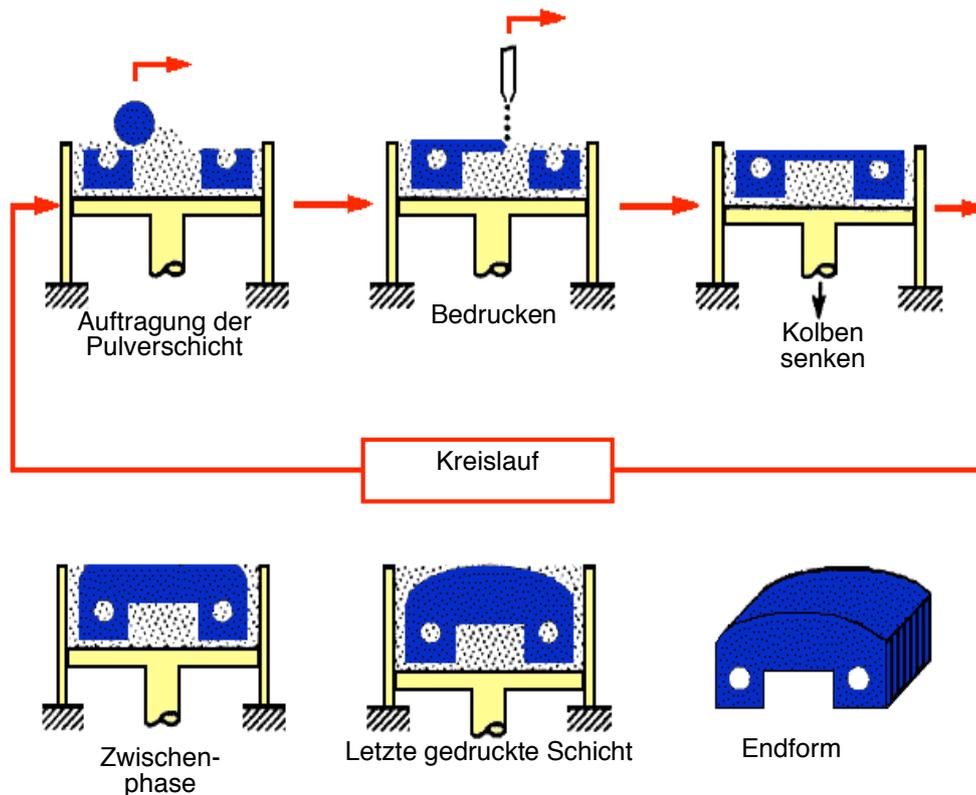


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des 3D Printings [122]

Davon abgesehen ist die Dichteverteilung bzw. die Ausbildung von sichtbaren Schichtstrukturen als großer Nachteil zu sehen. Durch eine inhomogene Dichteverteilung kann es im gesinterten Bauteil zu Geometrieabweichungen kommen oder aber zur Ausbildung von Eigenspannungen. Dies führt damit zu nachteiligen mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus ist die endkonturnahe Herstellung nur sehr schwer zu realisieren [123]. Neben diesen praktischen Aspekten ist die Berechnung der strömungsmechanischen Vorgänge im Druckkopf bzw. seine Geometrie zur Zeit noch Gegenstand der Forschung [116]. Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von Formen zum Gießen von Implantatwerkstoffen [122]. Dabei wird eine Mischung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  verwendet, bei der Letzteres als Binderphase dient. Auf diese Art und Weise wurden Formen hergestellt, in welche eine Cr-Co-Legierung gegossen wurde, deren Porosität ein besseres Einwachsen des Knochens erlauben soll. Da diese Strukturen sehr fein sind, wurde außerdem der Einfluss der Tinte und der Verfahrensparameter untersucht, um die gewünschte Porosität maßzuschneidern.

Die Anwendung des 3D Druckens zur Herstellung von Knochenersatz nach Verletzungen wird in [124, 125] vorgestellt. Dazu wird Hydroxylapatit mit Hilfe dieses Verfahrens in Form gebracht und bei 1250 °C gesintert, um den Binder auszuheizen. Danach

werden Knochenzellen des Patienten auf diesem Gewebeersatz angesiedelt. In [125] wurde dabei insbesondere die Wahl der Materialien Trikalziumphosphat und Hydroxylapatit anhand erfolgreicher Zelltest nach DIN-Normen hervorgehoben. Ergänzend dazu wird in [126] die  $\mu$ -CT zur zerstörungsfreien Untersuchung auf Defekte bzw. Toleranzen hin untersucht.

### 2.3.3 Selektives Laser Sintern/Schmelzen (SLS/M)

Im Gegensatz zum RP mittels Ink-Jet-Technologien wird beim selektiven Lasersintern/-schmelzen der Grünling während der Herstellung bereits verdichtet. SLM wird darüber hinaus in erster Linie bei Metallen angewendet, da deren Schmelzpunkt wesentlich niedriger ist als der von Keramiken. Bei diesem Verfahren werden etwa  $100\ \mu\text{m}$  dicke Schichten auf einem Substrat ausgebreitet und auf eine Temperatur von mehreren hundert Grad Celsius geheizt. Anschließend fährt ein von einer CAM-Einheit gesteuerter Laserstrahl über diese ausgebreitete Pulverschicht und bringt entsprechend der Daten des CAD-Modells Lichtenergie selektiv ein. Dadurch werden Teile der Pulverschicht entweder verschmolzen (SLM) oder aber gesintert bzw. angesintert (SLS) [127]. Die Funktionsweise dieses Verfahrens ist in Abbildung 2.4 skizziert.

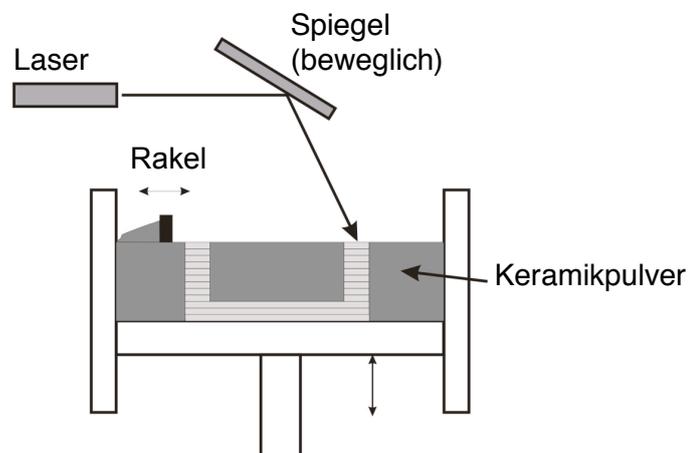


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des selektiven Lasersinterns (SLS)

In [128] wird dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver reines Aluminium zugegeben, welches durch den Laserstrahl aufgeschmolzen wird und als schmelzflüssige Phase als Binder dient. Bei der Sinterung in oxidativer Atmosphäre bildet sich daraus Aluminiumoxid, so dass eine homogene Keramik vorliegt. Danach wird eine nächste Lage mit der gleichen Dicke ausgebreitet. Nach dem Heizen fährt wieder der Laserstrahl die Pulverschicht selektiv ab. So entsteht Schicht für Schicht ein beliebiger Formkörper, der im Falle eines metallischen Werkstoffs bereits komplett verdichtet ist und bei Nutzung eines keramischen

Pulvers in einem abschließenden Schritt verdichtet werden muss.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Feinheit der Strukturen, die erreicht werden können. Diese bewegen sich im Bereich von 10 bis 20  $\mu\text{m}$ , da der Laserstrahl fokussiert werden kann. Insbesondere bei der Herstellung metallischer Proben ist dieses Verfahren einfacher, da die aufwändige Herstellung von Gießformen entfällt. Bei der Verwendung keramischer Pulver gestaltet sich die Formgebung schwieriger, da die Pulver je nach Schüttdichte unterschiedlich stark durch den Laser verdichtet werden. Aus diesem Grund wird normalerweise keine hohe Gründichte erzielt, so dass auch hier bei der Sinterung mit einem Verzug des Bauteils zu rechnen ist. In [129] wurde systematisch untersucht, inwiefern sich die Abtastgeschwindigkeit des Lasers und seine Leistung auf die Eindringtiefe des Strahls, die Phasenzusammensetzung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die Sintereffekte auswirken.

In der Medizintechnik wird die Anwendung des SLS angedacht, da dort sowohl individuelle Geometrien notwendig sind, als auch Methoden, die die Verarbeitung biokompatibler Werkstoffe zulassen. So wurde beispielsweise in [130] ein Kompositwerkstoff hergestellt, der aus Hydroxylapatit und Phosphatglas besteht. In dieser Arbeit wird in Abbildung 10 ein großer Nachteil des Verfahrens aufgezeigt: Die Proben sind sehr porös und nach Angaben der Autoren sehr leicht zerbrechlich. An der Applikation als Biowerkstoff mag damit kein Zweifel bestehen, jedoch sind die mechanischen Eigenschaften stark verbesserungsbedürftig.

Eine Abwandlung des klassischen SLS wird in [131] vorgestellt. Dort wird ohne Binder gearbeitet, so dass theoretisch auch hochreine Materialien verwendet werden können. Dieses wird als 'Layer-wise Slurry Deposition' bezeichnet und baut eine Geometrie aus einzelnen 100  $\mu\text{m}$  dicken Schichten auf, die über einen Prozess ähnlich dem Foliengießen hergestellt wurden. Dazu wird jede Schicht nach der Trocknung gesintert, um so mit der vorangehenden vereint zu werden. Besonders hervorgehoben wird die Tatsache, dass die Dichte der Formkörper in der Größenordnung konventionell hergestellter Teile liegt. Mit dem gleichen Verfahren wurde in [132] auch ein System aus  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  zu einer Dentalkeramik verarbeitet. Hervorgehoben wird dabei die Möglichkeit, durch die optimale Wahl der Laserparameter nahezu homogene Körper zu erzeugen, wobei die Schichtstruktur nicht mehr zu erkennen ist.

### 2.3.4 Stereolithografie (SL)

Die Stereolithografie gehört ebenfalls zur Klasse der Additivverfahren. Ursprünglich wurden mit ihrer Hilfe beliebige Strukturen aus Kunststoffmassen hergestellt [133, 134]. Diese lagen in flüssiger Form vor und waren mit einem Photopolymer versetzt. Fand danach eine selektive Beleuchtung durch einen Laserstrahl statt, so härteten die be-

leuchteten Stellen aus. Daher ist dieses Verfahren dem SLM/S ähnlich. Hierbei wird ein Substrat in eine Polymermasse eingetaucht, so dass es von einer 100 bis 200  $\mu\text{m}$  dicken Schicht bedeckt ist [135].

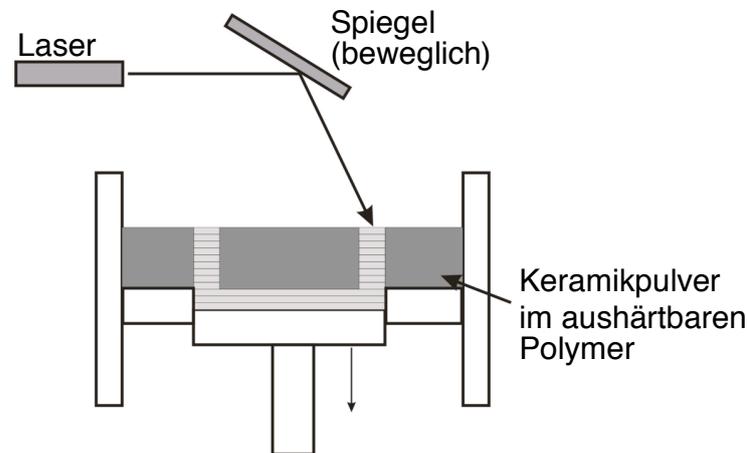


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Stereolithografie (SL)

Anschließend werden die auszuhärtenden Stellen mit einem von einer CAM-Einheit gesteuerten Laserstrahl belichtet. Nachdem dieser Prozessschritt abgeschlossen ist, wird das Substrat um die Dicke der Schicht abgesenkt und ein Schaber verstreicht neue Polymermasse. Die Dicke richtet sich dabei wiederum nach der Laserleistung bzw. seiner Eindringtiefe. Nachdem die zweite Lage der flüssigen Polymermasse ausgebreitet ist, fährt der Strahl nochmals entsprechend der Daten die Schicht ab. Danach wird die nächste Schicht aufgebracht und der Vorgang wiederholt sich bis zur Fertigstellung des Bauteils. Dies ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Die Bearbeitung keramischer Werkstoffe ist ähnlich. Als Ausgangsmaterial dient ein Pulver, welches mit einem lichtaushärtbaren Material als Binder versetzt ist. Da nur die Stellen, die belichtet werden, gebunden werden, ist die weitere Vorgehensweise analog der Bearbeitung von Kunststoffen. In [136] wird der theoretische Hintergrund der SL erklärt und auch eine vereinfachte Formel zur Berechnung der Eindringtiefe vorgestellt. Allerdings treten bei dieser Methode zwei große Probleme auf. Erstens muss vor der Sinterung ein zusätzlicher Prozessschritt erfolgen, da das Polymer ausgeheizt werden muss. Zweitens lassen sich auf diese Art und Weise keine hohen Gründichten erzielen, so dass mit einem hohen Sinterschrumpf zu rechnen ist, wodurch eine endkonturnahe Herstellung erschwert wird.

Bei einer Abwandlung dieses Verfahrens wird eine Suspension mit einem Photopolymer versetzt. Dies nimmt einen Volumenanteil zwischen 2 und 15 % ein [137]. Danach wird, wie oben bereits beschrieben, ein Formkörper durch das schichtweise, selektive Belichten mit einem Laserstrahl gebildet. Bei dieser Variante ist jedoch der hohe Volumenanteil des Binders zu berücksichtigen, der ebenfalls zu einem hohen Volu-

menschumpfung beim Ausheizen führt. Dadurch wird wiederum eine endkonturnahe Fabrikation erschwert. Dieses Verfahren funktioniert sehr gut, wenn bei der Viskosität der Masse  $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  nicht überschritten werden. Auch muss der Laser bis zu  $300 \mu\text{m}$  tief in das Material eindringen können.

Eine potenziell interessante Anwendung ist im Bereich der Implantattechnologie zu finden, bei der individuell maßgeschneiderte Strukturen wie z.B. Kieferknochen fabriziert werden. Am Beispiel verschiedener Formen ist dies mittels Stereolithografie in [138] gezeigt. Die Eingabedaten wurden dabei anhand von Daten einer Computertomografie (CT) generiert. Dabei war auch die positive Beurteilung der Strukturtreue durch Ärzte ein wichtiger Faktor für die größer werdende Akzeptanz der Umsetzung von RP-Verfahren in der Medizin. Trotz dieses hohen Potenzials liegen die Grenzen des Verfahrens im Bereich der Datengenerierung. So wird in [139] die Problematik erläutert, dass bei einer Computertomographie des Kopfes eine Auflösung von 3-4 mm erreicht wird, die jedoch um etwa Faktor 10 unter der Schichtdicke eines jeden Prozessschrittes liegt. Dies geht stark zu Lasten der Präzision.

### 2.3.5 Laminated Object Manufacturing (LOM)

Dieses Rapid Prototyping Verfahren beruht auf dem Laminieren zuvor geschnittener Schichten. Dazu wurde anfangs Papier genommen, welches vor dem Laminieren bzw. Kleben entsprechend der Vorgaben eines Computers geschnitten wurde. So entstand Schicht für Schicht ein dreidimensionaler Formkörper. Alternativ dazu kann an Stelle einzelner Bögen das Papier von einer Rolle zugeführt, geschnitten, laminiert und weitergeführt werden. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Zuerst schneidet ein Laserstrahl die gewünschte Struktur aus der obersten Schicht. Danach wird dieser abgeschaltet, bevor die Zuführrolle weiterdreht und dem Prozess neues Material zum Laminieren zuführt. Dieses wird anschließend auflaminiert, so dass der Laserschneidprozess wiederholt werden kann. Damit wird die Geometrie schichtweise aufgebaut. Bei dieser Prozessführung wird verständlich, dass das entstehende Restmaterial nicht wiederverwendet werden kann. Dadurch entstehen zwar individuelle Geometrien, allerdings aufgrund der Prozessführung ein hohes Maß an überschüssigem Material. Mittels LOM wurden beispielsweise in [140] erfolgreich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Formkörper hergestellt, die aufgrund des Laminierens transversal isotrope mechanische Eigenschaften besaßen. Auch wurden Baugruppen von Gasturbinen hergestellt, die speziell maßgeschneidert werden konnten. Dabei war nicht nur die Geometrie entscheidend, sondern auch die Tatsache, dass mithilfe des Verfahrens unterschiedliche Materialsysteme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über SiC bis hin zu Siliziumnitrid in Form gegeben werden konnten [141, 142]. Ein ähnlicher Ansatz wurde in [143] genutzt, um Verbundwerkstoffe aus Zirkonoxid und

Aluminiumoxid herzustellen.

Negativ anzumerken ist jedoch die Anisotropie, die sich aus dem Herstellungsverfahren ergibt. Somit sind die so hergestellten Bauteile nur begrenzt einsatzfähig. In [144] wurde mittels LOM ein Flansch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt, wobei insbesondere der geringe Ausschuss hervorgehoben wurde.

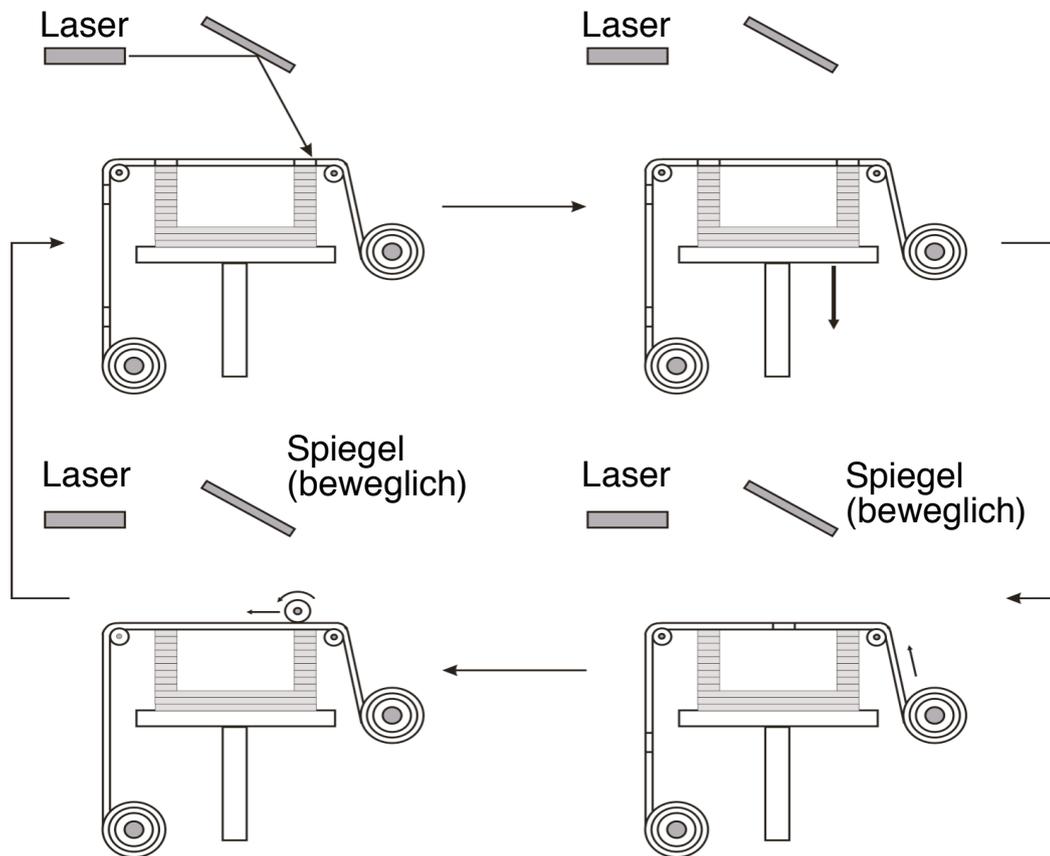


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Laminated Object Manufacturing (LOM)

Ein ganz anderes Anwendungsfeld ist die Architektur, bei der Modelle beliebiger Bauten mittels LOM von Papier hergestellt werden. Dabei werden in [145] auch die Nachteile für diese sehr spezifische Anwendung aufgezeigt. Dies sind insbesondere die Einfarbigkeit, die in den Modellen der Architektur einen großen Nachteil bedeutet. Dies ist jedoch weniger auf das Verfahren als auf die reine Anwendung zurückzuführen.

### 2.3.6 Fused Deposition Modeling (FDM)

Fused Deposition Modeling bezeichnet ein RP-Verfahren, bei dem durch eine CAD-gesteuerte beheizbare Düse eine viskose Masse gespritzt wird, welche als Faden zugeführt wird [107]. Alternativ dazu kann die Düse auch feststehend sein, so dass der Tisch, auf welchem gefertigt wird, beweglich ist bzw. entsprechend der CAD-Daten gesteuert wird. Eine Kombination beider Fälle ist in Abbildung 2.7 schematisch skizziert.

Dazu wird der Faden der Düse durch die Rollen zugeführt. Bevor dieser in Form der viskosen Masse die Düse verlässt, wird ein Heizschritt vorgelagert, mit dessen Hilfe die Temperatur und damit die Viskosität für die jeweilige Geometrie maßgeschneidert werden können. Danach wird in der Ebene eine Schicht modelliert. Wenn diese fertiggestellt ist, werden sukzessive die darauf folgenden Schichten gefertigt bis das Bauteil in seiner Gesamtheit beendet ist. Vorteilhaft erweist sich - wie bei den anderen Verfahren auch - die Tatsache, dass es sich um ein Additivverfahren handelt und aus diesem Grund von dem zu verarbeitenden Werkstoff nicht mehr eingesetzt wird als nötig.

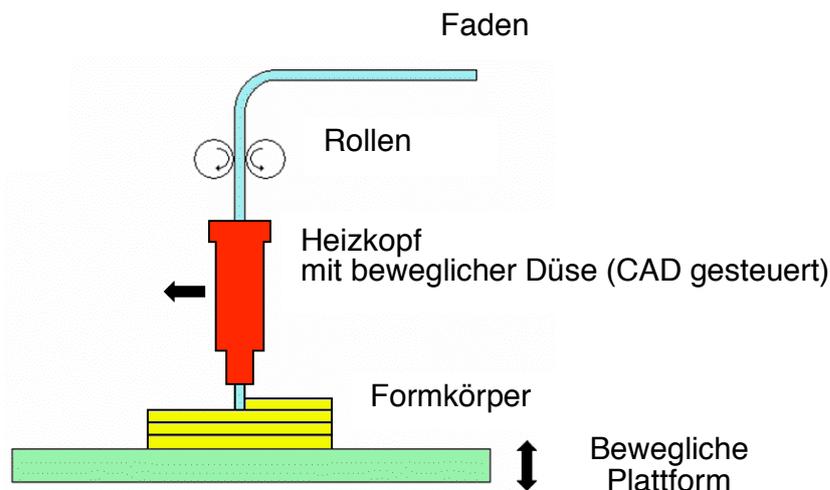


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Fused Deposition Modeling (FDM)

Aus dem schichtweisen Aufbau ergeben sich jedoch Inhomogenitäten, welche zu anisotropen mechanischen Eigenschaften führen bzw. auch in der Ausbildung unerwünschter Gradienten resultieren.

Das FDM wurde neben der Anwendung in der Ingenieurkeramik auch erfolgreich zur Herstellung eines dreidimensionalen Photonischen Kristalls angewendet [146]. Allerdings wurde das Verfahren dabei so abgewandelt, dass abwechselnd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Wachs abgeschieden wurden. Vor der Sinterung wurde das Wachs ausgeheizt, so dass der Photonische Kristall übrig blieb. Aus diesem Grund wurde diese Modifikation 'Fused deposition of multi-materials' (FDMM) genannt. Entsprechend der derzeitigen Genauigkeit des Verfahrens lag die Bandlücke des zwischen 16,5 und 23,5 GHz, was einem Gitterparameter im oberen Millimeterbereich entspricht.

### 2.3.7 CAD/CAM-unterstütztes Fräsen

Als letztes Verfahren wird mit dem CAD/CAM-unterstützten Fräsen ein Subtraktivverfahren vorgestellt, welches insbesondere in der Dentaltechnik immer größere Bedeutung gewinnt [147–149]. Dazu wird ein Modell der Mundhöhle des Patienten mit

Hilfe eines optischen Scanners erstellt, um daraus durch eine Triangulierung eine Oberfläche zu generieren. Am Computer wird dann ein 'virtueller Zahn' zwischen die tatsächlich existierenden Zähne modelliert. Dadurch entfällt das Erstellen des Meistermodells durch den Zahntechniker. Die nach dieser Methode neu modellierte Mundhöhle dient der CAM-Fräse als Eingabeparameter. Dabei wird eine Keramikscheibe, welche z.B. aus Zirkonoxid bestehen kann, entsprechend der vorher angelegten Daten zu einem Bauteil bzw. einer Krone gefräst. Vorteil dieses Verfahrens ist die Vereinfachung der Prozesskette, da der Zahntechniker weniger kostenintensive Handarbeit mit einbringt. Dafür kann der Zahnarzt selbst am Computer modellieren. Hauptnachteil ist jedoch die geringe Materialausbeute, bei der bis zu 90% weggefräst werden. Dadurch werden die herzustellenden Geometrien verteuert. Eines der ersten kommerziell erhältlichen Systeme wurde bereits 1988 in Betrieb genommen [150], wobei jedoch zu diesem Zeitpunkt weder die Computer ausgereift genug waren, noch die Werkstoffe, die bearbeitet werden sollten.

Nebend diesen offensichtlichen Nachteilen wird das Fräsen aus Blöcken, die nicht gekühlt oder geschmiert werden müssen, immer beliebter, da so die Verschmutzung des Bauteils vermieden wird [151]. Gleichzeitig wird in [152] auf die erreichbaren Toleranzen hingewiesen, die im Bereich von  $1 \mu\text{m}$  liegen bzw. bei einer Oberflächenrauigkeit von  $0,2 \mu\text{m}$ .

## 2.4 Lasertechnologie

An diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Lasertechnologie und deren Verwendung in der Materialwissenschaft vorgestellt werden. Dies wird sehr kompakt erfolgen, da zurzeit eine benachbarte Arbeit angefertigt wird, die diese Thematik ausführlicher diskutiert.

Ein Laser, also die Verstärkung von Licht durch erzwungene (induzierte) Emission, besteht aus einem strahlenden Medium und einer Strahlungsrückkopplung durch optische Resonatoren, die zur Verstärkung der Leistung dienen, s. z.B. [153]. Klassischerweise ist die Laserleistung z.B. mit 100 W für einen  $\text{CO}_2$ -Laser scheinbar niedrig. Wird jedoch die Leistung pro Flächeneinheit berechnet, so ergeben sich lokal sehr hohe Intensitäten von bis zu  $10 \text{ kW/cm}^2$ . Laser, welche zum Schneiden metallischer Materialien eingesetzt werden, können theoretisch gar Leistungen bis zu mehreren  $\text{MW/cm}^2$  erreichen.

Die Strahlungsverstärkung kann durch einen Fabry-Perot-Resonator erfolgen. Dieser besteht aus zwei ebenen, parallelen Spiegeln, zwischen denen sich ein laseraktives Medium befindet, in dem die Verstärkung stattfindet. Außerdem ist mindestens ein

Spiegel teildurchlässig, so dass Laserlicht nach genügend großer Verstärkung ausgekoppelt werden kann [153].

### 2.4.1 Anwendungen

In [154] wird das makroskopische Laserschneiden bzw. -schmelzen auf die Mikroskala übertragen. Dabei wird erklärt, warum die Wellenlänge nicht der begrenzende Faktor ist. Argumentiert wird, dass eine optimierte Kombination der Parameter Focus, Intensität und Pulsdauer durchaus zum Laserschweißen angewendet werden kann, da die Energie sehr lokal eingebracht wird und somit ein unerwünschtes Verschweißen unterbunden wird. Vom Prinzip her klingen die Ideen sinnvoll, jedoch wird die Wechselwirkung mit der Materie vernachlässigt. Außerdem wird dem Wellencharakter des Lichts, aus dem sich die Auflösungsgrenze ergibt, nicht genügend Rechnung getragen.

Das Laserschneiden mittels CO<sub>2</sub>-Laser wird in [155] näher untersucht. Dies ist insbesondere bei der Bearbeitung harter Materialien, zu denen auch Keramiken zählen, von Vorteil, da konventionelle Werkzeuge einem zu großen Verschleiß ausgesetzt sind. Am System Mullit-Aluminiumoxid wurden die Parameter untersucht, die die Struktur des Querschnitts und Rissbildung beeinflussen. Dabei zeigte sich, dass diejenigen Schnitte, die mit einer hohen Geschwindigkeit und niedriger Leistung getätigt wurden, die besten Resultate und damit die saubersten Schnitte lieferten. Ähnliche Untersuchungen wurden in [156] angestellt. Allerdings wurde dort ein Nd:YAG-Laser verwendet.

Eine Optimierung des gesamten Prozesses der Laserbearbeitung wird in [157] vorgeschlagen. Dabei wird mittels FEM-Analyse der Ausbreitungsweg eines Laserstrahls vom Resonator bis zum Substrat vorhergesagt, um die Änderung der Fokussierung in der Tischebene vorherzusagen. Das Ergebnis der Berechnung wird dann zur Anpassung der Position der Linse an die Position des Strahls auf dem Tisch genutzt, so dass Fehler minimiert werden können.

Eine theoretische Beschreibung der Anwendung der Lasertechnologie zur Materialbearbeitung wird in [158] geliefert. Als Resultat wird festgestellt, dass die Thermodynamik in Verbindung mit der Geometrie eine Beschreibung der Auswirkung auf das Material erlauben. Gleichzeitig wird auf die Besonderheit verwiesen, dass das thermische Gleichgewicht für die Laserbearbeitung gilt, obwohl sich die Lasertechnik auf einen Prozess stützt, der sich im Ungleichgewicht befindet.

Neben den vorgestellten Applikationen des Laserschweißens, -schneidens und der Verwendung in Rapid Prototyping Verfahren existieren auch noch die Anwendungen, in denen Mikrostrukturen für optische oder biomechanische Verwendungen hergestellt werden. Ein Beispiel dafür ist in [159] gegeben. Dort wird mit einem ArF-Laser ein Glassubstrat (Schott BK7) strukturiert, wobei die Feinheit und die Grenzen der Auflösung

studiert werden. Außerdem wird untersucht, inwieweit sich Mehrfachschnitte mit dem Laser auf das Substrat positiv auswirken.

Auch wenn die vorliegende Arbeit mit Glas als Modellsystem arbeitet, muss der Vollständigkeit wegen das Schneiden von Metallen mittels CO<sub>2</sub>-Laser kurz erläutert werden. In [160] wird insbesondere der Einfluss der Elemente Cu, Ni and Cr hervorgehoben. Beim Schneiden von Blechen, welche geringe Gehalte dieser Elemente enthalten und nahezu eigenspannungsfrei sind, ergeben sich saubere und strukturtreue Schnitte.

Eine Kombination aus Laserstrukturierung und Maßschneidern des Gefüges wird in [161] vorgestellt. Dabei werden Prototypstrukturen in ein kaltgewalztes, austenitisches Stahlblech eingebracht und deren Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich, dass es am Boden der Struktur zur Ausbildung einer schmelzflüssigen Phase kam, deren Gefüge sich beim Wiedererstarren veränderte. Ein ähnlicher Effekt wurde in [162] erzielt. Allerdings war das Modellsystem dort eine Glaskeramik, bei der mittels Laserbehandlung eine amorphe Phase geschaffen wurde. Diese wurde mittels Mikrohärtmessungen nachgewiesen und durch das schnelle Abkühlen begründet. Gleichzeitig nahm durch die Laserbehandlung die chemische Widerstandsfähigkeit zu.

Die Herstellung diffraktiver Phasenelemente (DPE) über die Mikrostrukturierung der Oberfläche von Quarzglas wird in [163] untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei einer Wellenlänge von 193 nm die Oberflächeneigenschaften wie die Rauigkeit beeinflusst werden, bei 157 nm (F<sub>2</sub>-Laser) hingegen die Volumeneigenschaften des Kieselglases. Neben diesen direkten Verfahren existiert auch die Möglichkeit, mittels Laser Oberflächen periodisch zu strukturieren. In [164] wird beispielweise durch Laserablation die Oberfläche eines Solarabsorbers vergrößert. Dabei spielt jedoch weniger die Periodizität eine Rolle, wohingegen die Oberflächenvergrößerung bei dieser Anwendung wichtiger war.

## 2.5 Photonische Kristalle als Sonderfall einer Mikrostruktur

### 2.5.1 Begriffserklärung und Theorie

Photonische Kristalle (PC, photonic crystal) sind eine im Jahre 1987 erstmals theoretisch beschriebene Materialklasse [165, 166]. Sie sind durch eine periodische Modulation des Brechungsindex charakterisiert, die dazu führt, dass das Verhalten von Lichtwellen, welche in den Kristall einfallen, mit der gleichen Physik beschrieben werden kann wie die Bewegung von Elektronen in einem Halbleiter. Aus diesem Grund existieren

tieren sogenannte Bandlücken (band gap, engl.). Dies sind Frequenzbereiche, deren Wellenlängen nicht in den Kristall eindringen, sondern totalreflektiert werden. Ähnlich der Theorie der Halbleiter existieren auch Lokalisierungszustände, also Defekte in einer solchen, hochgeordneten Struktur, entlang derer sich Licht der verbotenen Frequenz ausbreitet [167]. Dadurch ist es beispielsweise möglich, dass Licht verlustfrei um  $90^\circ$  umgelenkt werden kann. Erstmals wurde dies in [168] gezeigt. Darin wurde auch auf die Problematik des Einkoppelns des Lichts verwiesen, welche neben der Herstellung eines solchen Kristalls ein weiteres Problem darstellt. Die ersten Grundlagen zur Umsetzung eines Photonischen Schaltkreises wurden mit [169] gelegt. Dort wurde eine elektromagnetische Welle so in einen PC eingekoppelt, dass sie sich entlang des Defekts ausgebreitet hatte und außerdem y-förmig in zwei Wellen aufgespalten wurde. Dadurch wurde gezeigt, dass es möglich ist, Lichtwellen im Verhältnis 1:1 aufzuteilen. Diese Aufspaltung ist eine der Grundlagen für einen optischen Schaltkreis, von welchem man sich in Zukunft einen optischen Computer erhofft, in dem Licht statt Elektronen die Übertragung übernimmt [170]. Daraus ergibt sich eine Vervielfachung der Rechengeschwindigkeit, da die Lichtgeschwindigkeit wesentlich höher ist als die Geschwindigkeit von Elektronen in einem Halbleiter.

Als eine der ersten dreidimensionalen Strukturen mit Bandlücke hat sich der sogenannte inverse Opal gezeigt [171]. Dieser wird technisch hergestellt, indem Partikel mittels kolloidaler Selbstanordnung sedimentieren und die so entstehende Struktur nach Trocknung mit einem Material mit hohem Brechungsindex infiltriert wird, bevor die ursprüngliche Geometrie weggeätzt wird. Durch diese Verfahrensführung wird die Ausgangsstruktur invertiert. Neben dieser klassischen Geometrie wurde auch bei der sogenannten Woodpile Struktur eine vollständige Bandlücke gefunden [172]. Diese ist aus stäbchenförmigem Silizium aufgebaut, wobei aufeinanderfolgende Lagen um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Aus dieser Anordnung, welche an einen Holzstapel erinnert, entstand der Name Woodpile-Struktur.

Bezüglich der theoretischen Vorhersage der Eigenschaften Photonischer Kristalle existieren bereits Software-Module, die sowohl das Design als auch die Größe der Bandlücke einer beliebigen Geometrie vorhersagen können. Einen Überblick gibt [173]. An dieser Stelle soll insbesondere eine Software namens MIT Photonic Bands (MPB) vorgestellt werden, die kostenfrei für das Betriebssystem Linux zur Verfügung steht [174]. Sie erlaubt die Berechnung der Bandlücken beliebiger Geometrien. Dabei sind lediglich die Differenz im Brechungsindex und als Geometrieparameter die erste Brillouinzone als Eingabeparameter notwendig. Gleichzeitig kann ein Grenzwert eingestellt werden (Standard: 2,5 %), oberhalb dessen eine Bandlücke als solche erkannt und angezeigt wird. Dazu wird auf der vertikalen Achse das Verhältnis von Wellenlänge zu Gitterkonstante gegen die Punkte der Brillouinzone aufgetragen. Diese Art der Visualisierung

ermöglicht die direkte Anzeige von Bandlücken.

## 2.5.2 Herstellungsverfahren

Die Verfahren zur Herstellung Photonischer Kristalle sind sehr vielfältig. In den vergangenen Jahren wurden zwar neue Ansätze entwickelt, allerdings sind auch diese noch weit von einer industriellen Umsetzung entfernt. Einen Überblick über Eigenschaften und Verfahren geben [175]. Im Folgenden werden die wichtigsten und bekanntesten Herstellungsmethoden vorgestellt.

Um die theoretisch vorhergesagten Eigenschaften experimentell nachzuweisen, wurden in der Vergangenheit Strukturen entwickelt, die Bandlücken im Bereich der Mikrowellen hatten. Aufgrund dieser Tatsache konnten diese Strukturen in Metallsubstrate gebohrt werden [176]. Dieses makroskopische Herstellungsverfahren hat den Vorteil, dass es einfach zu bewerkstelligen ist und zur Untersuchung und Maßschneidung der Eigenschaften eines PCs im gegebenen Wellenlängenbereich prädestiniert ist.

Die Herstellung Photonischer Kristalle mit Hilfe der EPD ist in [177–181] aufgezeigt. Dabei wird in allen Arbeiten die kolloidale Selbstanordnung monomodal verteilter, sphärischer Partikel aus Polymethymethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) oder  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  beschrieben. In einigen Arbeiten wird die EPD als Unterstützung zur Beschleunigung und Optimierung der Sedimentation genutzt. Auf diese Art und Weise wird die Prozesszeit verkürzt, wobei die optischen Eigenschaften ähnlich der ohne Feldunterstützung hergestellten Kristalle ist. Trotzdem liegt die Prozessdauer mit bis zu 21 Tagen immer noch in einem Bereich, der lediglich für die Grundlagenforschung von Interesse ist und nicht mehr als der Untersuchung der optischen Eigenschaften dienen kann [182]. Darüber hinaus hat die kolloidale Selbstanordnung in der beschriebenen Form zwei erhebliche Nachteile. Erstens weisen die so hergestellten Kristalle erhebliche Defekte auf, die die vorteilhaften Eigenschaften zunichte machen. Zweitens ist die gezielte Einbringung von Defekten nur bedingt möglich, so dass eine gezielte Herstellung zur Anwendung als optisches Bauteil schwer denkbar ist.

Neben diesen nasschemischen Verfahren existieren außerdem Verfahren, bei welchen auf die Expertise der Halbleiterindustrie gesetzt wird. So wird in [183] ein Verfahren beschrieben, welches auf der Röntgenlithografie basiert. Dazu wurden  $500 \mu\text{m}$  dicke PMMA Schichten selektiv bestrahlt, bevor die entstehenden Hohlräume mit einem präkeramischen Polymer gefüllt wurden. Zum Abschluss des Verfahren wurde die Struktur pyrolisiert, so dass ein SiCN-Kristall entstand, dessen Struktur aus vernetzten Stäben ähnlich eines Fischernetzes bestand. Dieser hatte eine Gitterkonstante von  $85 \mu\text{m}$  bei einer Stabdicke von  $22 \mu\text{m}$ . Daraus ergab sich eine Bandlücke für eine Frequenz von 2,4 THz. In Anlehnung an die Strukturierung von Wafern wird in [184]

ein Verfahren dargestellt, bei dem Furchen in eine Si-Wafer gebracht werden, die eine Breite von  $10\ \mu\text{m}$  haben. Danach werden diese durch kolloidale Selbstanordnung von PMMA gefüllt, so dass sie sich in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter anordnen. Das Vorhandensein einer Bandlücke wird durch Reflexionsmessungen belegt, wobei jedoch auf den REM-Aufnahmen eine hohe Fehlerdichte offenbart wird.

Weitere Methoden sind die holografische Lithografie wie in [185] beschrieben. Dabei werden vier Laserstrahlen zur Interferenz gebracht und über ein Photopolymer geführt. Dabei härten die belichteten Stellen aus, wohingegen der Rest nach Ende der Belichtung gelöst wird. So entsteht ein Gerüst, welches durch Infiltration mit einem hochbrechenden Material wie z.B.  $\text{TiO}_2$  infiltriert wird. Ein diesem ähnliches Verfahren ist die gezielte Gasphasenabscheidung (CVD), bei der das Substrat, auf welchem ein dreidimensionaler Photonischer Kristall wachsen soll, mittels Laserinterferenz selektiv erhitzt wird, so dass nur an erhitzten Stellen eine Abscheidung auftritt. Durch diese Kombination aus Holografie und CVD wird das gezielte, schichtweise Wachstum ermöglicht [186]. In [187] wird auf die Möglichkeiten des 'Micromachining' als Verfahren zur Herstellung von Photonischen Kristallen eingegangen. Mit ihrer Hilfe können Strukturen erzeugt werden, die eine Bandlücke im Bereich zwischen 3 THz und 300 THz aufweisen.

Neben den bisher vorgestellten Methoden wurden auch dreidimensionale Photonische Kristalle mittels kaltisostatischen Pressens (CIP) hergestellt [188]. Hier war die Ausgangsstruktur eine inverse Diamantstruktur, welche mittels Stereolithografie hergestellt wurde. Diese wurde mit einem keramischen Schlicker aus  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  infiltriert und anschließend kalt isostatisch gepresst. Nach Entbinderung und Sinterung entstand die fertige Struktur, die eine vollständige Bandlücke zwischen 14,7 und 18,5 GHz hatte. An diesem Beispiel zeigt sich, dass die klassische Verfahrenstechnik zur Herstellung von Photonischen Strukturen Grenzen hat. Immerhin hatte die vorgestellte Geometrie einen Gitterparameter von etwa 5 mm.

Ein dieser Arbeit verwandtes Verfahren ist die EPD mit Mikrogegenelektrode [189]. Dabei wurde eine horizontale Zelle verwendet, bei der eine der Elektroden rechteckig war. Die Gegenelektrode war ein  $50\ \mu\text{m}$  dicker Platindraht. Durch diesen Aufbau soll es möglich sein, einzelne  $500\ \text{nm}$  große Polystyrol-Latex-Kügelchen anzuordnen. Allerdings dürfen bei dieser Verfahrensführung Zweifel an der Kontrollierbarkeit des elektrischen Feldes aufkommen. Zur Anordnung einzelner Kugeln ist ein elektrisches Feld notwendig, welches sich lokal kontrollieren lässt. Davon ist bei diesem Aufbau jedoch nicht auszugehen. Ein Abwandlung dieser Methode ist in [190] vorgestellt. Dabei hat die Gegenelektrode im Gegensatz zur vorher erläuterten Anordnung Kegelform, wobei die Spitze in Richtung der flächigen Gegenelektrode zeigt. Mit dieser starren Anordnung soll ebenfalls ein homogenes elektrisches Feld zwischen den Elektroden

ausgebildet werden, welches die gezielte Anordnung der Kolloide ermöglicht. Analog zur Erklärung vorher gilt hier selbiges: Zweifel an der beschriebenen Verteilung des E-Feldes.

### 2.5.3 Anwendungen

Die Anwendung Photonischer Kristalle spielt nicht nur bei der Vision vom Bau eines Quantencomputers eine große Rolle, sondern auch in der klassischen Elektrotechnik. In [191] werden verschiedene Anwendungen und Anwendungsbereiche zusammengefasst präsentiert.

Zu den bereits langsam in den Alltag umgesetzten Anwendungen zählen die Photonischen Lichtleitfasern [192]. Dabei liegt ein Kern vor, welcher von einer periodischen Anordnung von 'Löchern' umgeben ist. Wird die dahinterstehende Theorie solcher Strukturen betrachtet, so stellt sich der Kern als Defektstelle heraus, so dass Wellen, welche sich entlang dieses Kerns ausbreiten, von der Ummantelung totalreflektiert werden. Eine andere Anwendung ist ein Photonischer Kristall, welcher als Filter für Terahertzwellen dient [193]. Im Gegensatz zu den 500 nm kleinen Strukturen, welche für den Einsatz von 1,5  $\mu\text{m}$ -Wellen notwendig sind, sind diese einfacher herzustellen, da die Strukturgröße im Bereich von Millimetern liegt und somit klassische Fertigungsverfahren angewandt werden können.

Im Bereich der Optik ist nicht nur die Anwendung im Lichtcomputer von Interesse. So ist es auch möglich, einen Photonische Kristall als Superprisma [194] oder als Superlinse [195] zu nutzen. In einem ähnlichen Zusammenhang soll eine solche Struktur bzw. ein definiert eingebrachter Defekt als ringförmiger Wellenleiter dienen. Dies wurde theoretisch in [196] beschrieben. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Anwendungen wurden in letztgenannter Arbeit nur Simulationen durchgeführt.

## 2.6 Die Finite-Elemente-Methode

Die Finite-Elemente-Methode (FEM) ist ein numerisches Verfahren zur Lösung elliptischer Differenzialgleichungen mit vorgegebenen Randwerten. Dazu wird das Gebiet, auf dem eine Lösung berechnet werden soll, in eine endlich große Anzahl von Teilgebieten, die Finiten Elemente, aufgespalten. Auf diesen Elementen werden Ansatzfunktionen definiert. Gängige Elemente sind beispielsweise Dreieckselemente im ebenen 2-D Fall bzw. Tetraederelemente im dreidimensionalen Fall. Die Ansatzfunktionen können entweder linear oder quadratisch sein. Bei der Wahl linearer Ansatzfunktionen besitzt ein Dreieckselement drei Knoten, bei einem quadratischen Ansatz besitzt

es sechs Knoten. Diese Ansätze in Kombination mit den partiellen Differenzialgleichungen, welche das physikalische Problem beschreiben, und den Randbedingungen führen zu einem Gleichungssystem, welches nach Lösung das Ergebnis des Problems liefert. Die mathematischen Grundlagen der FEM werden in [197] ausführlich erklärt. Am Beispiel der Festkörpermechanik wird die Anwendung der FEM z.B. in [198, 199] vorgestellt.

Bei der Wahl der Randbedingungen werden Dirichlet und Neumann Randbedingungen unterschieden. Erstere gibt einen Funktionswert direkt vor, wohingegen eine Neumann Randbedingung die Ableitung eines Funktionswertes vorgibt. In der Festkörpermechanik sind beispielweise die vorgegebenen Verschiebungen Dirichlet Randbedingungen. Dem gegenüber stehen mit den auf einen Körper wirkenden Kräften die Neumann Randbedingungen. Bei der Simulation eines elektrischen Feldes ist das Potenzial das Analogon zu den Verschiebungen. Das elektrische Feld ist den Kräften bzw. den Spannungen in der Festkörpermechanik gleichzusetzen.

## 2.6.1 Anwendung in der Ingenieurwissenschaft

Bei der Anwendung in der Ingenieurwissenschaft wird die Lösung eines technischen Problems in drei Teile gespalten. Der erste Teil ist das sogenannte Preprocessing, also die Erstellung und Vernetzung der Geometrie, für die eine Lösung berechnet werden soll. Mittlerweile gibt es für Konstrukteure die Möglichkeit, die mittels CAD angefertigten technischen Zeichnungen zu vernetzen und so die Eingabeparameter für eine FEM-Rechnung zu generieren. Der zweite Teil ist die Berechnung der eigentlichen Lösungen, die unter vorgegebenen Randbedingungen ermittelt werden. Der letzte Teil ist das sogenannte Postprocessing, womit die Visualisierung und grafische Auswertung der Lösungen gemeint ist. Soll beispielsweise die Spannungsverteilung in einem Flachstab in einem einachsigen Zugversuch (linear-elastisch) berechnet werden, so wird im ersten Schritt die Geometrie in ein FE-Netz überführt. Im zweiten Schritt wird die Lösung des Problems berechnet. Dabei spielt die Numerik eine große Rolle, da zur Lösung der Gleichungssysteme z.T. numerische Löser und Vorkonditionierer benutzt werden, um das System für die Berechnung zu vereinfachen. Das Ergebnis einer solchen Rechnung sind Zahlenwerte, die vom Postprocessor visualisiert werden.

Große Bedeutung hat die FEM in der Automobilindustrie erlangt, wo sie das Standardlösungsverfahren technischer, insbesondere von Festigkeitsproblemen ist. Neben einfachen Modellen zur Berechnung plastischen Fließens eines isotropen, metallischen Werkstoffs existieren auch wesentlich komplexere Modelle zur Beschreibung anisotropen Materialverhaltens [200] bzw. zur Beschreibung der Schädigung von Faserver-

---

bundwerkstoffen. So sind in [201, 202] CMCs aus SiC/SiC modelliert, wobei die Parameter anhand von Experimenten angepasst werden, um eine möglichst genaue und realitätsnahe Vorhersage treffen zu können.

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind röntgenamorphe, nanoskalige Kieselglaspulver, die mittels Flammhydrolyse hergestellt wurden [203, 204]. Der Handelsname lautet Degussa Aerosil OX50 für das Pulver mit 40 nm mittlerem Partikeldurchmesser und einer spezifischen BET-Oberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g. Degussa Aerosil A380 steht für ein Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 7 nm und einer spezifischen Oberfläche von 380 m<sup>2</sup>/g. Letzteres weist im Gegensatz zu OX50 eine enge Partikelgrößenverteilung auf. Die genauere Charakterisierung (Händlerangaben) ist in [205] gegeben.

Zur Bestimmung des Zeta-Potenzials des OX50, des A380 bzw. der Mischungen beider wurde ein Acoustosizer (Colloidal Dynamics, USA) benutzt. Dabei wurden mit Hilfe von Salzsäure (HCl) bzw. Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH; Merck, Deutschland) die pH Werte von 1,5 bis 12 durchtitriert.

## 3.2 Herstellung der Suspensionen

Zur Herstellung der wässrigen Suspensionen wurde bidestilliertes Wasser verwendet, welches eine spezifische Leitfähigkeit von 1,4 μS/cm und einen pH von 5,0 hat. Zur Einstellung des pH-Wertes der Suspensionen wurde dem Wasser TMAH zugegeben. Diese Base hat einen pH von 13 und eine Leitfähigkeit von 252 mS/cm. Bei Pulvermischungen von OX50 und A380 wird dies in der Form 'OX50/A380' angegeben. So bedeutet 75/25 eine Pulvermischung, die aus 75 Gew.-% OX50 und 25 Gew.-% A380 besteht.

### 3.2.1 Mechanisches Dispergieren

Die mechanische Dispergierung wurde mit einem Labordissolver (Dispermat N1) der Firma VMA Getzmann durchgeführt. Dabei wird die Energie mechanisch durch eine sich schnell drehende Dissolverscheibe eingebracht. Diese ist in ihrer Form so optimiert, dass optimale Strömungsverhältnisse erzielt werden. In dieser Arbeit werden

die Suspensionen mit 30 % der Maximalleistung während 8 min dispergiert und mit der Abkürzung 'mech' gekennzeichnet.

### 3.2.2 Ultraschall dispergierung

Neben der mechanischen Dispergierung wurden einige Suspensionen zusätzlich mit Ultraschall (US) dispergiert (Branson Sonifier W450, 400 W Maximalleistung, Firma G. Heinemann, Deutschland). Diese wurden mit der Bezeichnung 'US' gekennzeichnet. Dazu wurde zuerst während 5 min mechanisch mit einer Leistung von 30 % der Maximalleistung dispergiert, bevor Ultraschall eingesetzt wurde. Dieser wurde während 3 min (80 W) und einer Puls-/Pausedauer von 0,5 s eingebracht. Gleichzeitig muss die Suspension auf Grund des hohen Energieeintrags permanent gerührt und gekühlt werden. Abschließend wurde abermals während 3 min bei 30 % mechanisch dispergiert.

## 3.3 Charakterisierung der Suspensionen

Im Stand der Technik wurde bereits der große Einfluss der Suspensionseigenschaften auf die Grünkörpereigenschaften dargestellt. Aus diesem Grund kommt der Charakterisierung und auch der Optimierung der Suspensionseigenschaften eine große Bedeutung zu. Deshalb wurden die im folgenden erläuterten Messmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften angewandt.

### 3.3.1 Viskosität

Die Viskosität geht näherungsweise reziprok in die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel bei der EPD ein. Dies bedeutet in erster Näherung, dass eine niedrige Viskosität zu einer besseren Partikelbeweglichkeit führt. Aus diesem Grunde wurde die Viskosität mittels eines Haake Rheostress 1 (International Thermo Haake, Karlsruhe) Viskosimeters gemäß DIN 53019 Serie 1 mit einem Rotor Z34 untersucht. Dabei wurde die dynamische Viskosität, also die Viskosität als Funktion der Scherrate, bestimmt. Bleibt die Viskosität über einen weiten Scherbereich konstant, so bezeichnet man deren Verhalten als Newtonisch. Nimmt die Viskosität mit steigender Scherrate zu, so nennt man dieses Verhalten scherverflüssigend. Tritt das Gegenteil auf, d.h. verfestigt sich die Suspension mit steigender Scherrate, so ist sie scherverfestigend.

### 3.3.2 Partikelgrößenverteilung

In Anbetracht der Tatsache, dass die untersuchten Suspensionen aus nanoskaligen Pulvern bestanden, kam für die Bestimmung der Partikelgröße in der Suspension die Laserbeugung nicht in Frage. Erstens wurden die Ergebnisse einer solchen Untersuchung verfälscht, da zum Anwenden dieser Methode eine Verdünnung und damit eine starke Absenkung des Füllgrades notwendig ist. Zweitens wurden durch die vorliegenden Pulver die Grenzen dieses Verfahrens erreicht. Nach Herstellerangaben (Malvern Mastersizer) ist die Untergrenze für diese Methode 20 nm, jedoch zeigt sich in Vorversuchen, dass für alle vorliegenden Suspensionen, unabhängig von Füllgrad oder pH, die gleiche Partikelgröße von 120 nm vorlag. Da dies unwahrscheinlich ist, wurde die Partikelgrößen mit einem Colloidal Dynamics DT 1200 (Quantachrome GmbH, Deutschland) bestimmt. Dieses Gerät beruht auf der elektroakustischen Theorie. Seine Funktionsweise ist in [206] hergeleitet und ausführlich diskutiert.

### 3.3.3 Stabilitätsbestimmung mittels ATR-Spektroskopie

Eine weitere wichtige Eigenschaft, insbesondere in Bezug auf die industrielle Umsetzung der EPD ist die Stabilität der Suspension. Damit ist ihre Neigung zur Sedimentation gemeint. Je stabiler eine Suspension ist, desto weniger klein ist das Sediment, welches sich am Boden der Suspensionskammer befindet. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund, dass ein höherer Füllgrad zu einer höheren relativen Dichte führt, zu beachten. Lokale Konzentrationsänderungen führen zu lokal höheren Dichten, so dass die Gefahr der Einbringung von Eigenspannungen in den Sinterling gegeben ist.

Aus diesem Grund wurde die Stabilität der verwendeten Suspensionen mittels ATR (attenuated total reflection) Spektroskopie untersucht. Dabei wurden 20 ml Suspension auf einen rechteckigen Germaniumeinkristall gegeben. Anschließend lässt man Licht in diesen Kristall einfallen, welches an den Wänden im Innern totalreflektiert wird. Da mit jeder Reflexion an der Fläche, auf der sich die Suspension befindet, eine evaneszente Welle wenige Mikrometer in die Suspension eindringt, wird diese bei einer bestimmten Wellenzahl absorbiert, so dass im detektierten, austretenden Spektrum ein Intensitätsverlust wahrgenommen wird. Im Falle der Kieselglassuspensionen wird das Augenmerk auf  $1100\text{ cm}^{-1}$  gelegt, da dort die asymmetrische Si-O-Schwingung angeregt wird. In der Praxis bedeutet dies, dass eine stark sedimentierende Suspension einen höheren Anteil bei dieser Wellenzahl absorbiert. Dadurch kann die Stabilität zweier oder mehrerer Suspensionen verglichen werden. In dieser Arbeit wurden daher die Spektren über einen Zeitraum von 3 Stunden aufgenommen (Bruker IFS 66v, Software OPUS, USA).

### 3.3.4 Aufbau der Zelle für die EPD

Der Aufbau der Zelle, mit welcher die Proben hergestellt wurden, ist in Abbildung 3.1 schematisch skizziert. Die Zelle hatte einen Querschnitt von  $3,7 \times 3,8 \text{ cm}^2$ . Dabei waren Suspensions- und Ausgleichskammer zusammen 3 cm lang, wobei die Ausgleichskammer mit einer Länge von 0,5 cm fünfmal kleiner war als die Suspensionskammer. Die Elektroden deckten den ganzen Querschnitt ab, so dass die Membran von einem als homogen angenommenen Feld durchsetzt war. Aufgrund des pH-Wertes der Suspensionen von 12 bewegten sich die Partikel zur Anode wie in der Darstellung gezeigt.

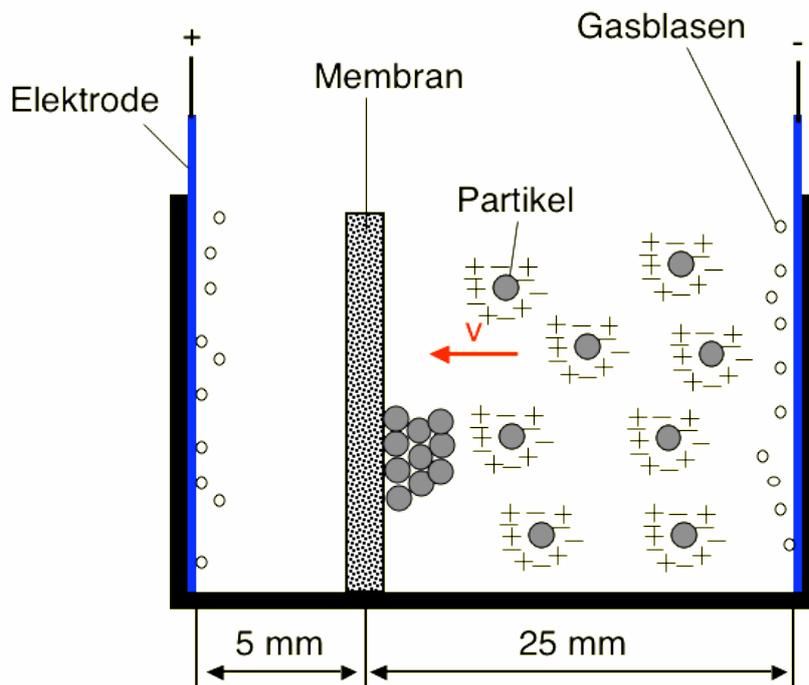


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verwendeten EPD-Zelle

Die Parameter bei der Herstellung der OX50 bzw. OX50/A380 Grünkörper waren ein E-Feld von  $5 \text{ V/cm}$ , eine Abscheidezeit von  $5 \text{ min}$  und ein Verhältnis der Leitfähigkeiten von  $1:10$ . Das heißt, dass die Ausgleichsflüssigkeit eine zehnmal höhere Leitfähigkeit als die Suspension hatte. Als Membran wurde ein Dialyseschlauch aus regenerierter Zellulose verwendet.

Bei der Herstellung der Mikrostrukturen wurde dieser Aufbau auch verwendet. Lediglich die Membran war entweder aus PES oder Gips (s. Kapitel 3.5).

### 3.3.5 Trocknung der Grünlinge

Die Grünlinge wurden bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Lediglich diejenigen, die einen hohen Gehalt an A380 enthielten ( $> 25 \text{ Gew.-%}$ ), wurden in gesättigter At-

mosphäre getrocknet. Dazu wurden sie in ein Gefäß gegeben, das sehr kleine Öffnungen besaß, so dass lediglich 0,001 % der Gesamtoberfläche als Lüftung dienten. Durch diese langsame Trocknung, die 14 Tage bis 3 Wochen dauerte, konnte Rissbildung auch bei Proben mit einem Durchmesser von 30 mm vermieden werden.

### 3.3.6 Sinterung im Zonensinterofen

Die Sinterung im Zonensinterofen fand bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1400 °C statt. Die Geschwindigkeit betrug bei allen Versuchen 8 cm/min. Ein Sintervorgang dauerte dabei etwa 40 min.

## 3.4 Charakterisierung der Grünkörper

Neben den Eigenschaften der Suspensionen spielen die Eigenschaften der mittels EPD hergestellten Grünlinge eine weitere Rolle. Wie im Stand der Technik bereits erläutert wurde, kann eine nanoskalige Zweitphase in den Grünkörper eingelagert werden, um dem Sinterkörper diverse Eigenschaften wie Färbung z.B. zu verleihen. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Einfluss der Verfahrensparameter zu untersuchen, um solche Eigenschaften maßschneidern zu können.

### 3.4.1 Bestimmung der relativen Dichte

Die Bestimmung der Dichte der Grünkörper erfolgte nach dem Archimedes-Prinzip. Dazu wurden die getrockneten Grünkörper mit Lack versiegelt. Danach wurde deren Gewicht zuerst an Luft und anschließend in Ethanol bestimmt. Damit konnte durch Kenntnis der Dichte des Ethanols - (die wiederum von der Temperatur abhängt) die relative Gründichte bestimmt werden. Da es sich bei den verwendeten Materialien um röntgenamorphes Kieselglas handelt, war die maximale Dichte  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichteangaben in dieser Arbeit lauten %TD, d.h. % der theoretischen Dichte, was sich auf den zuvor genannten Wert bezieht. Eine Dichte von 50 %TD bedeutet somit für Kieselglas  $1,1 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.4.2 Bestimmung der Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilung ist ein entscheidender Faktor bei der Einlagerung nanoskaliger Zweitphasen, wie es zum Beispiel bei einem Goldrubinglas, welches auf pulvertechnologischen Wege hergestellt wurde, der Fall ist. Aus diesem Grund wurden die EPD-Grünkörper mittels Quecksilberporosimetrie (CE Instruments Pascal 140/440,

Deutschland) untersucht. Bei diesem Verfahren wird Quecksilber (Hg) genutzt, da Hg nur sehr wenige Materialien benetzt. Entsprechend dieser Tatsache muss ein Druck  $p$  aufgebracht werden, um eine als zylindrisch angenommene Pore mit Radius  $r$  mit Hg zu füllen. Trotz der Vereinfachung der Annahme zylinderförmiger Poren hat sich die Hg- porosimetrie als Verfahren zur Charakterisierung von Grünkörpern bewährt. Die Korrelation zwischen Druck und Porengröße wurde von Washburn beschrieben [207]. In dem Versuchsaufbau wird ein Zyklus bestehend aus Druckaufbau und -abbau durchgeführt. Dadurch ist es möglich, auftretende Fehler, welche durch den so genannten ink-bottle Effekt hervorgerufen werden, zu erkennen. Darunter versteht man die Verfälschung der Porengröße  $r$  durch eine vorhandene kleinere Öffnung mit Radius  $r_1$ , welche der Pore mit Radius  $r$  vorgeschaltet ist. Würde nur ein Zyklus durchgeführt, so würde nur der Radius  $r_1$  (fälschlicherweise) detektiert. Durch den zusätzlichen Schritt des Druckabbaus bzw. das Durchlaufen einer Hysterese kann ein solcher Fehler minimiert werden.

### 3.4.3 Ultraschalllaufzeitmessungen

Zur Bestimmung des Elastizitäts- und Schubmoduls wurden Ultraschalllaufzeitmessungen an den Grünlingen durchgeführt. Dazu wurden diese auf der Ober- und Unterseite mit Nagellack versiegelt, um ein Eindringen des Koppelmittels zu vermeiden. Anschließend wurden mit einem Prüfkopf für Longitudinal- und einem für Transversalwellen die Laufzeiten  $t_{\text{long}}$  und  $t_{\text{shear}}$  gemessen, welche der Ultraschall für das Zurücklegen der doppelten Dicke  $d$  der Probe benötigt (Rückwandecho). Dabei betrug die Messfrequenz konstant 5 MHz. Aus dieser Messung wurde außerdem die Schallschwächung bestimmt. Schließlich wurden nach den Formeln

$$\mu = G = v_{\text{shear}}^2 \cdot \rho = \frac{4 \cdot d^2}{t_{\text{shear}}^2} \cdot \rho \quad (3.1)$$

$$E = \frac{\mu \cdot (3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad (3.2)$$

$$\lambda = \frac{4 \cdot d^2}{t_{\text{long}}^2} - 2 \cdot \mu \quad (3.3)$$

der Schub- bzw. E-Modul berechnet - siehe dazu z.B. [208, 209].  $\lambda$  und  $\mu$  sind die Lamé-Koeffizienten und  $\rho$  die Dichte des Materials.

## 3.5 Membranherstellung

Wie im Stand der Technik erläutert, werden verschiedene Anforderungen an die Membran gestellt. Neben der Benetzbarkeit durch Wasser muss diese auch ionenleitend sein, also Poren besitzen. Aus diesem Grunde werden im Folgenden zwei verschiedene Verfahren zur Herstellung einer solchen Membran erläutert. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass beide Verfahren die Herstellung beliebiger Geometrien erlauben und gleichzeitig formstabil sind.

### 3.5.1 Interpartikuläre Vernetzung von PMMA

Eine Möglichkeit der Herstellung einer formstabilen Membran ist die interpartikuläre Vernetzung von PMMA (Polymethylmethacrylat). Eine solche Membran wurde als Stütze bei den Versuchen zum Rapid Prototyping hinter dem Dialyseschlauch positioniert. Zur Herstellung wurden PMMA-Kügelchen einer mittleren Größe von  $100\ \mu\text{m}$  (Scientific Polymer Products, Inc., USA) verwendet. Diesen wurde als Monomer MMA (Sigma Aldrich, USA), Tergitol (Fluka Chemie) als Initiator der Polymerisation und bidestilliertes Wasser zugegeben. Auf diese Art und Weise werden die PMMA-Partikel untereinander vernetzt. Während dieser Polymerisation wird das viskose Gemisch in Formen gegossen, so dass beliebig strukturierte Membranen hergestellt werden können. Nach der Verfestigung der Masse wurden die Membranen entformt und in bidestilliertem Wasser gelagert.

### 3.5.2 Lösemittelaustausch bei PES

Da die PMMA-Membran aufgrund der Größe des Ausgangspulvers eine hohe Oberflächenrauigkeit besitzt, wurden in der vorliegenden Arbeit außerdem Membranen aus Polyethersulfon (PES) verwendet (Radel H2000T, Solvay, Belgien). Deren Herstellung erfolgte durch einen Lösemittelaustausch. Dazu wurden PES Flocken in N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die so erhaltene viskose Masse wurde in oben bereits erwähnte Formen gegossen und anschließend mit bidestilliertem Wasser abgelöscht. Insgesamt lagerten die Membranen 3 Tage in dem Wasserbad, bevor sie entformt wurden.

### 3.5.3 Laserstrukturierung von Gipsmembranen

Die Gipsmembranen wurden aus Cehalit Z (Fa. Hafner, Deutschland) gefertigt. Dazu wurde das Pulver mit Wasser entsprechend der Herstellerangaben vermengt und

in Formen gegossen. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur wurden diese Proben planparallel geschliffen und anschließend mittels eines CO<sub>2</sub>-Lasers (Rofin Sinar Technologies, USA) mit einer Wellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  strukturiert. Die maximale Leistung betrug 100 W, wobei für die vorliegende Arbeit mit prozentualen Werten der Maximalleistung gearbeitet wurde. So bedeutete 70 % der Maximalleistung eine Leistung von 70 W. Dabei wurde immer im Fokus gearbeitet, so dass diese Angabe aus Gründen der Einfachheit der Leistung pro Flächeneinheit vorzuziehen ist. Die Pulsfrequenz betrug konstant 20 kHz. Der Strahl wurde durch die Software SAMlight (SCAPS GmbH, Deutschland) gesteuert.

### 3.5.4 Strukturuntersuchung

Die Untersuchung der Mikrostrukturen erfolgte entweder mittels Lichtmikroskopie (Leica Lichtmikroskop mit 5-100 facher Vergrößerung, ColorView Soft Imaging Kamera, Auswertesoftware AnalySis (Olympus)) oder mittels Rasterelektronenmikroskop (Jeol SEM 7000, Japan). Zusätzlich wurden mit Hilfe eines 3D-Scanners (Denta-Scope, BEGO Bremer Goldschlägerei, Deutschland) die Oberfläche vermessen, trianguliert und mit Hilfe der Software ScanOS ausgewertet. Dabei war die Definition einer Bezugsebene (Null-Ebene) notwendig. Alle absoluten Werte der Höhenprofile sind daher immer in Bezug zu dieser Ebene zu setzen, die standardmäßig mit der Membranoberfläche zusammenfällt.

## 3.6 Strukturierung mittels EPD als Rapid-Prototyping Verfahren

Neben der Herstellung beliebiger Geometrien über Membran-EPD wurde auch ein auf elektrophoretischer Abscheidung basiertes Rapid-Prototyping (RP) Verfahren entwickelt. Die zu dieser Entwicklung gehörenden Experimente und Simulationen werden im Folgenden beschrieben.

### 3.6.1 CAM-Ansatz zur Herstellung zweidimensionaler Strukturen

Nach der Herstellung punktförmiger Abscheidungen wurde die entwickelte Elektrodengeometrie mit einer CAM-Einheit, einem 6-Achs Roboterarm (FANUC RoboMate 600i, Japan), gekoppelt. Dadurch konnten vorher programmierte Wege entlang der Membran abgefahren werden, so dass die Fabrikation zweidimensionaler Geometrien charakterisiert werden konnte und die Strukturtreue untersucht werden konnte. Modell-

system dabei war eine OX50 Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew.-%. Den Aufbau zeigt Abbildung 3.1. Allerdings war die Ausgleichskammer auf Grund der Verfahrensführung genuso groß wie die Suspensionskammer. Als Membran diente eine 1 mm dicke PMMA Membran zur Formstabilität und ein Dialyseschlauch zur Vereinfachung der Entformung der Abscheidkörper. Bei einigen Versuchen wurde außerdem eine Gegenfeld von 1 V/cm angelegt.

### 3.6.2 Array-Ansatz zum Rapid Prototyping mittels EPD

Bei der Untersuchung zum Array-Ansatz wurde die Zelle verwendet, die in Abbildung 3.2 dargestellt ist.

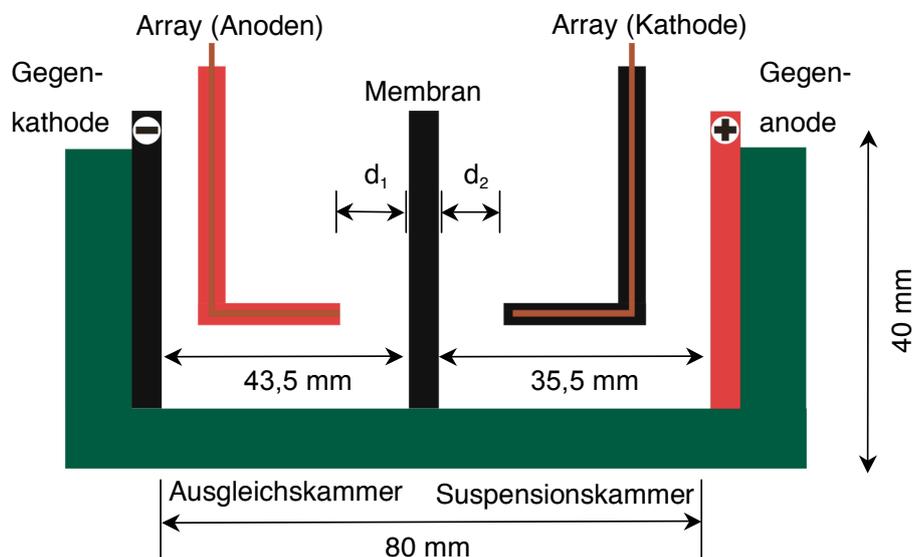


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der beim Array-Ansatz verwendeten Zelle

Dabei bezeichnet  $d_1$  den Abstand des Array von der Membran in der Suspensionskammer. Der Abstand  $d_2$  ist derjenige zwischen Membran und Array in der Suspensionskammer. Um den Gesamtabstand der Elektroden zu ermitteln, musste 1 mm hinzuaddiert werden, da die Membran, welche aus PMMA und einem Dialyseschlauch bestand, eine Dicke von 1 mm hatte. Bei einigen Abscheidungen wurde ein Gegenfeld angelegt, welches gerade so groß war, dass keine Abscheidung an der Membran aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen Ausgleichsflüssigkeit und Suspension stattfand. Das Gegenfeld bewegte sich in der Größenordnung von 0,25 - 0,5 V/cm und war wesentlich kleiner als das Abscheidfeld.

## 3.7 Simulationen

### 3.7.1 Simulation der Verteilung des elektrischen Feldes

Bei der Weiterentwicklung der EPD zum RP-Verfahren ist die lokale Abscheidung erforderlich. Da mit dem im vorangehenden Kapitel beschriebenen Versuchsaufbau eine solche Abscheidung nicht notwendig ist, wurden verschiedene andere Elektrodengeometrien untersucht, für die die Verteilung des elektrischen Feldes zwischen Kathode und Anode simuliert wurde. Dazu wurde die Software FlexPDE (PDE Solutions Inc, USA) genutzt, welche mittels der Methode der Finiten Elemente (FEM) numerische Lösungen vorgegebener Differentialgleichungen mit konstanten Randbedingungen berechnet. Im Falle der Feldverteilung wurde die Gleichung

$$\operatorname{div}(\epsilon_r \operatorname{grad} U) = 0 \quad (3.4)$$

mit

$$\operatorname{grad} U = E \quad (3.5)$$

gelöst. Als Randbedingungen wurden die angelegten Potenziale  $U_+ = U_{\text{ges}}/2$ , sowie  $U_- = -U_{\text{ges}}/2$  und die Permittivitäten  $\epsilon_r$  vorgegeben. Während der Rechnung wurden die Werte konstant gehalten. Zusätzlich wurde bei der Berechnung der Feldverteilung an der abgeschirmten Elektrode ein Potenzial von  $U = 0$  V als Potenzial der Abschirmung angenommen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse wurde nicht das elektrische Feld grafisch dargestellt, sondern das Potenzial. Beide sind durch obenstehende Gleichung miteinander verknüpft. In den Plots der Ergebnisse ist das E-Feld umso größer, je größer die Steigung der Äquipotenzialfläche ist.

### 3.7.2 Stabilitätsanalyse mittels FEM

Bei der Untersuchung der Prototypstruktur eines Photonischen Kristalls wurde dessen Stabilität mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente untersucht (Software Abaqus, ABAQUS, Inc, USA). Dazu wurde Isotropie angenommen, wobei als Eingabeparameter die elastischen Konstanten E und G (bzw.  $\mu$ ) notwendig waren. Die Simulation lieferten als Ergebnis Eigenwerte  $\lambda_i$ , wobei i für die i-te Knickmode steht. Zur Anregung des i-ten Versagenfalls ist eine Aufbringung einer Maximallast  $F_{\text{max}}$  notwendig, für die gilt:

$$F_{\text{max}} = \lambda_i \cdot F_{\text{appl}} \quad (3.6)$$

wobei  $F_{\text{appl}}$  der tatsächlich aufgebrachten Last entspricht.

# 4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der Experimente vorgestellt. Ziel der Arbeit war die Herstellung ausgewählter Prototypstrukturen mittels EPD aus nanoskaligen Pulvern und deren Mischungen.

Dazu wurde zuerst das verwendete Pulver auf seine Eigenschaften charakterisiert. Danach wurde der Einfluss der Dispergiermethode auf die Eigenschaften der Suspensionen und Grünkörper untersucht, um Möglichkeiten der Verfahrensoptimierung auszuloten. Insbesondere die Verwendung einer Pulvermischung aus zwei nanoskaligen Pulvern war einer der Hauptpunkte. Außerdem wurden die elastischen Konstanten an Grünkörpern, welche aus einer ausgewählten Pulvermischung abgeschieden wurden, bestimmt. Mit diesen Daten wurde die Struktur eines Photonischen Kristalls untersucht und einer Stabilitätsanalyse unterzogen. Dies soll nachweisen, dass die Grünstrukturen die notwendige Stabilität zur Herstellung auf pulvertechnologischem Wege aufweisen. Darüber hinaus wurden Mikrostrukturen nach dem Membran-Verfahren hergestellt, bei denen untersucht wurde, ob gezieltes Ausnutzen des Sinterschrumpfs zu einem Herunterskalieren der abgeschiedenen Geometrie genutzt werden kann. Die angewandten Methoden waren sowohl die Herstellung einer Membran aus einem Polymer, welches durch einen Gießprozess strukturiert wurde, als auch die Laserstrukturierung einer Gipsmembran. Des Weiteren wurde die EPD zum Rapid-Prototyping Verfahren modifiziert. Dazu war die Entwicklung einer neuartigen Elektrodengeometrie notwendig, bei der sich ein elektrisches Feld lokal ausbildet. Unterstützt wurden die Experimente durch Simulationen, bei denen die Verteilung des elektrischen Feldes mittels der Finiten-Elemente-Methode (FEM) berechnet wurde.

## 4.1 Charakterisierung der Pulver

Bei den verwendeten Kieselglaspulvern handelte es sich um mittels Flammhydrolyse hergestellte Pulver der Firma Degussa. Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse der XRD-Messung. Bei beiden Pulvern existieren keine scharfen Peaks, denen eine kristalline Phase zugeordnet werden kann. Es wird deutlich, dass die beiden Kurven nahezu identisch verlaufen. Folglich sind beide Pulver röntgenamorph und können somit zur Herstellung transparenter Formkörper verwendet werden. Im Vergleich dazu ist das

kristalline Spektrum von Quarz gezeigt, bei dem der im Falle eines röntgenamorphen Pulvers größte Peak zu den beiden Hauptpeaks aufgeteilt werden kann. Die kleineren Peaks werden auch aufgelöst, verschwinden allerdings bei der amorphen Phase im Rauschen.

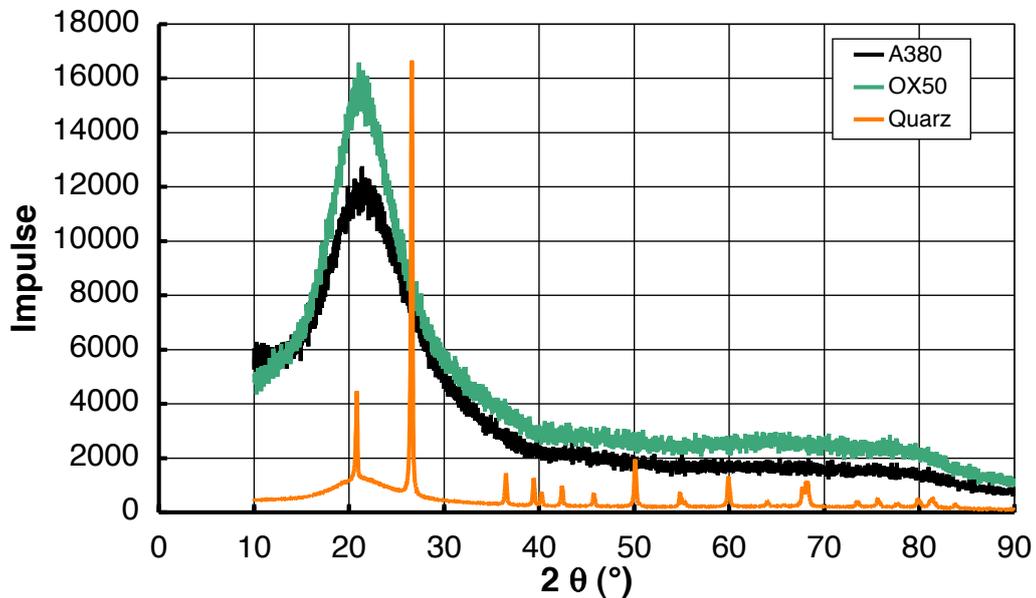


Abbildung 4.1: Ergebnisse der XRD-Messung an OX50 und A380 im Vergleich zu Quarz

Zur Überprüfung der Partikelgrößenverteilung, wie sie in den Herstellerangaben [205] aufgeführt sind, wurden beide Pulver im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Abbildung 4.2 zeigt die Aufnahmen der beiden in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pulver.

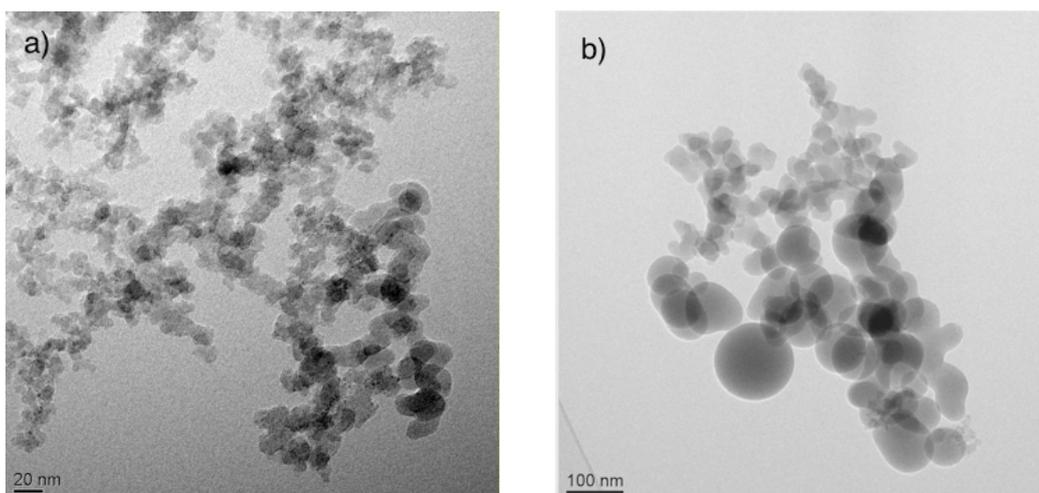


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme von a) A380 und b) OX50

Bei A380 in a), welches mit einer mittleren Partikelgröße von 7 nm angegeben ist, sind vernetzte Agglomerate zu erkennen. Dabei fällt auch auf, dass die Primärpartikelgröße

zum Teil deutlich größer als 7 nm ist, insbesondere im unteren Teil auf der rechten Seite der Abbildung 4.2 a). Aufgrund dieser Tatsache ist eine gute Dispergierung notwendig, um eine Partikelgrößenverteilung nahe der Primärpartikelgröße zu erreichen. Beim OX50 hingegen, welches in 4.2 b) dargestellt ist, bestätigt sich die breite Partikelgrößenverteilung. Zu erkennen sind beispielsweise Partikel mit einer Größe von etwa 100 nm als auch Partikel, welche ca. 10 nm groß sind. Die feineren Teilchen bei OX50 sind ähnlich agglomeriert und liegen nicht vereinzelt vor.

Zur Verwendung einer stabilisierten Suspension ist die Kenntnis des  $\zeta$ -Potenzials notwendig. Abbildung 4.3 zeigt das Ergebnis.

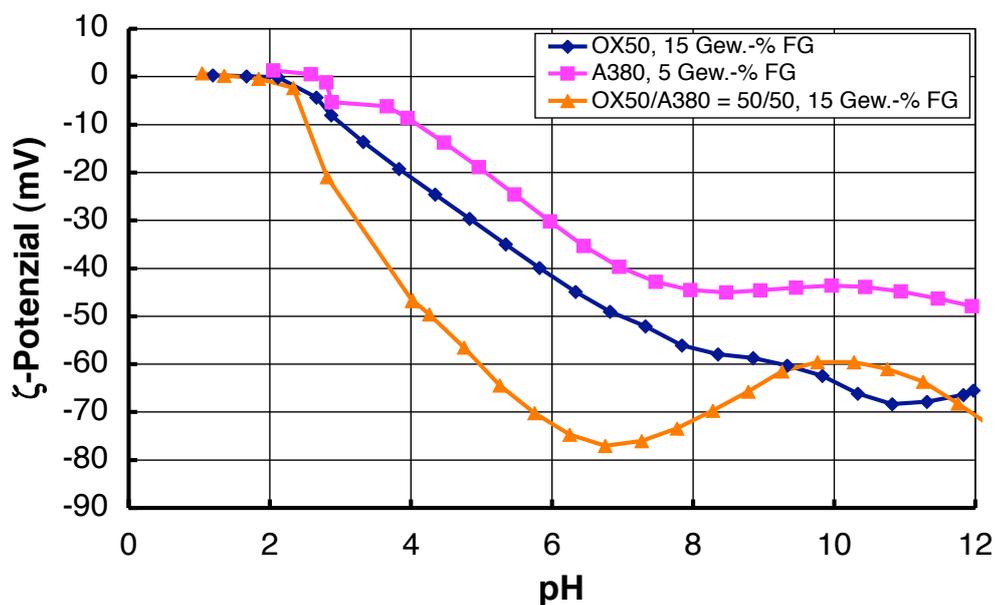


Abbildung 4.3:  $\zeta$ -Potenzial von OX50, A380 und deren Pulvermischung in Abhängigkeit des pH

Es zeigt sich, dass für alle Pulver bzw. -mischungen der isoeletrische Punkt zwischen pH 2 und 2,3 liegt. Entscheidend ist jedoch der basische Bereich, da in diesem klassischerweise mit Kieselglaspulver gearbeitet wird. Man erkennt, dass reines OX50 mit zunehmendem pH ein abnehmendes Zeta-Potenzial aufweist, welches sich mit einem Minimum von -68 mV bei pH 11 bewegt. A380 hat ebenfalls ein Maximum bei pH 12. Dies ist jedoch mit -48 mV kleiner als das der größeren Partikel. Bei der Verwendung der Pulvermischung fällt das Zeta-Potenzial bis pH 7 auf einen Wert von -76 mV stärker ab als bei OX50 oder A380. Bis zu pH 10 nimmt der Wert wieder auf -60 mV zu, bevor mit weiter steigendem pH ein Absinken auf -71 mV bei pH 12 festgestellt wird.

## 4.2 Suspensionscharakterisierung

Die Eigenschaften der Suspension spielen bei der Prozesskette der EPD eine entscheidende Rolle. Daher werden diese ausführlich untersucht. Besonderes Augenmerk wird auf den Einfluss der Dispergierung auf die Partikelgrößenverteilung bzw. auf die Viskosität gelegt. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund sinnvoll, dass in dieser Arbeit nanoskalige Pulver verwendet werden, bei denen stärkere Wechselwirkungen herrschen als bei Pulvern mit einer Partikelgröße im  $\mu\text{m}$ -Bereich.

### 4.2.1 Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50 Suspensionen

#### 4.2.1.1 Einfluss auf die Viskosität

Die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Dispergiermethode auf die Viskosität der Suspension (pH 12) sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Man erkennt bei den untersuchten Füllgraden z. T. beträchtliche Unterschiede in der Viskosität. Lediglich für den geringsten untersuchten Füllgrad von 30 Gew.-% wird eine Viskosität gefunden, die für beide Dispergiermethoden im gleichen Bereich um 10 mPa·s liegt. Aufgrund des konstanten Wertes ist dieses Verhalten als newtonisch anzusehen. Erste Unterschiede zwischen den beiden Dispergierarten werden für die Suspension festgestellt, deren Feststoffgehalt 40 Gew.-% beträgt. Bei der mit Ultraschall behandelten Suspension liegt für eine Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$  eine Viskosität von 28 mPa·s vor. Diese nimmt mit steigender Scherrate auf einen Wert von 17 mPa·s für eine Scherrate von  $514 \text{ s}^{-1}$  ab. Wird die gleiche Suspension rein mechanisch dispergiert, so beträgt die Viskosität für die niedrigste untersuchte Scherrate etwa 80 mPa·s und nimmt mit steigender Scherrate auf einen Wert von 28 mPa·s ab. Dies entspricht für kleine Scherraten einer Abnahme um Faktor vier. Diese Differenz wird für einen Füllgrad von 50 Gew.-% wesentlich signifikanter. Für die kleinste untersuchte Scherrate ist die Viskosität der Suspension, welche mit Ultraschall dispergiert wurde, etwa zehn mal kleiner als die der Suspension, welche rein mechanisch dispergiert wurde. Für Letztere variiert die Viskosität zwischen 80 mPa·s für kleine Scherraten und etwa 30 mPa·s für große Scherraten. Gleichzeitig wird deutlich, dass die Viskosität dieser Suspension identisch mit der mechanisch dispergierten mit 40 Gew.-% Füllgrad ist. Somit kann mit Hilfe der Ultraschallbehandlung der Füllgrad um 10 Gew.-% erhöht werden ohne die viskosen Eigenschaften zu ändern. Für einen Füllgrad von 50 Gew.-% liegt die Viskosität der Suspension zwischen 1000 mPa·s und 100 mPa·s. Dieser starke Abfall macht deutlich, dass diese Suspension keine newtonsche Flüssigkeit mehr ist. Bei einem Füllgrad von 60 Gew.-%

liegt für die Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$  die Viskosität der mechanisch dispergierten Suspension etwa 3,5 mal höher als die der Ultraschall behandelten. Letztere liegt in einem Bereich von  $2500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bzw.  $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für eine Scherrate von  $514 \text{ s}^{-1}$ . Die viskosen Eigenschaften der mechanisch dispergierten Suspension mit diesem Füllgrad beginnen bei  $8900 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für die kleinste Scherrate und sinken auf  $310 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für die größte untersuchte Scherrate. Auch diese beiden Fälle weisen eine starke Scherverflüssigung auf.

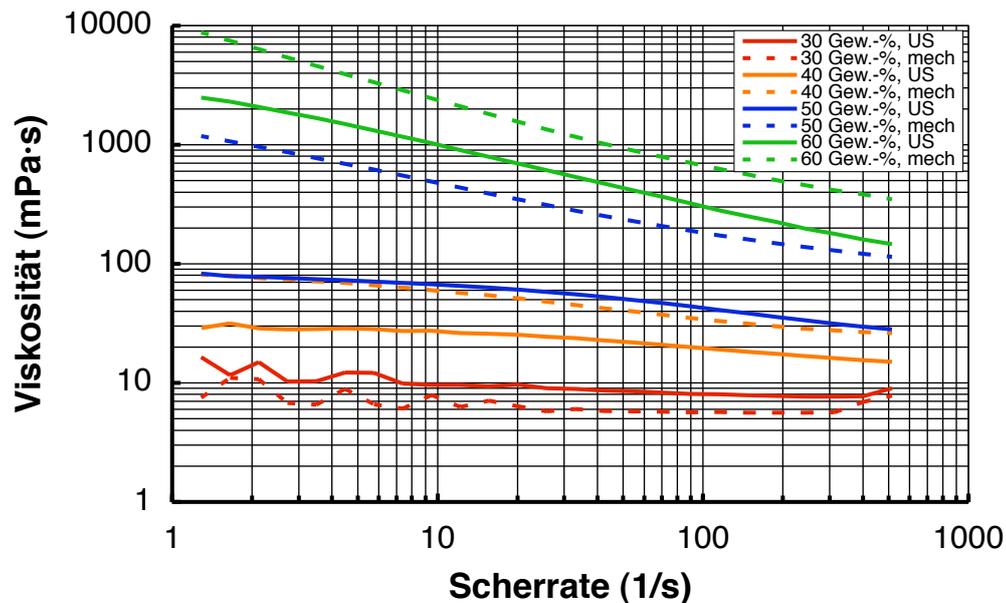


Abbildung 4.4: Viskosität von OX50 Suspensionen mit verschiedenen Füllgraden nach Ultraschall und mechanischer Dispergierung

#### 4.2.1.2 Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt entsprechend der im Stand der Technik vorgestellten Methode. Um die Genauigkeit des Fits zwischen Theorie und Messergebnissen zu demonstrieren, sind in Abbildung 4.5 die Schallschwächung der Probe und die beiden Fits für eine bimodale und eine Lognormal-Verteilung dargestellt. Die angefitzten Kurven stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein. In diesem Diagramm wird außerdem ersichtlich, dass für eine OX50 Suspension mit einem Füllgrad von 40 Gew.-% bei einer Frequenz von 20 MHz eine Schallschwächung von etwa  $0,5 \frac{\text{dB}}{\text{mm}\cdot\text{MHz}}$  auftritt. Diese steigt mit zunehmender Frequenz auf einen Wert von etwa  $2 \frac{\text{dB}}{\text{mm}\cdot\text{MHz}}$  an. Aufgrund dieser Erhöhung des Wertes auf ein Vierfaches des Ausgangswertes wird auch der experimentelle Aufbau verdeutlicht, bei dem Sender und Empfänger keinen konstanten Abstand haben, sondern dieser je nach Frequenz angepasst wird. Des Weiteren wird ersichtlich, dass die gefitteten Werte bis zu einer Frequenz von etwa 23 MHz unterhalb der gemessenen Kurve liegen, bevor sie bis zu

einer Frequenz von etwa 68 MHz oberhalb liegen. Bis zum Endwert des untersuchten Spektrums verläuft die Kurve der Fits daher wieder unterhalb der Messergebnisse. Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel, bei dem die Werte zwischen Experiment und Theorie im Vergleich zu anderen Messungen besonders weit voneinander entfernt liegen. Für diese und für alle weiteren Messungen wird die Partikelgröße als Lognormalverteilung betrachtet, da in den TEM-Aufnahmen des Ausgangspulvers bei A380 Agglomerate gefunden worden sind, die in der Größenordnung des theoretischen  $d_{50}$ -Wertes von OX50 lagen. Eine bimodale Verteilung ist daher nur noch bedingt gegeben.

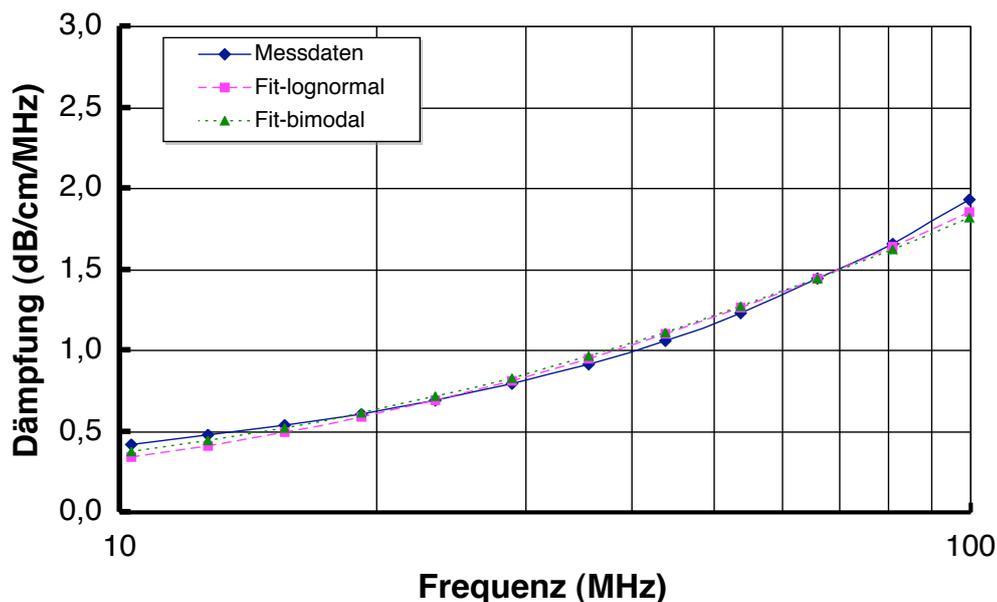


Abbildung 4.5: Messung der Partikelgröße: Schallschwächung einer OX50-Suspension

Aus den in Abbildung 4.5 gezeigten Fits wird die zugehörige Partikelgrößenverteilung berechnet. Für OX50-Suspensionen mit zwei verschiedenen Füllgraden, sowie die unterschiedlichen Dispergiermethoden zeigt Abbildung 4.6 die Ergebnisse. Für die rein mechanische Dispergierung mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% ergibt sich eine mittlere Partikelgröße von 118 nm. Die gleiche Suspension, allerdings zusätzlich mit Ultraschall dispergiert, weist eine mittlere Größe von 113 nm auf. Zum Vergleich wird eine mit Ultraschall behandelte Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% untersucht. In dieser stellt sich eine mittlere Partikelgröße von 115 nm ein. Damit ist nachgewiesen, dass die zusätzliche Ultraschallbehandlung zwar einen positiven Einfluss auf die Verteilung der Partikelgröße in der Suspension hat, dieser jedoch wesentlich geringer ist als der Einfluss auf die Viskosität. Bei Erhöhung des Füllgrades um 10 Gew.-% und einer Ultraschallbehandlung bleibt die Größenverteilung ungefähr im Bereich der 40 Gew.-% Suspension, welche rein mechanisch dispergiert wurde. Somit ist es mit Hilfe der US-Behandlung möglich, den Füllgrad zu steigern und gleichzeitig die Partikelgröße in Bereiche kleinerer Durchmesser zu verschieben.

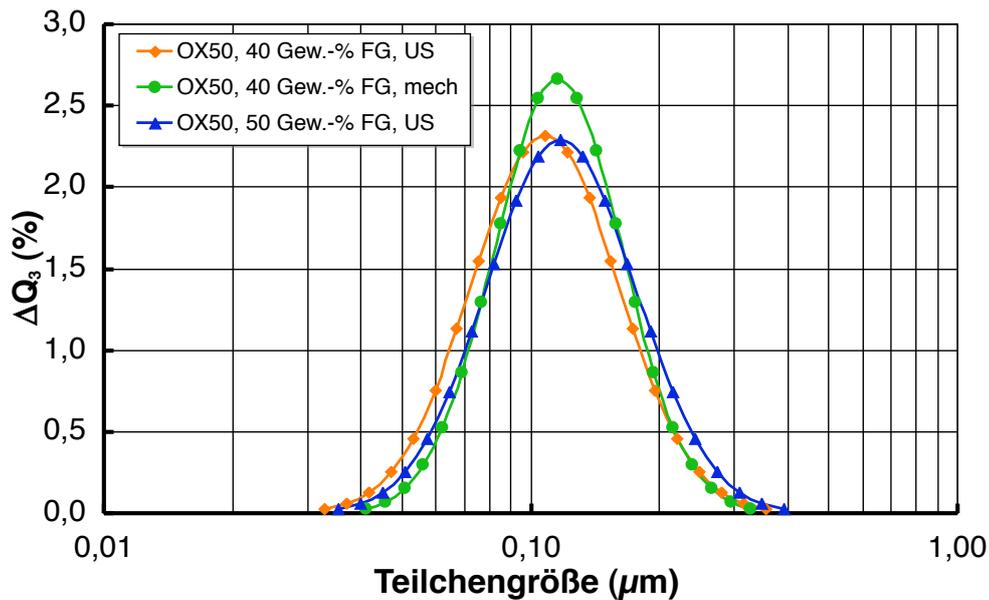


Abbildung 4.6: Partikelgrößenverteilung in OX50 Suspensionen in Abhängigkeit der Dispergierart

## 4.2.2 Charakterisierung von Suspensionen aus OX50-A380 Pulvermischungen

Im Stand der Technik werden die Vorteile der EPD bei der Verwendung von Pulvermischungen aufgezeigt. Da solche Mischungen bisher nur aus einem mikroskaligen und einem nanoskaligen Pulver bestanden, werden in dieser Arbeit Mischungen aus zwei nanoskaligen Pulvern verwendet. Die Ergebnisse der Charakterisierung solcher Suspensionen werden in diesem Kapitel vorgestellt.

### 4.2.2.1 Einfluss auf die Viskosität

Analog zum vorangehenden Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der Viskositätsmessungen für verschiedene OX50-A380 Pulver bei einem pH von 12 und einem Gesamtstoffgehalt von 40 Gew.-% präsentiert. Die Beimengungen von A380 variierten zwischen 0 Gew.-% und 75 Gew.-%. Eine reine A380-Suspension mit 40 Gew.-% Füllgrad konnte nicht hergestellt werden, da die Viskosität so stark anstieg, dass lediglich eine gelartige Masse vorlag. Abbildung 4.7 zeigt die Viskositäten verschiedener Suspensionen aus Pulvermischungen in Abhängigkeit der Scherrate. Analog zur Untersuchung der Viskosität einer reinen OX50 Suspension wird der positive Einfluss der Ultraschallbehandlung deutlich. So ist die Viskosität einer 85/15-Suspension bei einer Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$  etwa  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und sinkt auf einen Wert von  $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für eine Scherrate von  $514 \text{ s}^{-1}$  ab. Aufgrund dieser geringen Scherverflüssigung liegt nahezu newton-

schες Verhalten vor. Dies gilt jedoch nicht für die gleiche Suspension, welche rein mechanisch dispergiert wurde. Für diesen Fall liegt bei einer Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$  bereits eine Viskosität von  $300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  vor, die bis zu einer Rate von  $514 \text{ s}^{-1}$  auf einen Wert von  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  sinkt. Diese starke Scherverflüssigung steht für ein nicht-newton'sches Verhalten, was auch daran deutlich wird, dass wesentlich höhere Scherraten notwendig sind, um eine Viskosität im Bereich der Ultraschall behandelten Suspension zu erhalten. Wird der A380 Gehalt von 15 Gew.-% auf 25 Gew.-% gesteigert, befindet sich die Viskosität der Ultraschall behandelten Suspension mit  $51 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bei einer Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$  im Bereich der 85/15 Suspension. Somit liegt auch für diese ein nahezu newtonsches Verhalten vor. Deutlich größer wird der Unterschied jedoch bei Betrachtung der rein mechanisch dispergierten Suspension. Hier liegt bei der kleinsten untersuchten Scherrate ein Wert von  $380 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  vor.

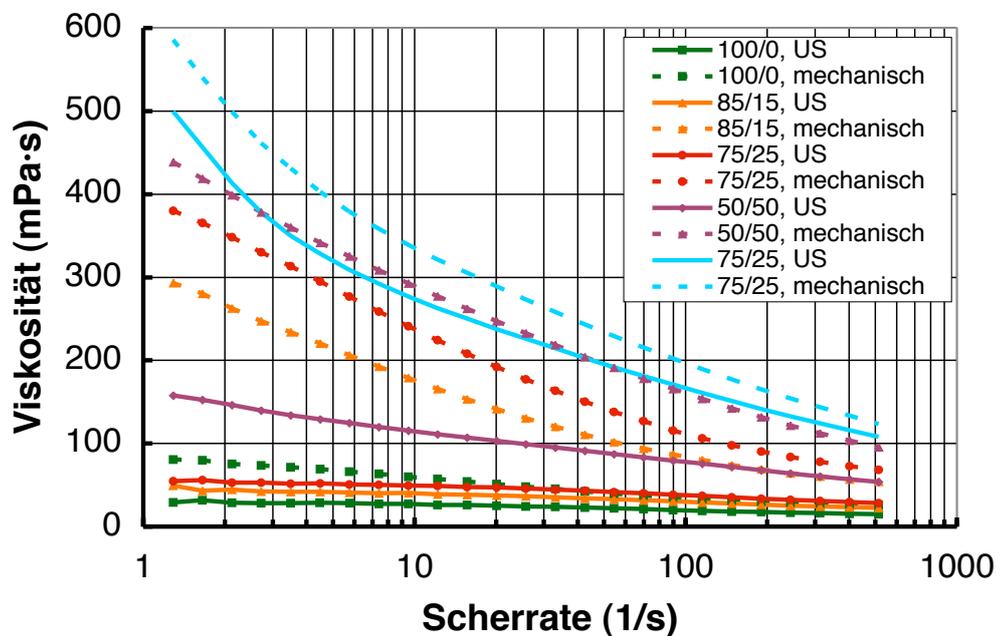


Abbildung 4.7: Einfluss der Dispergierung auf die Viskosität 40 Gew.-%iger OX50-A380 Suspensionen

Dieser sinkt auf  $70 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für die größte untersuchte Scherrate ab. Eine Erhöhung des A380 Anteils auf 50 Gew.-% führt im Vergleich zu Suspensionen mit geringerem Feinanteil und gleicher Ultraschallbehandlung zu einer merklichen Erhöhung des viskosen Verhaltens bei einer Scherrate von  $1,2 \text{ s}^{-1}$ . Bei dieser kleinsten untersuchten Rate beträgt sie bereits  $155 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und nimmt auf  $52 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für  $514 \text{ s}^{-1}$  ab. Wie bei den vorher untersuchten Proben liegen die Viskositätswerte der rein mechanisch behandelten Suspension höher,  $443 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für die kleinste und  $98 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  für die größte untersuchte Scherrate. Auffallend bei der Betrachtung der Viskositätsverläufe ist, dass der Unterschied zwischen einer mechanisch dispergierten und einer zusätzlich ultraschall-

dispergierten Suspension für einen A380 Gehalt von 75 Gew.-%, gering ist. Durch die Behandlung mit Ultraschall liegt die Viskosität zwischen 500 und 110 mPa·s, wohingegen Werte zwischen 580 mPa·s und 170 mPa·s für die rein mechanisch dispergierten Suspensionen erreicht werden.

#### 4.2.2.2 Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung

Abbildung 4.8 zeigt die Schallschwächung mit Ultraschall behandelter Suspensionen bei der Bestimmung der Partikelgröße. Zusätzlich wird eine A380 Suspension mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% untersucht, um einen Vergleich mit den Pulvermischungen zu ermöglichen.

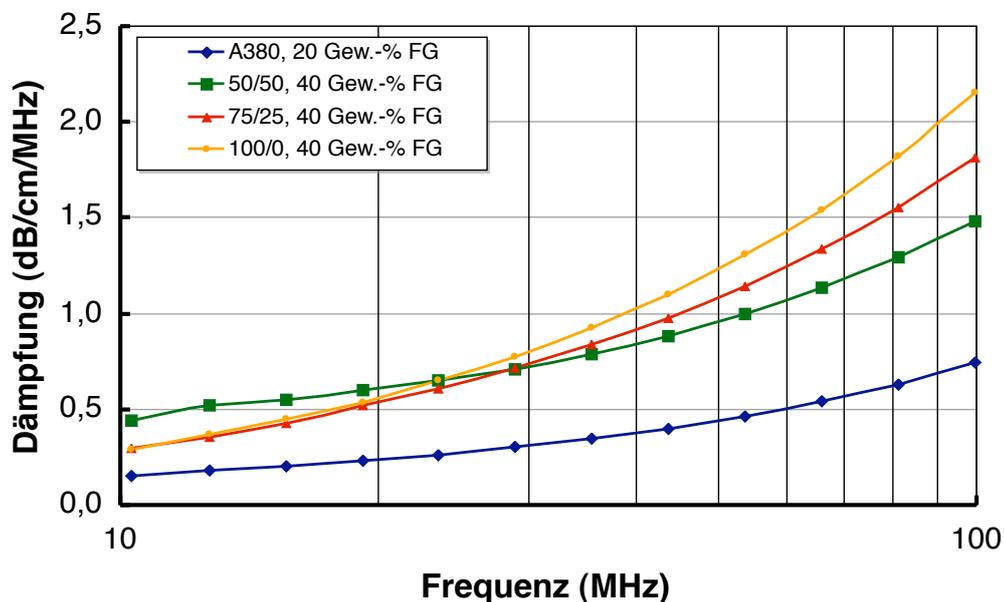


Abbildung 4.8: Schalldämpfung von OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden

Wird die Schallschwächung der zuletzt genannten Suspension betrachtet, so liegt diese absolut gesehen unterhalb der Werte der Suspension aus Pulvermischungen in einem Bereich von  $0,2 \frac{\text{dB}}{\text{mm} \cdot \text{MHz}}$  und  $0,7 \frac{\text{dB}}{\text{mm} \cdot \text{MHz}}$ . Dies ist jedoch lediglich auf den geringeren Füllgrad zurückzuführen. Bei den restlichen Suspensionen liegt im Bereich niedriger Frequenzen eine steigende Dämpfung mit zunehmendem A380 Gehalt vor. Während die Kurvenverläufe der reinen OX50 Suspension (100/0) und der 75/25 Suspension bis zu einer Frequenz von 23 MHz nahezu identisch sind und mit einer Dämpfung von  $0,28 \frac{\text{dB}}{\text{mm} \cdot \text{MHz}}$  beginnen, liegt die Kurve der 50/50 Suspension bis zu einer Frequenz von 23 MHz oberhalb der beiden zuvor betrachteten. Ab dieser Frequenz schwächen die Suspensionen mit hohem A380 Gehalt die Schallwelle wesentlich stärker.

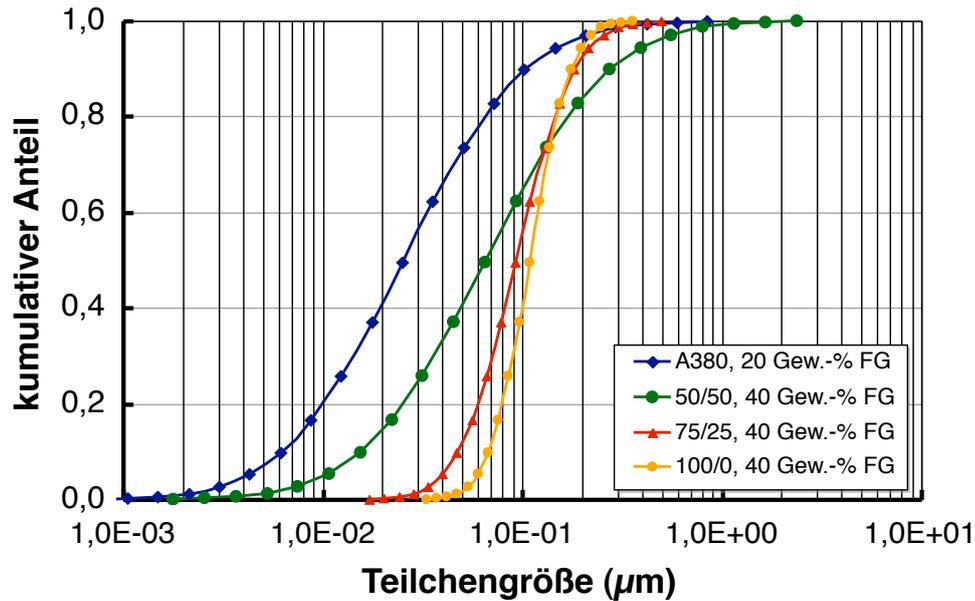


Abbildung 4.9: Kumulierte Partikelgröße von OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Bei der höchsten untersuchten Frequenz von 100 MHz beträgt die Dämpfung  $2,2 \frac{\text{dB}}{\text{mm}\cdot\text{MHz}}$  für die OX50 Suspension. Die 75/25 und die 50/50 Suspension liegen mit  $1,75 \frac{\text{dB}}{\text{mm}\cdot\text{MHz}}$  und  $1,49 \frac{\text{dB}}{\text{mm}\cdot\text{MHz}}$  deutlich darunter.

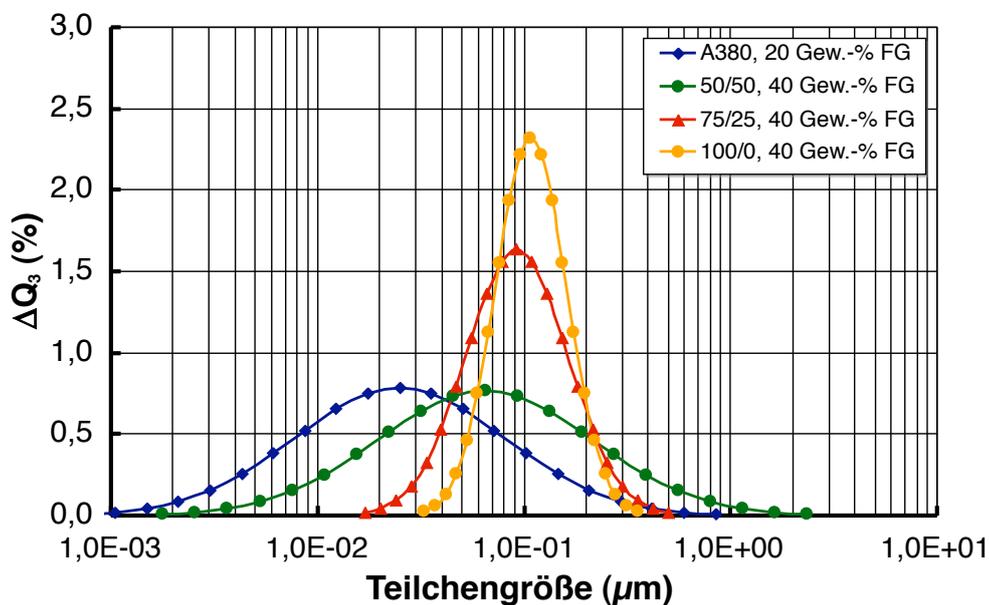


Abbildung 4.10: Partikelgrößenverteilung in OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen A380 Gehalten

In Abbildung 4.9 wird der kumulierte Anteil in Abhängigkeit der Partikelgröße dargestellt. Es handelt sich um die gleichen Suspensionen wie in Abbildung 4.8. Die Steigungen der Kurven nehmen mit zunehmenden Gehalt an A380 ab. Dies wird auch

an der Vergleichssuspension mit 20 Gew.-% A380 deutlich. Für diese ergibt sich ein  $d_{50}$ -Wert von 23 nm. Für die 50/50 Suspension beträgt dieser 65 nm, wohingegen der Unterschied zwischen der 75/25 und der OX50 Suspension mit 91 nm und 110 nm geringer wird. Durch die unterschiedlichen Steigungen ergibt sich auch die in Abbildung 4.10 dargestellte breite Partikelgrößenverteilung. Wird der Wert der Varianz, also die Streuung der Werte der Partikelgrößenverteilung, für die gezeigten Kurven berechnet, so ist diese für die reine OX50 Suspension 0,079. Für die 75/25 Suspension ist der Wert mit 0,076 nahezu identisch. Danach steigt er für die 50/50 Suspension auf 0,347 stark an. Das Maximum und damit die größte Streuung wird mit 0,698 für die reine A380 Suspension erreicht.

#### 4.2.2.3 Einfluss der Dispergierung auf die ATR-Stabilität

Der positive Einfluss der zusätzlichen Ultraschall dispergierung zeigt sich auch bei der Untersuchung der ATR-Stabilität. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.11.

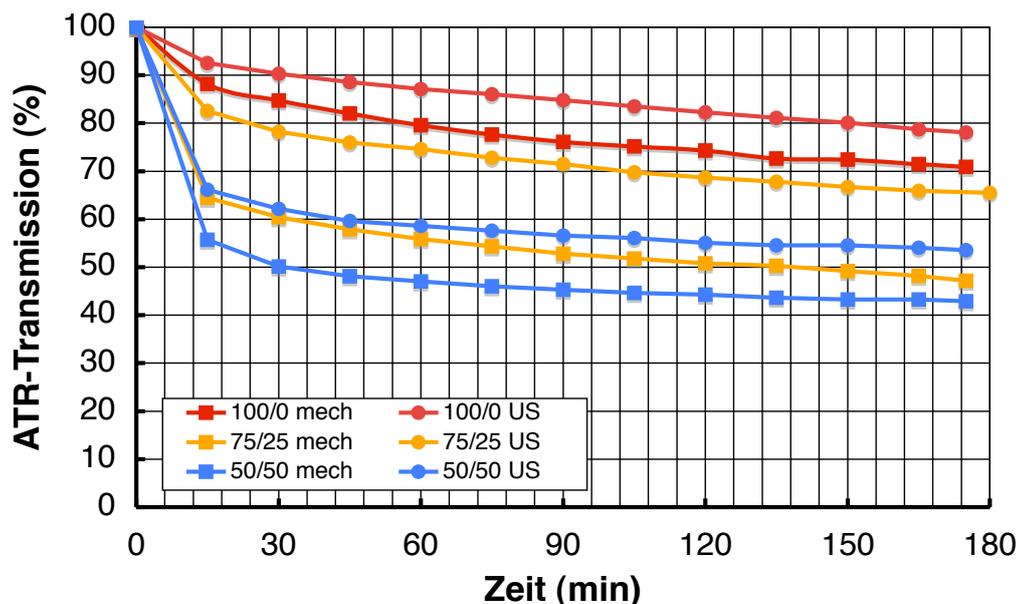


Abbildung 4.11: ATR Stabilität von Suspensionen aus OX50/A380 Pulvermischungen

Der stärkste Abfall der Stabilität liegt zwischen 0 und 15 min. Bei der ultraschall dispergierten reinen OX50 Suspension sinkt die ATR-Transmission innerhalb von 15 min auf einen Wert knapp über 90 % und nimmt bis 175 min linear auf etwa 80 % ab. Werden diese mit einer OX50-Suspension, die nur mechanisch dispergiert wurde, verglichen, so wird ersichtlich, dass die beiden Kurven nahezu parallel verlaufen, wobei letztere jedoch immer knapp 8 % unterhalb der ultraschall dispergierten liegt. Wird stattdessen eine Mischung aus 75 Gew.-% OX50 und 25 Gew.-% A380 untersucht, so fällt bei der rein mechanisch dispergierten Suspension die ATR-Transmission nach 15 min bereits

auf einen Wert von etwa 62 % ab. Am Ende der Messzeit nach 175 min liegt der Wert nach einem Abfall der Transmission bei 47 %. Bei der Mischung, welche OX50 und A380 zu gleichen Teilen enthält, zeigt sich eine Besonderheit, da diese aufgrund der US-Dispergierung eine Stabilität ähnlich der einer mechanisch dispergierten Suspension mit einem A380-Anteil von 25 Gew.-% erreicht. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass der A380-Gehalt erhöht werden kann, ohne Abstriche bei der Stabilität machen zu müssen. Der Abfall auf etwa 65 % der Maximaltransmission nach 15 min liegt im Bereich des zuvor genannten Wertes. Allerdings ist der weitere Abfall der Transmission bis 175 min weniger signifikant als bei der mechanisch dispergierten 75/25-Suspension, da der Minimalwert bei 54 % liegt. Im Gegensatz dazu sinkt die Stabilität der mechanisch dispergierten 50/50 Suspension nach 15 min auf 55 % ab. Das Minimum wird nach bereits 15 min erreicht und beträgt 42 %.

## 4.3 Charakterisierung der Grünkörper

### 4.3.1 Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50 Grünkörpern

#### 4.3.1.1 Einfluss auf die Abscheiderate

Die Abscheiderate nimmt bei allen Proben mit zunehmendem Feststoffgehalt zu. Bei denjenigen, die aus einer mechanisch dispergierten Suspension abgeschieden werden, liegt sie für einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% bei  $0,055 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  und nimmt bei einem Füllgrad von 60 Gew.-% näherungsweise linear auf  $0,22 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  zu. Dies zeigt Abbildung 4.12. Gleichzeitig macht sich der Einfluss der Ultraschalldispergierung bemerkbar. Dieser äußert sich in einer niedrigeren Abscheiderate, die bei 30 Gew.-% Füllgrad  $0,038 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  beträgt und ebenfalls linear auf  $0,15 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  ansteigt. Bei einem Füllgrad von 40 Gew.-% liegt die Abscheiderate aus der mechanisch dispergierten Suspension um rund 30 % höher als bei der mittels Ultraschall dispergierten. Während bis zu einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% die Kurven nahezu parallel verlaufen, steigt die aus der mechanisch dispergierten Suspension zwischen 50 und 60 Gew.-% auf  $0,22 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  an. Im Gegensatz dazu ist die Abscheiderate aus einer Suspension, welche mittels Ultraschall behandelt wurde, mit 60 Gew.-% Füllgrad  $0,15 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  und damit etwa 30 % niedriger.

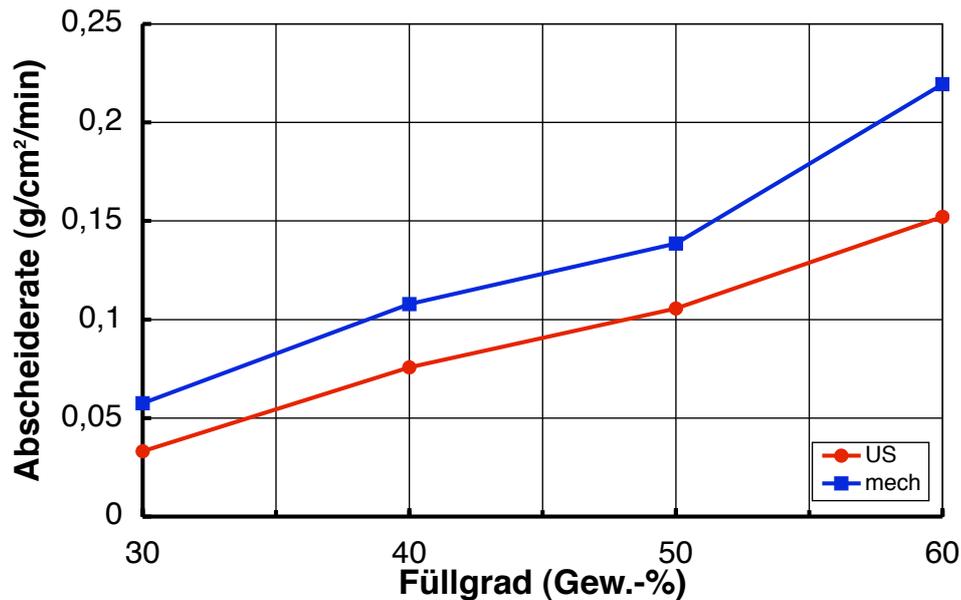


Abbildung 4.12: Abscheiderate aus OX50-Suspensionen in Abhängigkeit des Füllgrades bei verschiedenen Dispergierarten

#### 4.3.1.2 Einfluss auf die Gründichte

Nachdem gezeigt wurde, dass die Ultraschalldispergierung einen positiven Einfluss auf die Viskosität und die Partikelgrößenverteilung in der Suspension hat, wurden auch die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Grünkörper untersucht. Diese wurden mittels EPD hergestellt, wobei während einer Dauer von 3 min mit einem angelegten Feld von 5 V/cm abgeschieden wurde. Den Verlauf der Gründichten als Funktion des Füllgrades zeigt Abbildung 4.13. Auffallend dabei ist der nahezu parallele Verlauf der beiden Kurven, wobei Proben, die aus einer mittels Ultraschall dispergierten Suspension hergestellt sind, eine um relativ bis zu 13 % höhere Gründichte aufweisen. Für den geringsten untersuchten Füllgrad von 30 Gew.-% beträgt sie 41 %TD für die Probe, welche aus der mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wird, sowie 47,5 %TD für den Grünling, der aus der zusätzlich mit Ultraschall behandelten abgeschieden wird. Durch Erhöhung des Füllgrades auf 60 Gew.-% wird eine Gründichte von 51,5 %TD für den Grünkörper erreicht, der aus einer mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurde bzw. von 55,5 %TD für den Grünkörper, der aus der mittels Ultraschall behandelten Suspension abgeschieden wurde. In letzterem Fall wird zusätzlich für einen Füllgrad von 68 Gew.-% OX50 in der wässrigen Suspension eine Gründichte von 57,5 %TD gefunden. Dieser Wert stellt gleichzeitig den maximal möglichen Feststoffgehalt an OX50 bei pH 12 dar. Durch eine rein mechanische Dispergierung kann eine solche Suspension nicht hergestellt werden, da die Viskosität während der Dispergierung so stark ansteigt, dass eine vernünftige Handhabbarkeit nicht mehr möglich ist.

Selbst bei der 68 Gew.-%igen Suspension stieg die Viskosität zu einem Wert an, der zwar eine Abscheidung erlaubt, aber eine Messung der Viskosität unmöglich macht, da das maximale Drehmoment des Messgerätes nicht ausreicht, um den Prüfkörper in der Suspension zu bewegen.

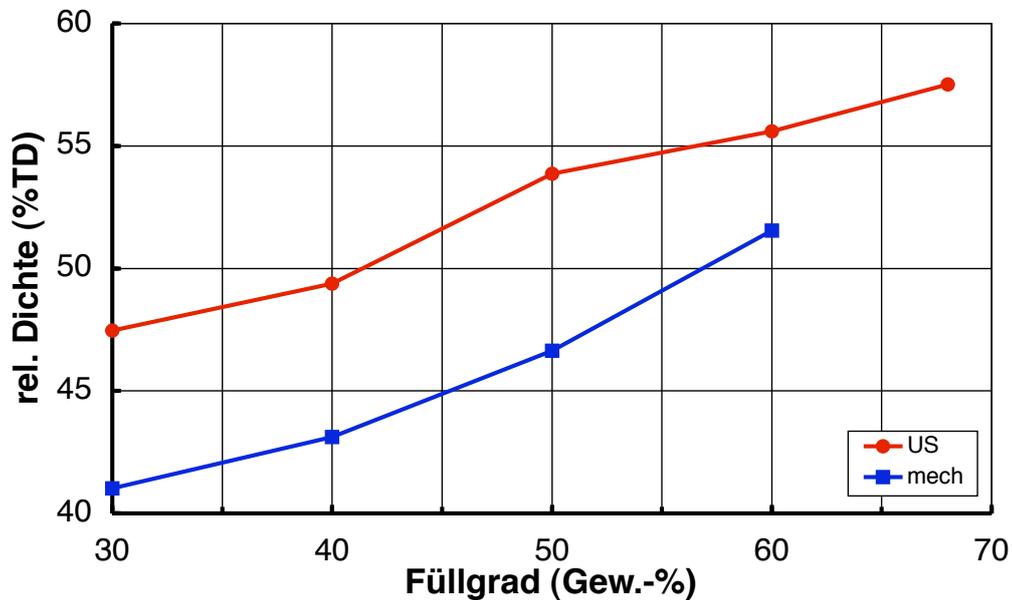


Abbildung 4.13: Relative Dichte der OX50 Grünlinge in Abhängigkeit des Füllgrades der Suspension

#### 4.3.1.3 Einfluss auf die Porengrößenverteilung

In den vorangehenden Abschnitten wurde bereits der Einfluss der Dispergierung auf den Grünkörper an Hand der Gründichte gezeigt. Im Stand der Technik wurde zudem erläutert, dass mittels EPD auch nanoskalige Zweitphasen in einem Grünling eingebracht werden können. Da diesem dadurch spezifische, maßgeschneiderte Eigenschaften verliehen werden, wird auch der Einfluss der Ultraschallbehandlung auf die Porengröße der Grünlinge untersucht.

Dieser ist als Funktion des Feststoffgehaltes in der OX50-Suspension in Abbildung 4.14 dargestellt. Ähnlich dem Verlauf der Gründichte als Funktion des Füllgrades verlaufen die beiden Kurven parallel. Zwischen 30 und 50 Gew.-% liegt die Porengröße für die Grünlinge, welche aus der Ultraschall dispergierten Suspension hergestellt werden, relativ gesehen 20 % unter der Größe der Abscheidkörper, welche aus den rein mechanisch behandelten Suspensionen hergestellt werden. Dabei variieren die Porengrößen für einen Füllgrad von 30 Gew.-% zwischen 25 nm bzw. 30 nm. Diese Werte verringern sich auf 18 bzw. 24 nm für einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Lediglich für einen hohen Gehalt von 60 Gew.-% nähern sich die beiden Werte für die mittlere Porengröße an.

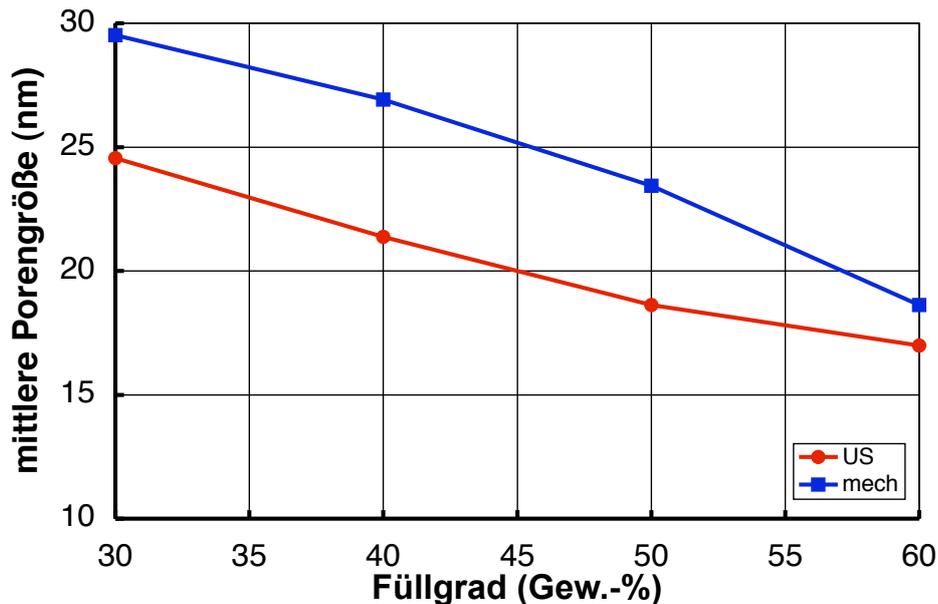


Abbildung 4.14: Mittlere Porengröße der OX50 Grünlinge bei verschiedenen Füllgraden

### 4.3.2 Einfluss der Dispergierung auf Eigenschaften von OX50-A380 Grünkörpern

Untersuchungen ähnlich derer, die bei OX50 Grünlingen angestellt wurden, wurden auch für die Pulvermischungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in diesem Kapitel dargestellt.

#### 4.3.2.1 Einfluss auf die Abscheiderate

Ein wichtiger Aspekt bei der Verarbeitung der Suspensionen aus OX50-A380 Mischungen ist die Abscheiderate, welche eine Aussage über die zu erwartenden Prozesszeiten erlaubt. Diese ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Daraus geht deutlich hervor, dass die abgeschiedene Masse pro Zeit- und Flächeneinheit mit einem zunehmenden Gehalt an A380 sinkt. Dies gilt sowohl für Proben, die aus mechanisch dispergierten Suspensionen hergestellt wurden, als auch für solche, die aus ultraschalldispergierten Suspensionen abgeschieden wurden. Jedoch nimmt die Differenz von einer reinen OX50-Suspension zu einer mit einem A380 Anteil von 25 Gew.-% kontinuierlich von  $0,025 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  auf  $0,007 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  ab. Ab einem A380 Gehalt von 50 Gew.-% sind die Abscheideraten mit  $0,059 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  und  $0,058 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  nahezu identisch. Für den größten untersuchten A380 Anteil von 75 Gew.-% ergibt sich fast kein Unterschied in der Abscheiderate, so dass bei diesen hohen Anteilen die Art der Dispergierung keinen Einfluss mehr auf die Abscheiderate hat.

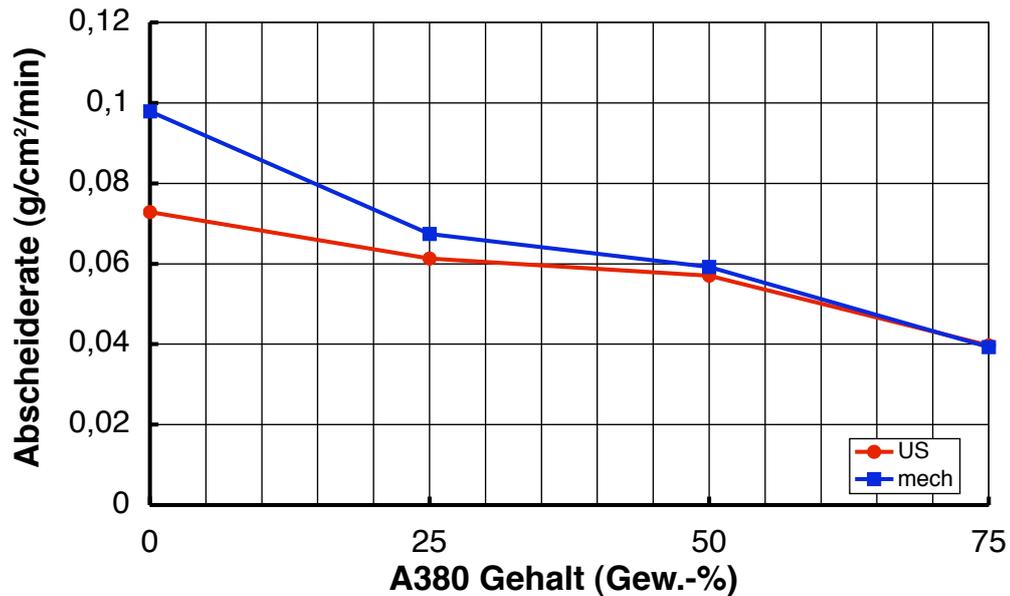


Abbildung 4.15: Abscheiderate bei der Verwendung von OX50-A380 Pulvermischungen in Abhängigkeit des A380-Gehalts

#### 4.3.2.2 Einfluss auf die Gründichte

Im Stand der Technik wurde erklärt, dass bei Verwendung einer bimodalen Pulvermischung und einem Größenunterschied der Partikel um Faktor sieben theoretisch die maximale Packungsdichte erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurde auch die Gründichte der Grünlinge aus OX50-A380 Pulvermischungen untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4.16.

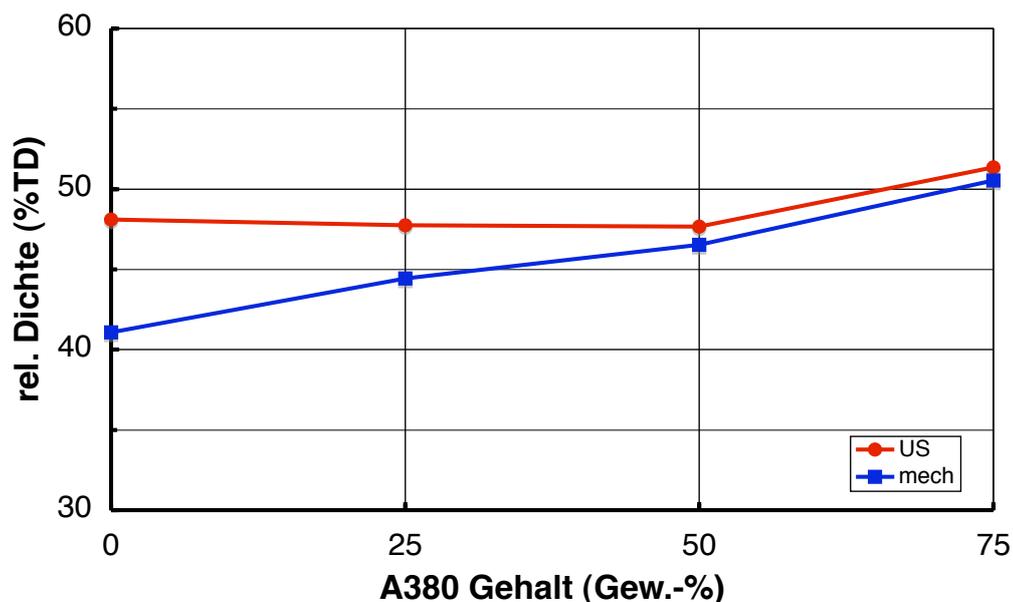


Abbildung 4.16: Dichte der OX50-A380 Grünkörper in Abhängigkeit des A380-Gehalts

Für die Grünkörper, welche aus der mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurden, steigt die Gründichte mit steigendem A380 Gehalt näherungsweise linear an. Für reines OX50 ergibt sich eine Gründichte von 43 %TD. Bei einem Gehalt von 75 Gew.-% A380 liegt dieser Wert bei rund 51 %TD. Für die Grünlinge, die aus den Suspensionen abgeschieden wurden, die zusätzlich mit Ultraschall behandelt wurden, ergab sich im Rahmen des statistischen Fehlers eine konstante, mittlere Gründichte zwischen 48 und 49 %TD. Daher hat die Ultraschallbehandlung ab einem A380-Gehalt von 50 Gew.-% keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Gründichte.

#### 4.3.2.3 Einfluss auf die Porengrößenverteilung

Da durch die gezielte Einlagerung von Zweitphasen in den Grünkörper Eigenschaften maßgeschneidert werden können, ist die Porengröße der Grünlinge interessant. Insbesondere der Einfluss der Dispergierung in Kombination mit dem Gehalt an A380 spielt dabei eine große Rolle.

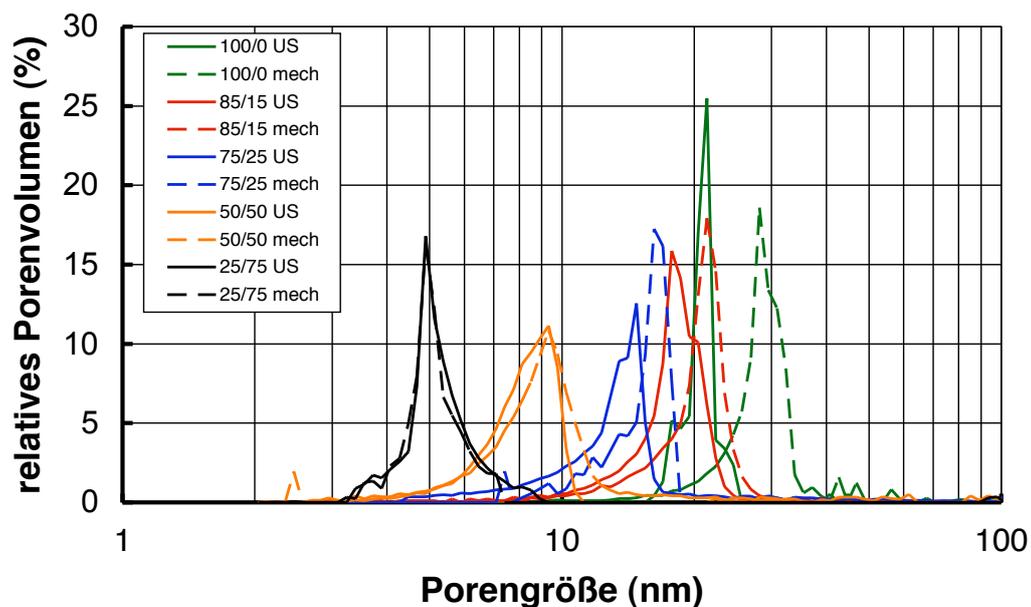


Abbildung 4.17: Porengrößenverteilung der OX50-A380 Grünkörper für verschiedene Dispergierarten und A380 Gehalte

Abbildung 4.17 zeigt die Porengrößenverteilungen der Proben, deren Gründichte in Abbildung 4.16 dargestellt ist. Dabei ist festzustellen, dass die mittlere Porengröße bei Grünlingen, die aus mechanisch dispergierten Suspensionen abgeschieden werden, größer ist als die derjenigen, die aus den zusätzlich mit Ultraschall behandelten Suspensionen hergestellt wurden. Dies wird bei der reinen OX50 Suspension besonders deutlich, da dort eine mittlere Größe von 28 nm bzw. 21 nm auftritt. Dies entspricht einem Unterschied von 25 %. Mit wachsendem Gehalt an A380 nimmt zwar die Po-

rengröße ab, allerdings gleichen die Kurven für Grünkörper aus mechanisch dispergierten Suspensionen immer mehr denen, die aus Ultraschall behandelten Suspensionen abgeschieden wurden. Für den 72/25 Grünling beträgt die Porengröße 21 nm bzw. 17 nm mit Ultraschallbehandlung. Dies entspricht einem Unterschied von 29 %. Für beide Abscheidkörper aus der 50/50 Suspension wird eine mittlere Porengröße von 9 nm gefunden. Der einzige Unterschied besteht dabei in dem Verlauf der Porengrößenverteilung. Die Kurve für den Grünling aus der mechanisch dispergierten Suspension ist zu größeren Werten hin verschoben, so dass lediglich die Maxima bei 9 nm identisch sind. Geringe Anteile an Poren, die größer als 11 nm sind, wurden bei dieser Untersuchung auch gefunden. Die beste Kongruenz ergibt sich bei den 25/75 Grünlingen. Hier ist der Verlauf der Kurven identisch. Die mittlere Porengröße beträgt 5 nm, was etwas mehr als der Hälfte des Wertes aus der 50/50 Suspension entspricht. Dieses Ergebnis ist jedoch mit Hinblick auf die Gründichten zu erwarten, da für diese Mischungen unabhängig von der Dispergiermethode identische Grünkörpereigenschaften gefunden werden.

### 4.3.3 Bestimmung der elastischen Konstanten durch Ultraschalllaufzeitmessungen

Für die in Kapitel 4.6.5 durchgeführte Stabilitätsabschätzung eines mittels EPD hergestellten Photonischen Kristalls ist die Kenntnis elastischer Materialkonstanten, insbesondere des E-Moduls, notwendig.

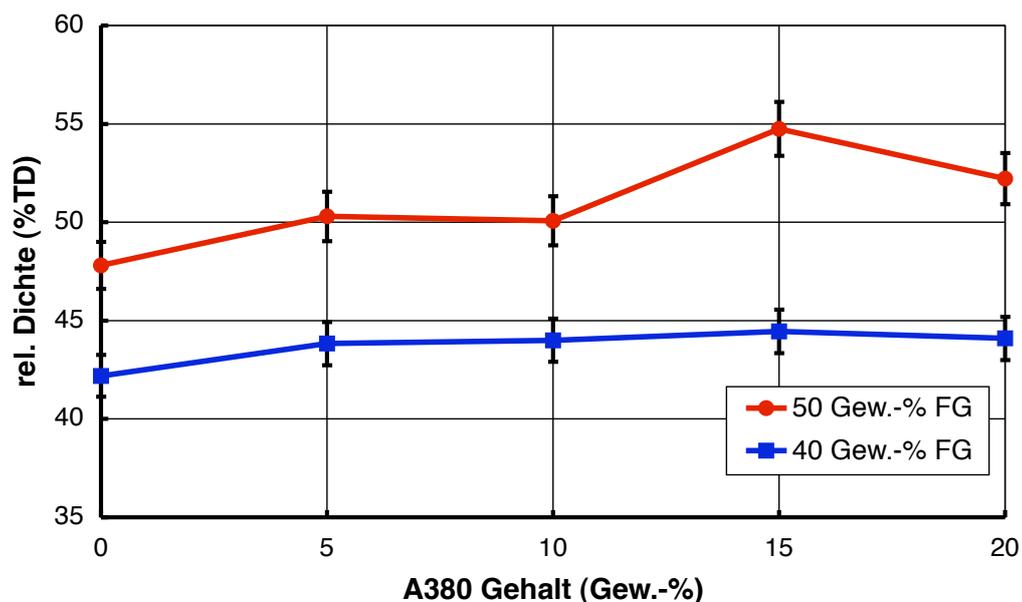


Abbildung 4.18: Vergleich der relativen Dichte von Grünkörpern aus OX50-A380 Pulvermischungen

Diese werden in dieser Arbeit mittels Ultraschalllaufzeitmessungen bestimmt. Die Proben haben einen Durchmesser von 5 cm und eine Dicke von etwa 6 mm. Dadurch ist eine rissfreie Trocknung in gesättigter Atmosphäre bis zu einem A380 Gehalt von 20 Gew.-% möglich. Da der Elastizitätsmodul linear mit der Dichte des zu untersuchenden Körpers ansteigt, wird zuerst die Gründichte der Proben bestimmt. Dabei wird ein Füllgrad von 40 Gew.-% und 50 Gew.-% untersucht. Die Dichte in Abhängigkeit des A380 Gehalts zeigt Abbildung 4.18. Im Rahmen der Messgenauigkeit wird dabei für einen Füllgrad von 40 Gew.-% eine mittlere Gründichte von 44 %TD gefunden. Bei einem Füllgrad von 50 Gew.-% beträgt die Gründichte der reinen OX50 Suspension 47,5 %TD und steigt bis zu einem A380 Gehalt von 10 Gew.-% auf 50 %TD an. Ein Maximum bildet sich bei 15 Gew.-% A380 aus, wobei dafür eine Gründichte von etwa 55 %TD erzielt wird. Nach diesem Maximum sinkt die Gründichte auf 52 %TD für 20 Gew.-% A380 ab. An diesem Beispiel zeigt sich außerdem der Einfluss des Füllgrades auf die Gründichte. Bei einem Gesamtfeststoffgehalt von 50 Gew.-% bildet sich ein Maximum aus, wohingegen die Gründichte bei einem Füllgrad von 40 Gew.-% im Rahmen des untersuchten A380 Gehalts nahezu konstant bei 44 %TD ist.

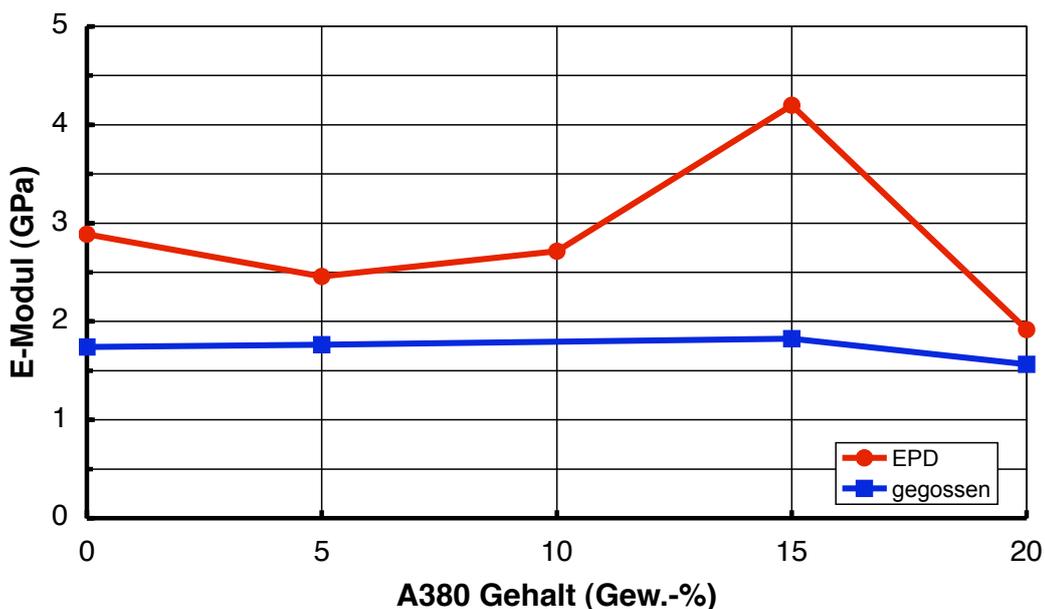


Abbildung 4.19: E-Modul von Grünkörpern, die aus 50 Gew.-%igen OX50-A380 Suspensionen mittels EPD oder Schlickerguss hergestellt werden

Aufgrund dieses Dichteverlaufs ist ein ähnlicher Verlauf der elastischen Konstanten zu erwarten. Abbildung 4.19 zeigt den Verlauf des E-Moduls der mittels EPD hergestellten Probe und zum Vergleich den einer gegossenen Probe. Man erkennt, dass der E-Modul der gegossenen Probe für jeden A380 Gehalt konstant bei etwa 1,7 GPa liegt. Im Gegensatz dazu liegt der E-Modul der mittels EPD hergestellten Proben um etwa 50 % höher. Bei 15 Gew.-% A380 ist er maximal und 2,4 mal höher. Danach folgt ein

Abfall auf 1,95 GPa bei 20 Gew.-%. Zwischen 5 und 10 Gew.-% Feingehalt steigt der E-Modul an. Der Wert für reines OX50 ist mit 3 GPa jedoch als Ausreißer anzusehen. Die Vermutung, dass die Differenz im E-Modul lediglich durch die höhere Dichte zu Stande kommt, kann entkräftet werden, da sich die Dichte bei einem EPD-Grünkörper, der aus der 50 Gew.-%igen Suspension hergestellt wird, relativ um etwa 19 % ändert, wohingegen sich der Elastizitätsmodul um das 2,5 fache im Vergleich zur gegossenen Probe erhöht.

Die Ergebnisse der Bestimmung des E-Moduls von Formkörpern, die aus einer 40 Gew.-%igen Suspension hergestellt wurden, zeigt Abbildung 4.20.

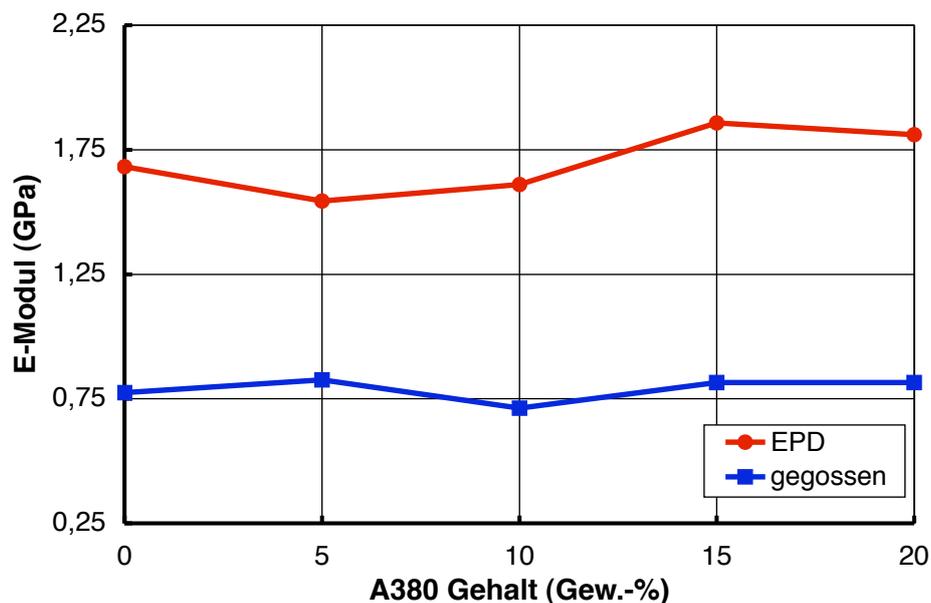


Abbildung 4.20: E-Modul von Grünkörpern, die aus 40 Gew.-%igen OX50-A380 Suspensionen mittels EPD oder Schlickerguss hergestellt wurden

Dort wird verdeutlicht, dass mittels EPD Abscheidkörper mit einem höheren E-Modul im Vergleich zu gegossenen Proben hergestellt werden können. Für die gegossenen Proben werden im Mittel 0,75 GPa gefunden. Der E-Modul für die EPD-Grünlinge beträgt im Mittel 1,75 GPa. Aus diesen beiden Werten folgt, dass die mittels EPD hergestellten Grünlinge einen 2,3 mal höheren E-Modul als die gegossenen Proben besitzen. Darüber hinaus ist auch analog zur Dichte die Parallelität zwischen Gründichte und Verlauf des E-Moduls erkennbar, da diese auch für die EPD-Proben konstant ist. Der letzte zu untersuchende Punkt in diesem Zusammenhang ist die Schallschwächung beim Durchgang durch die Probe. Dies ist insbesondere bei der Prüfung dicker Proben ein limitierender Faktor, da nur ein hohes Verhältnis von Signal zu Rausch zuverlässige Ergebnisse liefert. Exemplarisch ist die Dämpfung der Proben für Longitudinalwellen in Abbildung 4.21 aufgezeigt. Analog zu dem Verlauf der Gründichten zeigt sich hier, dass auch die Schwächung des Ultraschalls in der Probe im Rahmen

der Messgenauigkeit konstant ist. Diese liegt bei etwa 1,6 dB/mm bei der untersuchten Frequenz von 5 MHz. Für die Grünlinge, die aus einer 40 Gew.-%igen Suspension hergestellt werden, steigt die Schwächung des Ultraschalls linear mit dem A380 Gehalt an. Für einen reinen OX50 Grünkörper ist sie 1,1 dB/mm, wohingegen die Dämpfung bei einem Gehalt von 20 Gew.-% A380 einen Wert von 5 dB/mm erreicht.

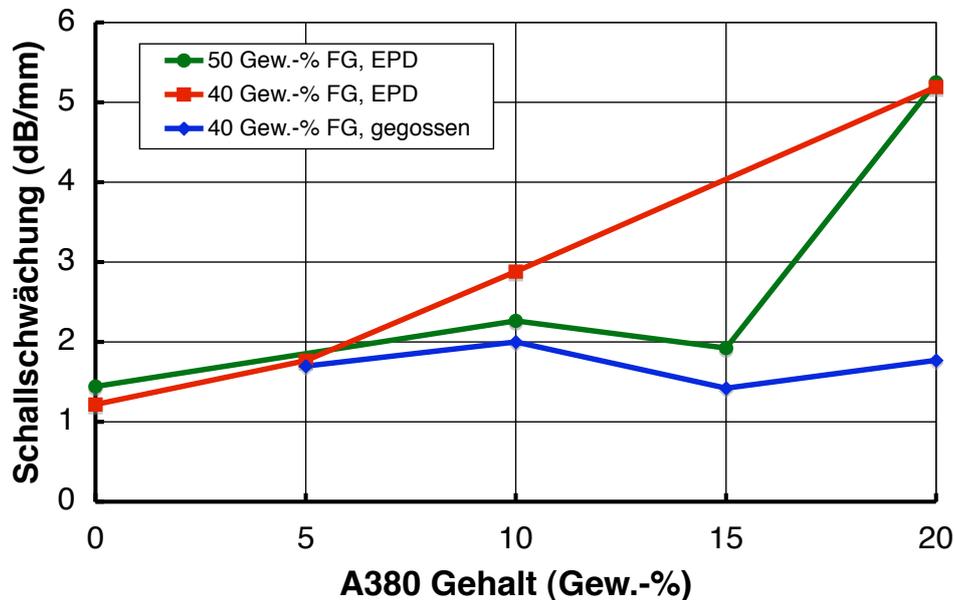


Abbildung 4.21: Ultraschallschwächung (longitudinal) in Abhängigkeit des A380-Gehaltes

Dieser ist etwa fünf mal höher, so dass eine auf diese Art und Weise untersuchte Probe fünf mal dünner sein muss, um ein gleiches Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen (vorausgesetzt, das Rauschsignal bleibt konstant). Diese Schwächung ergibt sich aus den kleiner werdenden Poren des Grünkörpers mit steigendem A380 Gehalt. Dadurch entstehen weitere Streuzentren, die die Ultraschallwelle streuen und somit das Messsignal abschwächen. Auffallend ist außerdem, dass die Schwächung des Schalls in einem Abscheidkörper, der aus einer 50 Gew.-%igen Suspension hergestellt wurde, sowohl bei A380 Gehalten bis 5 Gew.-% als auch bei einem Gehalt von 20 Gew.-% A380 identisch ist. Die Werte bei 15 Gew.-% sind als Ausreißer zu sehen.

## 4.4 Sintereigenschaften der OX50 und OX50/A380 Grünlinge

Nachdem die Charakterisierung der Suspensionen und Grünkörper abgeschlossen ist, wird in diesem Kapitel das Sinterverhalten der Proben untersucht. Da es sich bei dem Materialsystem um Kieselglas handelt, wird bei der Sinterung im Idealfall keine Keimbildung oder Kornwachstum beobachtet. Aus diesem Grund wird das Augenmerk auf die

Entwicklung der Dichte und das spezifische Porenvolumen in Abhängigkeit der Porengröße nach der Sinterung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 900 und 1300 °C gelegt. Auf Dilatometrie wird in dieser Arbeit verzichtet, da bei diesem Verfahren die Auflager aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Kristallisation des Kieselglases begünstigen. Dadurch würden die Messergebnisse verfälscht.

Abbildung 4.22 zeigt die Entwicklung des spezifischen Porenvolumens als Funktion der Temperatur. Nach einer Temperatur von 900 °C liegt es bei  $630 \text{ mm}^3/\text{g}$ . Es zeigt sich außerdem, dass ein starker Abfall des Volumens bei einer Porengröße von 35 nm stattfindet. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich nach der Sinterung bei 1100 °C.

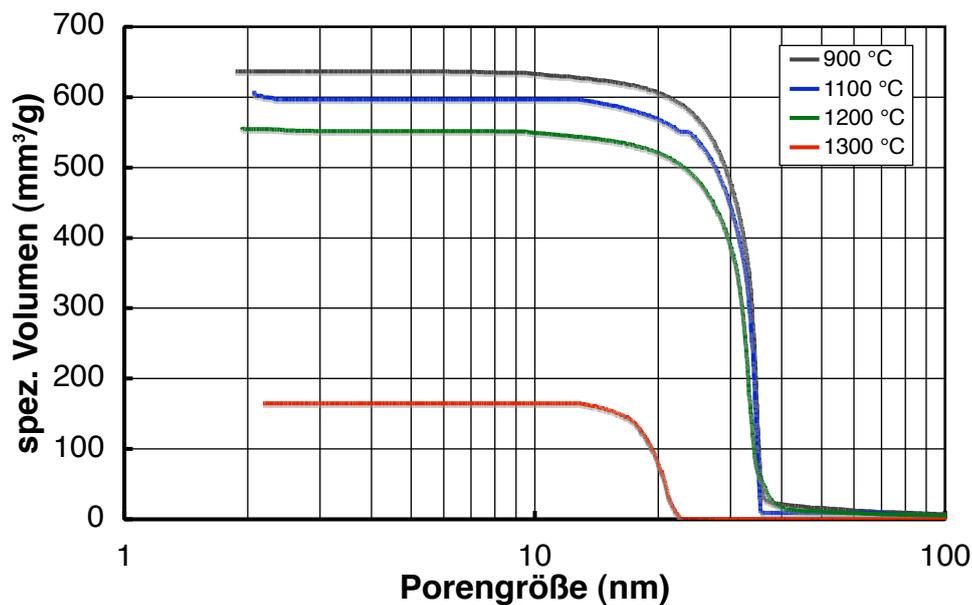


Abbildung 4.22: Entwicklung des spez. Porenvolumens eines OX50 Grünlings, der aus einer mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurde ( $T_{\text{sinter}} = 900 \dots 1300 \text{ °C}$ )

Hier beträgt das Volumen im horizontal verlaufenden Teil der Kurve noch  $600 \text{ mm}^3/\text{g}$ , obwohl die Temperatur um  $200 \text{ °C}$  erhöht wurde. Wird die Sinter Temperatur um weitere  $100 \text{ °C}$  auf  $1200 \text{ °C}$  erhöht, so findet eine ähnlich kleine Abnahme auf  $550 \text{ mm}^3/\text{g}$  statt. Analog zu den beiden zuvor diskutierten Kurven liegt auch hier der starke Abfall bei einer Porengröße von 35 nm. Bei der Erhöhung von  $1200 \text{ °C}$  auf  $1300 \text{ °C}$  findet die größte Abnahme des Porenvolumens statt. Der Wert hier beträgt  $170 \text{ mm}^3/\text{g}$  und damit 69 % weniger als bei  $1200 \text{ °C}$ . Gleichzeitig zeigt sich eine Abflachung des abfallenden Bereichs der Kurve, deren Mittelpunkt bei 20 nm Porengröße liegt.

Um den Einfluss der Dispergierart auf die Sinterkinetik zu verdeutlichen, wurde selbige Untersuchung auch an Grünlingen durchgeführt, die aus ultraschall dispergierten Suspensionen abgeschieden wurden. Diese Ergebnisse zeigt Abbildung 4.23. Bei  $900 \text{ °C}$  beträgt das spezifische Porenvolumen bei kleinen Porengrößen  $500 \text{ mm}^3/\text{g}$ . Der verti-

kal abfallende Ast liegt bei 25 nm - im Gegensatz zu 35 nm im vorher erläuterten Fall. Es findet bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C ein Abfall des spezifischen Volumens auf 400 mm<sup>3</sup>/g statt.

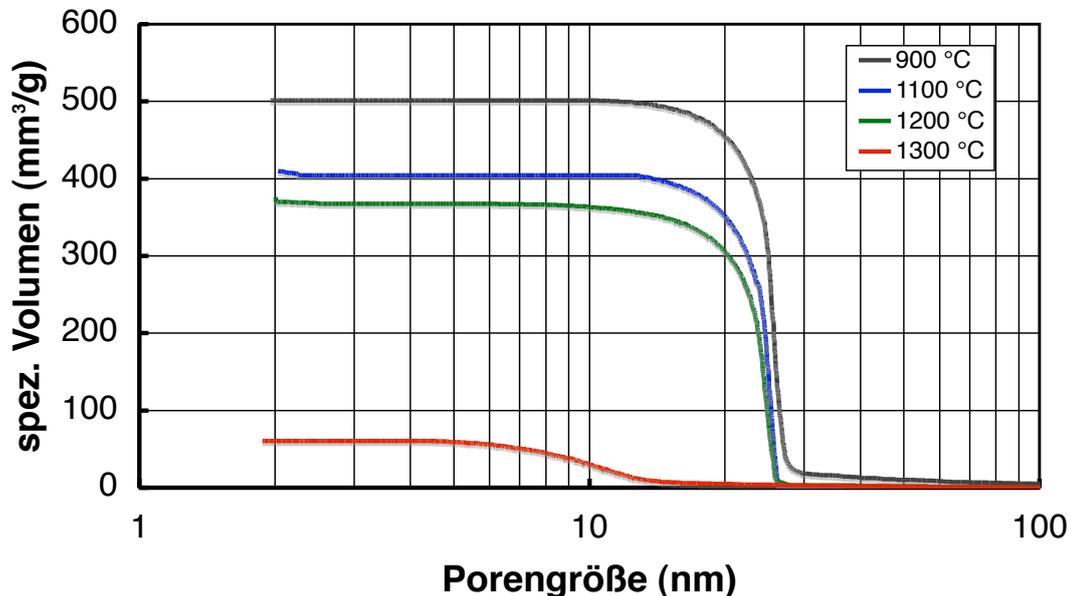


Abbildung 4.23: Entwicklung des spez. Porenvolumens eines OX50 Grünlings, der aus einer ultraschalldispertierten Suspension hergestellt wurde ( $T_{\text{sinter}} = 900 \dots 1300 \text{ °C}$ )

Besonders hervorzuheben ist dabei, dass sich die Kurve im Bereich des starken Abfalls zu kleineren Porengrößen hin verschiebt. Darüberhinaus liegt bei dieser Temperaturdifferenz eine größere Abnahme des Porenvolumens im Vergleich zu Abbildung 4.22 vor. Wird der Abscheidkörper bei 1200 °C gesintert, so beträgt sein Volumen 370 mm<sup>3</sup>/g und ist fast 1,5 Mal kleiner als das einer vergleichbaren Probe, die aus einer mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurde. In Analogie zur vorangehenden Untersuchung zeigt sich auch bei dieser Probe eine starke Abnahme des spezifischen Porenvolumens zwischen 1200 ° und 1300 °C. Nach dieser Temperatur beträgt das Volumen 65 mm<sup>3</sup>/g. Gleichzeitig flacht die Kurve ab, so dass der vormals starke Abfall im Übergangsbereich zwischen 5 und 12 nm stattfindet.

Im Gegensatz zur den OX50 Abscheidkörpern wird bei der Untersuchung der Grünlinge aus Pulvermischungen die Dichte als Funktion des A380-Gehaltes für konstante Sintertemperaturen betrachtet. Diese Ergebnisse für eine Sintertemperatur von 1200 °C zeigt Abbildung 4.24. Wie zuvor wird zwischen Proben unterschieden, die aus einer rein mechanisch dispergierten Suspension oder einer zusätzlich mit Ultraschall behandelten Suspension hergestellt werden. Dabei stellt sich der Einfluss der Dispergierart, welcher in einer höheren Dichte bei der Sinterung resultiert, nochmals heraus. Insbesondere für die Probe aus OX50 stellt sich eine große Differenz nach Sinterung bei

1200°C ein. Diese beträgt etwa 8 %TD. Analog zu bereits vorgestellten Ergebnissen liegt für einen A380 Gehalt von 75 Gew.-% eine Dichte von etwa 55 % TD vor, was sowohl für die Probe gilt, die aus einer mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurde, als auch für diejenigen, die aus einer US-dispergierten Suspension abgeschieden wurde.

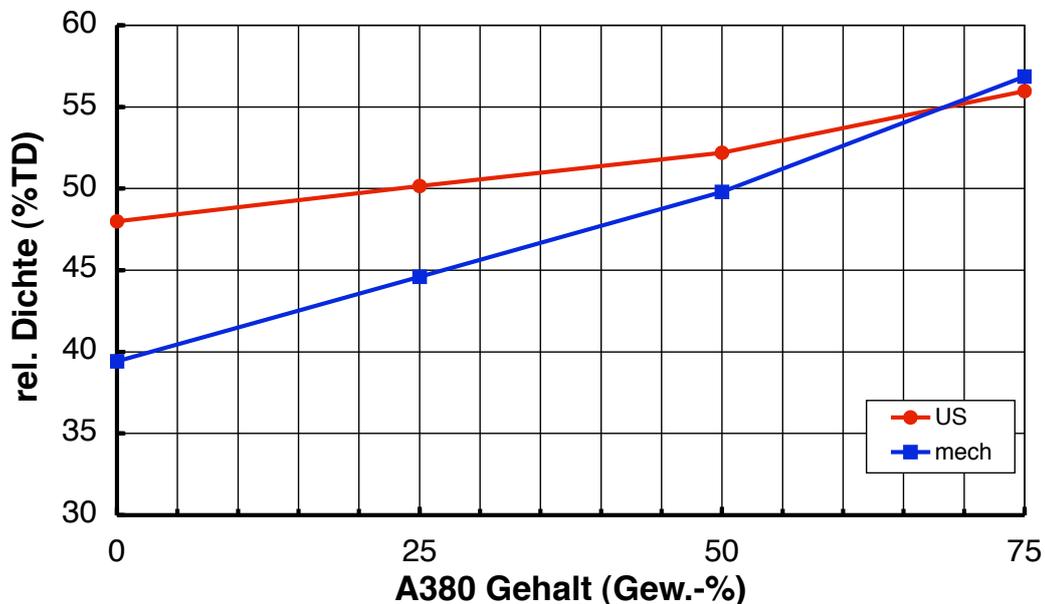


Abbildung 4.24: Relative Dichte nach Sinterung bei 1200°C in Abhängigkeit des A380-Gehalts

Zu bemerken ist der trichterförmige Verlauf der beiden Kurven, der bei reinem OX50 eine große Differenz aufweist, die sich sukzessive bis zu einem Gehalt von 75 Gew.-% einander annähert.

Nach der Sinterung bei 1300 °C ist die maximale Dichte für einen A380 Gehalt von 75 Gew.-% bereits erreicht (=Transparenz). Dies geht aus Abbildung 4.25 hervor. Außerdem zeigt sich auch hier der zuvor bereits beobachtete trichterförmige Verlauf. Der Unterschied besteht darin, dass die Spitze bei einem A380 Gehalt von 50 Gew.-% erreicht wird. Die zugehörige Dichte beträgt 85 %TD. Bei der gleichen Temperatur und einem A380 Zusatz von 50 Gew.-% ist der Dichteunterschied zwischen Proben, die aus mechanisch dispergierten Suspensionen hergestellt wurden und denjenigen, die zusätzlich mit Ultraschall behandelt wurden, mit 76 %TD und 72 %TD sehr gering.



Abbildung 4.25: Relative Dichte nach Sinterung bei 1300°C in Abhängigkeit des A380-Gehaltes

## 4.5 Simulation der E-Felder bei der Membran-EPD und der direkten Abscheidung

In diesem Kapitel wird die Verteilung der elektrischen Felder bei der direkten Abscheidung in eine strukturierte Elektrode und in eine Membran untersucht. Dazu wurde, wie bereits vorher erläutert, die Grundgleichung des elektrischen Feldes mit den Randbedingungen der EPD mittels FEM gelöst. Als Modellstruktur wurde ein Zylinder mit verschiedenen Aspektverhältnissen gewählt. Dieser war einmal in eine Membran eingelassen, um die Feldverteilung bei der Membran-EPD zu berechnen und ein anderes Mal in eine Elektrode, um für diesen Fall die Feldverteilung bei der Direktabscheidung auf die Elektrode zu berechnen. Bei der direkten Abscheidung wurde untersucht, ab welchem Aspektverhältnis die Struktur feldfrei ist. Dies war notwendig, da auch bei der Herstellung von Photonischen Kristallen mittels EPD ein möglichst hohes Aspektverhältnis gefordert ist. Darüber hinaus wurden die Rechnungen im Zweidimensionalen durchgeführt, da so die Rotationssymmetrie genutzt werden konnte. Dadurch wurde nicht nur Rechenzeit eingespart, sondern auch die grafische Darstellung vereinfacht. Zur Verdeutlichung der untersuchten Geometrie sind in Abbildung 4.26 a) bis e) die FEM-Vernetzung für alle untersuchten Aspektverhältnisse dargestellt. Diese geben Auskunft darüber, an welchen Stellen aufgrund der Fehlertoleranz ein dichteres Netz notwendig ist und lassen vorab auf Bereiche schließen, in denen große Potenzialsprünge stattfinden.

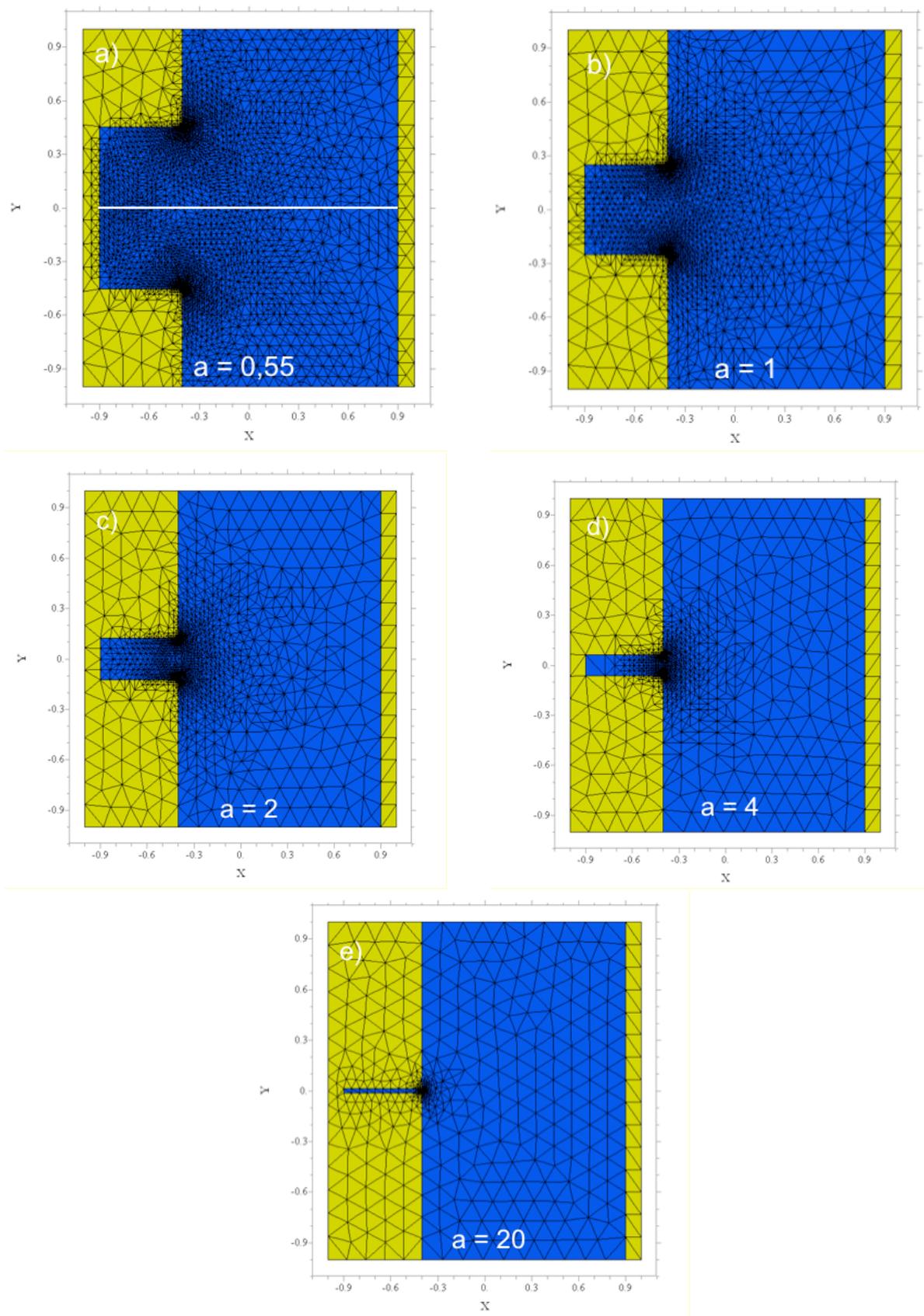


Abbildung 4.26: Untersuchte Geometrien bei der Abscheidung in eine strukturierte Elektrode (FEM-Vernetzung)

Wie man in Abbildung a) erkennt, sind dies bei einem sehr kleinen Aspektverhältnis von 0,55 lediglich die Stellen an den Spitzen der Struktur. Wird das Aspektverhältnis auf 1 erhöht, wird eine dichtere Vernetzung in den der Gegenelektrode zugewandten Bereichen, in denen ein rechter Winkel vorliegt, notwendig. Bei den beiden untersuchten Aspektverhältnissen von 2 und 4 kommt es aufgrund des Länge- zu Höhe-Verhältnisses zu einer Überlagerung der dichten Vernetzung im Bereich des Endes der in die Elektrode eingelassenen Struktur. Dies wird, wie Abbildung 4.27 zeigt, Auswirkungen auf die Verteilung der elektrischen Feldstärke in diesem Bereich haben. Für das größte untersuchte Aspektverhältnis von 20 erkennt man deutlich die feinere Vernetzung an den Kanten. Die Verteilung des elektrischen Feldes wurde für eine gedachte Linie ermittelt, die von der in den Abbildungen 4.26 jeweils linken Elektrode zu der gegenüberliegenden Elektrode auf der rechten Seite verläuft und die sich genau durch die Mitte des eingelassenen Zylinders zog. Diese ist in Abbildung 4.26 a) exemplarisch eingezeichnet.

Dadurch konnte eine Aussage über die Feldverteilung im Innern dieser Struktur getroffen werden, wobei die Symmetrie ausgenutzt wurde und eine dreidimensionale Berechnung der Geometrie nicht notwendig war.

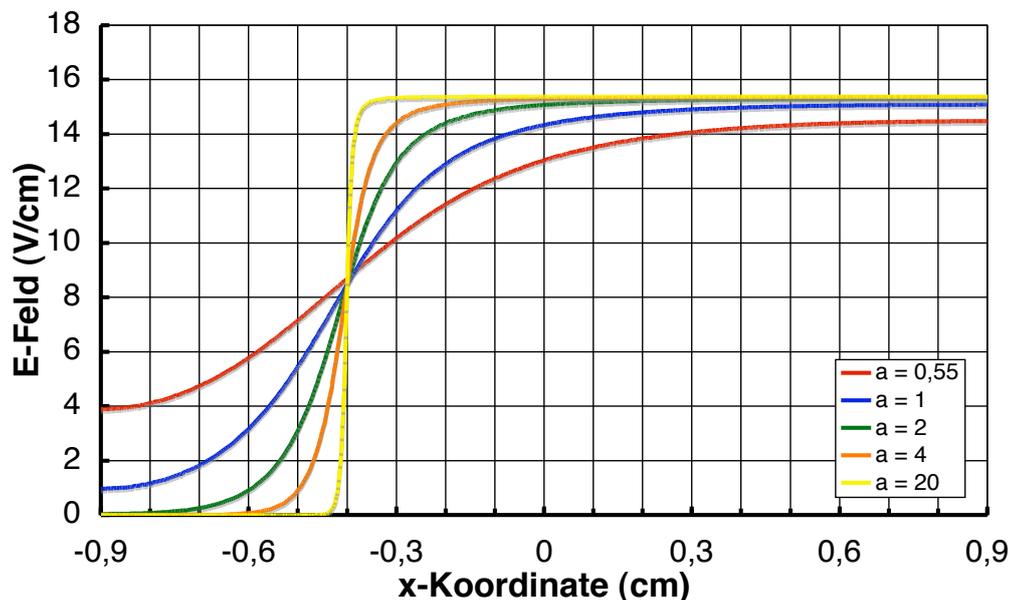


Abbildung 4.27: Feldverteilung im Inneren einer Struktur bei der Abscheidung auf die Elektrode

Die Ergebnisse der Feldverteilung entlang dieser Linie zeigt Abbildung 4.27. Dabei ist auf der horizontalen Achse die lokale Koordinate entlang besagter Linie als x-Koordinate bezeichnet. Die Elektrode verläuft von -1 cm bis +1 cm. Die zylindrische Struktur, welche in die Elektrode eingearbeitet ist, hat eine Tiefe, die bis zu  $x = -0,4$  cm reicht. Der relevante Bereich befindet sich zwischen -0,9 cm und -0,4 cm. Für ein klei-

nes Aspektverhältnis von 0,55 liegt im Innern des Zylinders ein Feld vor, welches von 4 V/cm am Boden zum offenen Ende hin auf etwa 9 V/cm ansteigt. Jenseits der Struktur steigt das Feld weiter an und erreicht bei  $x=0,5$  cm einen konstanten Wert von etwa 14 V/cm. Eine Zunahme des Aspektverhältnisses auf 1 verdeutlicht bereits einen signifikanten Einschnitt. Die Feldstärke im Innern des Zylinders sinkt am Boden auf einen Wert von etwa 1 V/cm, was nur einem Bruchteil des Wertes des zuvor untersuchten Aspektverhältnisses entspricht. Dieser Wert steigt parabolisch auf 9 V/cm zum oberen Ende des Zylinders hin an. Nach der Struktur findet ein weiterer Anstieg auf 15 V/cm statt. Dieser Sättigungswert wird bei  $x=+0,2$  cm erreicht. Die weiteren Werte für Aspektverhältnisse von 2 und 4 verlaufen ähnlich, wobei jedoch für Erstgenanntes erst ab Position  $-0,7$  cm ein Wert für das elektrische Feld vorliegt, der größer Null ist. Für Letzteres wird erst ab  $x=-0,53$  cm dieser Wert überschritten. Das maximal in dieser Arbeit untersuchte Aspektverhältnis von 20 verdeutlicht einen gravierenden Nachteil der Abscheidung einer Struktur in eine Elektrode. Für dieses Verhältnis liegt bis kurz vor dem offenen Ende des Zylinders ein Wert von 0 V/cm für das elektrische Feld vor. Dies bedeutet Feldfreiheit und damit keine Abscheidung innerhalb der Struktur. Der Anstieg des Feldes auf einen Wert von 15,5 V/cm vollzieht sich zwischen  $x=-0,42$  cm und  $x=-0,38$  cm.

Die Untersuchung der Feldverteilung bei der Direktabscheidung auf eine Elektrode zeigte, dass eine Struktur mit hohem Aspektverhältnis nicht durch Direktabscheidung in eine strukturierte Membran hergestellt werden kann. Zum Vergleich wurde die Feldverteilung im Inneren einer Polymermembran untersucht. Die Randbedingungen der Simulation waren die gleichen wie im vorangehenden Beispiel, lediglich die Elektroden waren plattenförmig und die Membran zwischen den beiden Elektroden hatte eine relative Permittivität  $\epsilon_r = 2,5$ . Es wurde in diese Membran ein Zylinder eingelassen, dessen Aspektverhältnis analog zum vorangehenden Beispiel erhöht wurde. Dazu wurde dann die Verteilung des elektrischen Feldes berechnet, bevor eine Aussage über die Machbarkeit der EPD als Verfahren zur Herstellung von Geometrien mit hohem Aspektverhältnis getroffen wurde. Es wurde ein Gebiet einer Größe von 1 cm x 1 cm definiert. Die Elektroden hatten eine Dicke von 0,1 cm und endeten bei  $-0,9$  cm und  $+0,9$  cm. Die Membran begann bei  $-0,25$  cm, wobei der Zylinder bei  $+0,05$  cm begann. An der dicksten Stelle erstreckte sich die Membran von  $-0,25$  cm bis zu  $+0,5$  cm. Diese Geometrieparameter sind zusammen mit den FEM-Netzen in Abbildung 4.28 a) bis e) dargestellt. Entscheidend für die Verteilung des elektrischen Feldes ist eine gedachte Linie, welche sich von einer Elektrode zur Gegenelektrode erstreckt und dabei die Membran an der dünnsten Stelle durchstößt, so dass in der Mitte des eingelassenen Zylinders die Verteilung des Feldes berechnet wird.

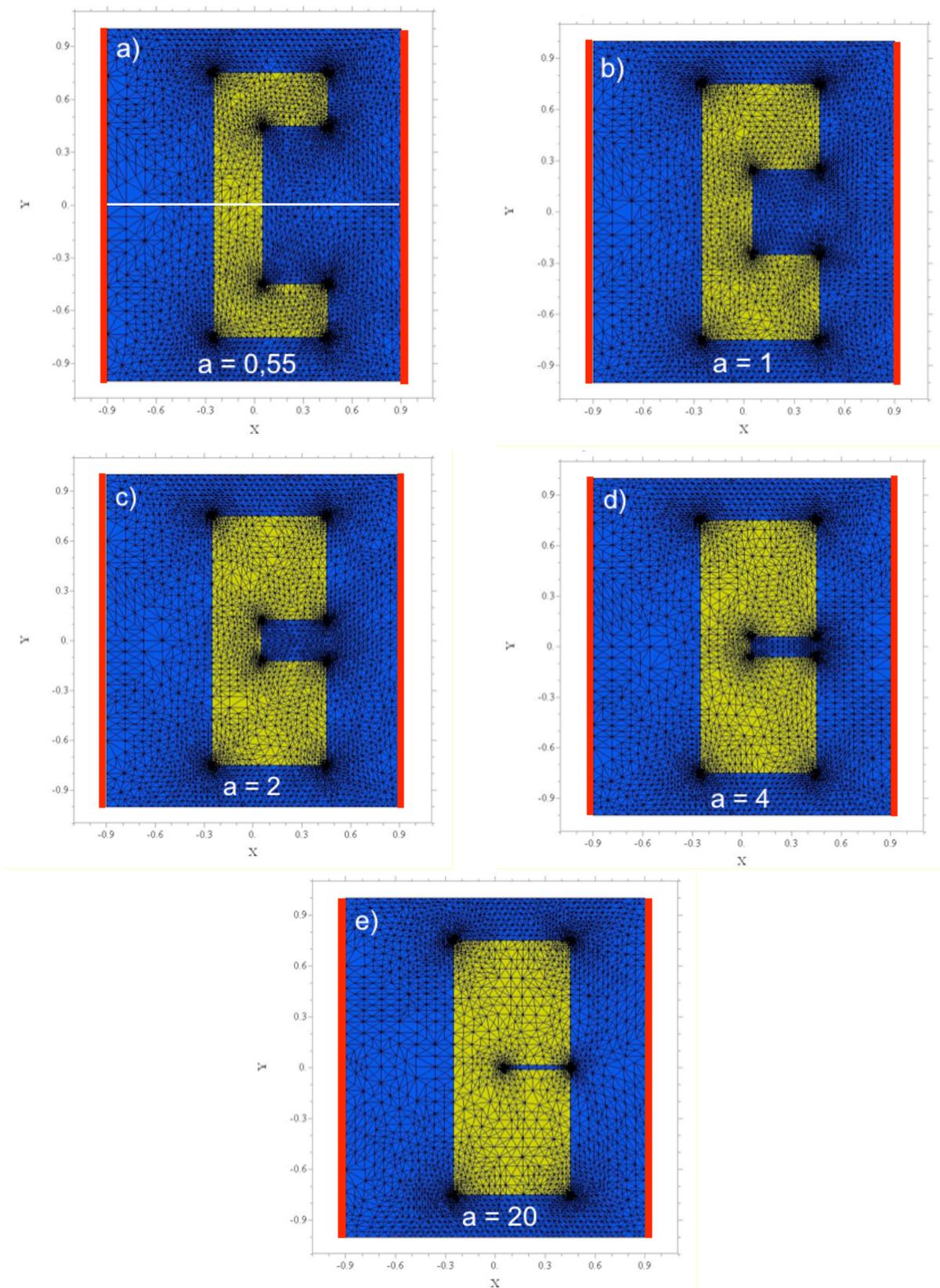


Abbildung 4.28: Untersuchte Geometrien bei der Membran-EPD (FEM-Vernetzung)

Diese ist analog zum vorangehenden Beispiel wieder in Abbildung 4.28 a) dargestellt. Zusätzlich sind die plattenförmigen Elektroden zum besseren Verständnis eingezeichnet.

Abbildung 4.29 zeigt die Verteilung des elektrischen Feldes entlang genannter Linie. Dabei wird deutlich, dass für jedes untersuchte Aspektverhältnis das Feld von -0,9 cm bis zum Beginn der Membran bei -0,25 cm zwischen einem Wert von 13 V/cm für ein Aspektverhältnis von 0,55 und einem Wert von 14 V/cm für ein Aspektverhältnis von 20 variiert. Ein starker Abfall ist bei Koordinate -0,25 cm, dem Beginn der Membran, gegeben. Dort beträgt das E-Feld nur etwa 6 V/cm für ein Aspektverhältnis von 20 und ca. 5 V/cm für 0,55. Dabei fällt es für Letzteres linear bis zum Beginn der zylindrischen Struktur ab, wohingegen der Abfall mit steigendem Aspektverhältnis exponentiell wird. Dies äußert sich insbesondere für  $a = 20$ , da dort am Beginn des Zylinders bei +0,05 cm eine Sprungstelle auftritt, die eine Differenz von 6 V/cm ausmacht.

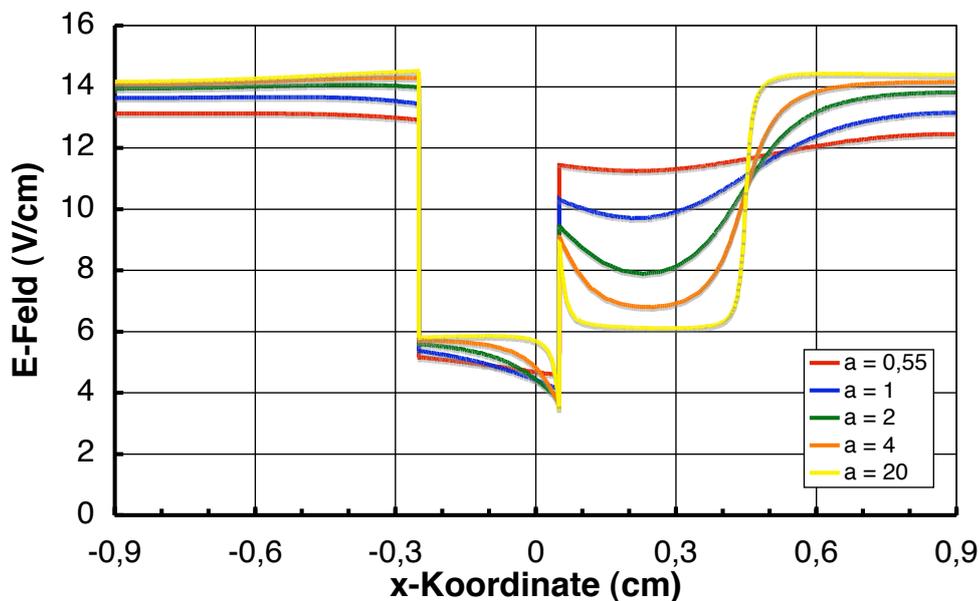


Abbildung 4.29: Feldverteilung im Inneren einer Struktur bei der Abscheidung in eine strukturierte Membran

Davor und dahinter pendelt sich das Feld auf den gleichen Wert von etwa 6 V/cm ein. Für ein Aspektverhältnis von  $a = 4$  sieht der Verlauf ähnlich aus, auch wenn sich das Feld nach dem bereits erwähnten Sprung zu Beginn der Zylinderstruktur wieder auf einen Wert von 9 V/cm erhöht, um dann innerhalb der Struktur parabolisch zu sinken, bevor der Wendepunkt in etwa in der Mitte des Zylinders erreicht wird. Danach steigt es bis zur Gegenelektrode zurück auf den Anfangswert von 14 V/cm. Der größte Sprung wird für  $a = 0,55$  gefunden, da das E-Feld dort auf 11 V/cm ansteigt, um dann nach einem langsamen Abfallen auf etwa 12,5 V/cm bei  $x=0,9$  cm anzusteigen.

Zusammenfassend erkennt man innerhalb der eingelassenen, zylindrischen Struktur,

welche sich von  $x=+0,05$  cm bis zu  $x=+0,5$  cm erstreckte, dass der parabolische Abfall des Feldes umso größer ist, je größer das Aspektverhältnis ist. Mit abnehmendem Aspektverhältnis  $a$  wird der muldenförmige Verlauf weniger tief, so dass innerhalb des Zylinders ein homogeneres elektrisches Feld im Vergleich zu höheren Aspektverhältnissen vorliegt. Abschließend wird darauf hingewiesen, dass es im Vergleich zur Feldverteilung bei der Abscheidung in eine strukturierte Elektrode keine Bereiche gibt, die feldfrei sind. Dadurch wird an Hand der FEM-Rechnungen gezeigt, dass mittels Membran-EPD theoretisch feine Strukturen herstellbar sind.

## 4.6 Herstellung von Mikrostrukturen über Membran-EPD

Nachdem anhand von FEM-Simulationen gezeigt wurde, dass die Abscheidung in einen Membran gegenüber der Direktabscheidung Vorteile bringt, wurden mittels Membran-EPD gläserne 1 Euro Münzen hergestellt. Diese wurden in PES-Membranen abgeschieden. Außerdem wurden mittels Laserablation Gipsmembranen mikrostrukturiert, um auch in dieses alternative Membransystem abzuscheiden.

### 4.6.1 Polyethersulfonmembranen und deren Strukturierung

Die Membraneigenschaften, insbesondere die gleichmäßige Porenstruktur, sind für den Abscheideprozess sehr wichtig. Daher wird neben der Porosität auch die Struktur eines Querschnitts durch die Membran untersucht.

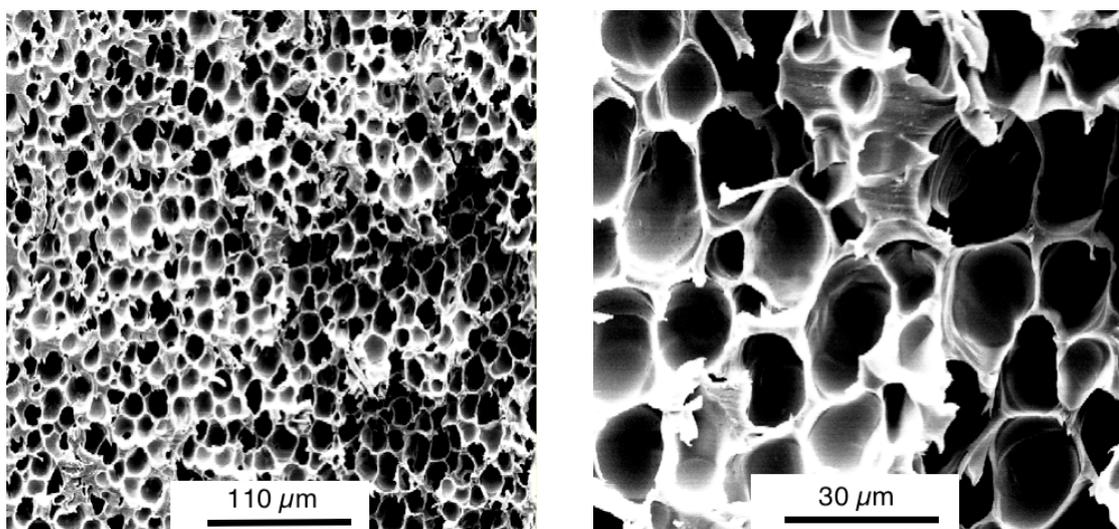


Abbildung 4.30: a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der PES-Membran mit b) Vergrößerung

Abbildung 4.30 zeigt die Mikrostruktur einer Polyethersulfon-Membran. Dabei wird in 4.30 a) die homogene Porosität des PES ersichtlich. Diese Aufnahme entstand in Oberflächennähe. Wird die Verteilung der Poren in Abbildung 4.30 b) untersucht, so liegt dieser Wert in der Größenordnung von  $10\ \mu\text{m}$ . Je nach Herstellungsverfahren und Kontrolle des Lösemittelaustauschs weist die Membran auch größere Poren auf.

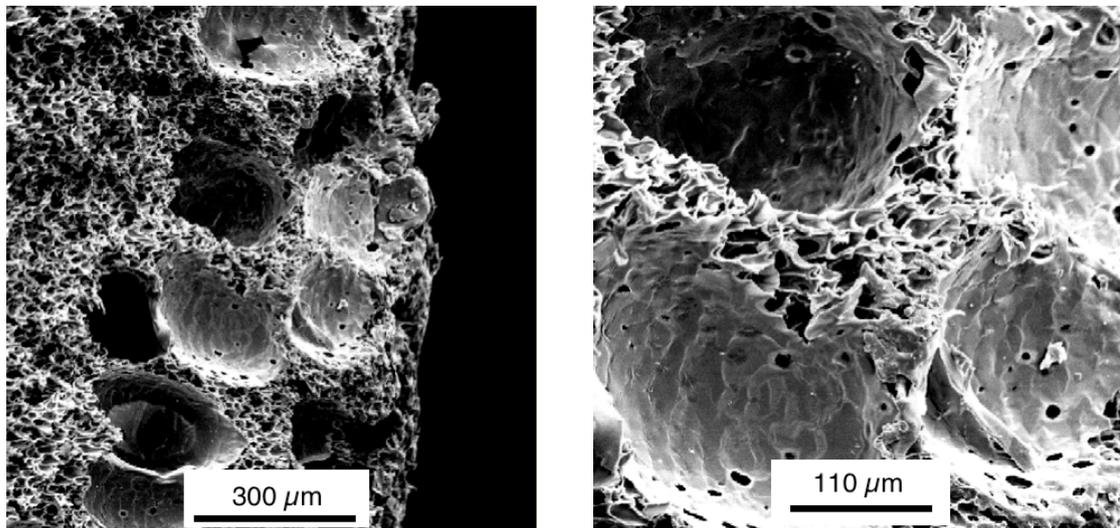


Abbildung 4.31: a) REM-Aufnahme der Kanäle in der PES-Membran mit b) Vergrößerung

Diese befinden sich etwa in der Mitte der Membran und haben eine Größe von etwa  $110\ \mu\text{m}$ . Dies ist in Abbildung 4.31 a) dargestellt. Bei näherer Betrachtung, siehe Abbildung 4.31 b), lässt sich die mikroporöse Struktur der großen Poren erkennen. Ihre Größe liegt im Bereich des oben genannten Wertes von  $20\ \mu\text{m}$ . Ein Einfluss der beiden unterschiedlichen Strukturen auf das Abscheideverhalten bei der EPD oder auf die Grünkörpereigenschaft wird jedoch nicht gefunden.

## 4.6.2 Gipsmembranen und deren Laserstrukturierung

Neben den für Kieselglas geeigneten Membranen aus PES wurde in dieser Arbeit auch die Strukturierung glatter Gipsmembranen mittels Laserablation untersucht. Allerdings gelangen durch die Gipsmembran Verunreinigungen in die Abscheidungen. Deshalb wurde nur die Strukturtreue der Grünlinge untersucht.

Wichtig vor der Untersuchung der Laserparameter ist die Porengrößenverteilung der Membranen, die Abbildung 4.32 zeigt. Der größte Anteil an Poren liegt im Bereich zwischen  $1,5$  und  $4,5\ \mu\text{m}$ . Gleichzeitig findet sich noch ein kleinerer Teil zwischen  $7$  und  $11\ \text{nm}$ . Dieser ist jedoch auf die Porosität des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Wichtig bei dieser Untersuchung ist, dass Poren im  $\mu$ -Bereich gefunden wurden, so

dass die Voraussetzung für Ionendurchlässigkeit erfüllt ist. Die Poren, welche jedoch größer als  $70 \mu\text{m}$  sind, konnten mit dem verwendeten Gerät nicht detektiert werden.

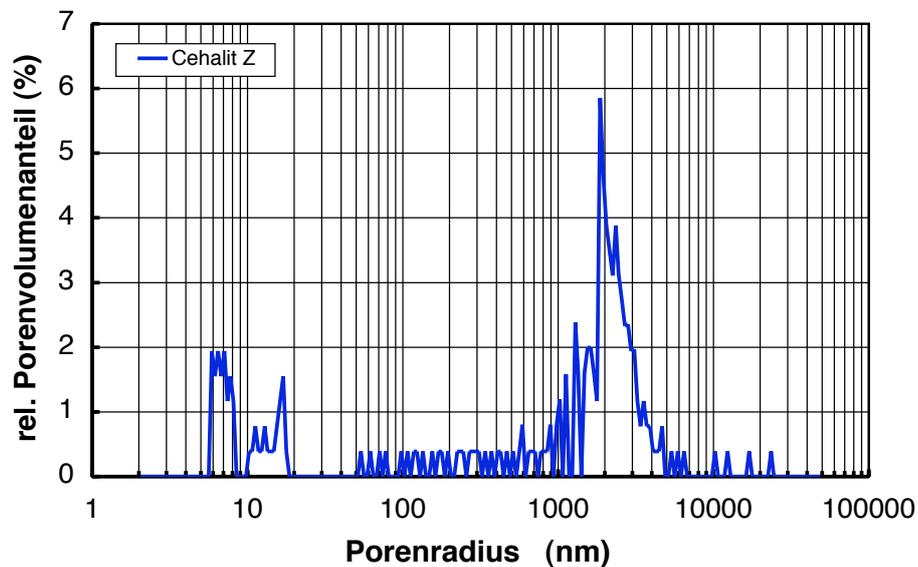


Abbildung 4.32: Porengrößenverteilung der Gipsmembran aus Cehalit Z

Da bei der Abscheidung in strukturierte Membranen auch ein Ionenaustausch zwischen Membran und Grünling stattfindet, war die Kenntnis der Inhaltsstoffe der Membran notwendig. Aus diesem Grund wurden diese mittels EDX untersucht. Das Ergebnis dieser Analyse an Cehalit Z zeigt Abbildung 4.33.

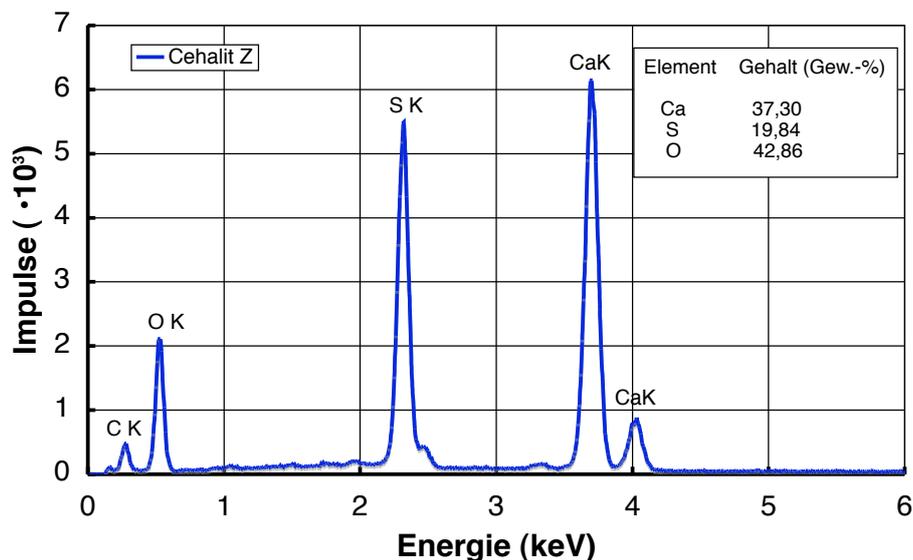


Abbildung 4.33: EDX-Aufnahme einer Cehalit Z Gipsmembran

Wie erwartet werden bei dieser Elementanalyse Kalzium (Ca), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) detektiert. Der Kohlenstoffpeak (C) wird hervorgerufen durch die Besputterung. An dem hohen Gehalt an Ca wird deutlich, dass bei der Sinterung der OX50

Mikrostrukturen, welche mit diesem System hergestellt werden, Kristallisation auftreten kann. Ergänzend dazu wird auch die quantitative Elementanalyse dargestellt, bei der der Kohlenstoff rausgerechnet wurde.

#### 4.6.2.1 Einfluss der Verfahrensparameter auf die Struktur

Bei dem zur Verfügung stehenden Laser waren zwei Parameter von Bedeutung. Erstens die Leistung  $p$ , mit welcher die Membran bearbeitet wurde und zweitens die Geschwindigkeit  $v$ , mit der der Laserstrahl über die Probe wanderte. Die optimale Kombination beider Parameter ließ eine Mikrostrukturierung zu. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Einfluss dieser beiden Parameter untersucht. Dazu wurden Linien in die Gipsmembran eingebracht, deren Querschnitt in Bezug auf Form und Tiefe analysiert wurde. Vorab wurde jedoch untersucht, inwieweit ein  $\text{CO}_2$ -Laserstrahl überhaupt von dem Membrangips absorbiert wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Abbildung 4.34. Da weder eine hohe Reflexion noch eine hohe Transmission bei der Laserstrukturierung erwünscht sind, müssen beide Werte für die Wellenlänge des Lasers von  $10,6 \mu\text{m}$  möglichst gering sein. Man erkennt in der Abbildung sehr gut, dass die Transmission bei der besagten Wellenlänge  $< 2 \%$  ist und damit nicht mehr vom Rauschen zu trennen. Bei der Reflexion lässt sich für die Wellenlänge von  $8,7 \mu\text{m}$  ein Maximum von  $30 \%$  erkennen.

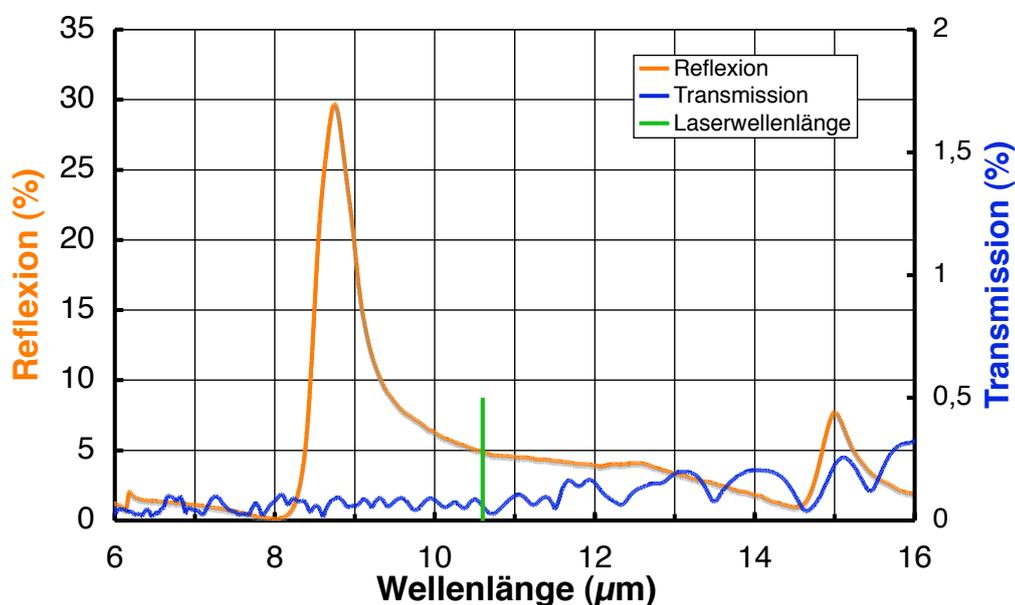


Abbildung 4.34: Reflexion und Transmission des verwendeten Gipses als Funktion der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts

Dieser Wert sinkt jedoch mit steigender Wellenlänge auf etwa  $5 \%$  bei  $10,6 \mu\text{m}$ . Obwohl Reflexion und Transmission inline gemessen wurden, ist nicht davon auszugehen, dass

bei Beschuss mit dem CO<sub>2</sub>-Laser Wechselwirkungen auftreten, die eine Absorption beeinträchtigen oder verhindern und somit eine Strukturierung unmöglich machen. In Abbildung 4.35 sind zwei Querschnitte dargestellt, von denen a) mit einer Leistung von 10 % bei einer Scangeschwindigkeit von 62,5 mm/s bearbeitet wurde. Man erkennt die keilförmige Struktur, die eine Tiefe von 380  $\mu\text{m}$  besitzt.

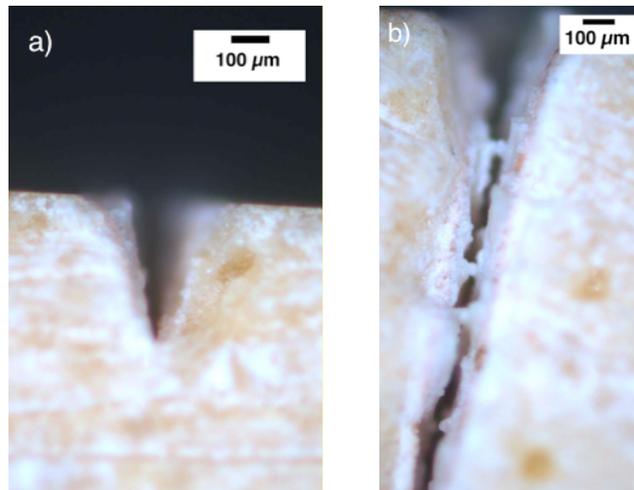


Abbildung 4.35: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit  $v = 62,5 \text{ mm/s}$  laserstrukturierten Membran: a)  $p = 10 \%$ , b)  $p = 70 \%$

Am oberen Rand beläuft sich die Breite auf 140  $\mu\text{m}$ . Wird zum Vergleich die Struktur, welche in b) gezeigt wird, herangezogen, so wird deutlich, dass eine Erhöhung der Leistung zwar zu einer höheren Eindringtiefe führt, die Strukturtreue jedoch verloren geht. Bei einer eingebrachten Leistung von 70 % der Maximalleistung war die Eindringtiefe so groß, dass die 3,5 mm dicke Membran durchlasert wurde. Nachteilig ist außerdem die hohe Wärmeeinwirkung, die sich an den aufgeschmolzenen Wänden der Struktur zeigt. Des Weiteren wird der Keil lediglich auf den ersten 500  $\mu\text{m}$  deutlich. Danach geht die Struktur in eine konstante Breite von etwa 170  $\mu\text{m}$  über.

Bei der Erhöhung der Abtastgeschwindigkeit des Laserstrahls auf 250 mm/s (Abbildung 4.36) bei einer Leistung von 10 % ergibt sich eine mit 100  $\mu\text{m}$  geringere Eindringtiefe im Vergleich zu Abbildung 4.35 a). Auch die Breite der Linie ändert sich, ist jedoch mit 130  $\mu\text{m}$  nur unwesentlich geringer. Das Ergebnis bei einer eingebrachten Leistung von 70 % der Maximalleistung zeigt Abbildung 4.36 b). In diesem Fall liegt eine Tiefe von etwa 900  $\mu\text{m}$  vor. Die Vertiefung ist wiederum keilförmig, mit einer Breite von 200  $\mu\text{m}$ . Auch wenn die Innenwand der Struktur wesentlich glatter aussieht als beim Beispiel zuvor, so muss festgestellt werden, dass sich am oberen Rand ein Schmelztropfen befindet, der trotz der höheren Geschwindigkeit einen sehr hohen Energieeintrag bestätigt.

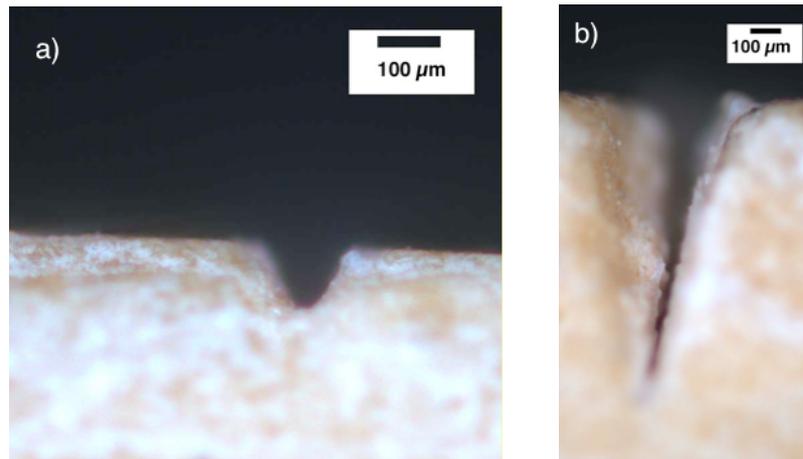


Abbildung 4.36: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit  $v = 250$  mm/s laserstrukturierten Membran: a)  $p = 10$  %, b)  $p = 70$  %

Da die Strukturen in den Abbildungen 4.35 und 4.36 das Problem des lokalen Aufschmelzens der Membran zeigen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Geschwindigkeit des Laserstrahls auf 500 mm/s erhöht. Die beiden zu dieser Reihe gehörenden Querschnitte sind in Abbildung 4.37 gezeigt. In a) wird eine Breite der Linie von etwa  $190 \mu\text{m}$  erreicht, wohingegen die Tiefe etwa  $100 \mu\text{m}$  beträgt. Wie in den vorangehenden Abbildungen, in denen eine Leistung von 10 % eingebracht wurde, liegen auch hier glatte Ränder vor. Dies ist auch der Fall, wenn die Leistung auf 70 % gesteigert wird, steht jedoch im Gegensatz zu den vorangehenden Abbildungen.

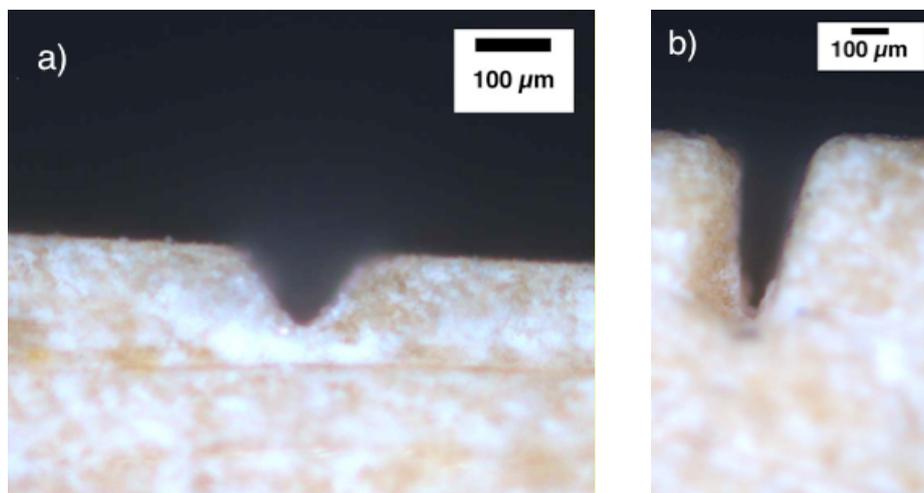


Abbildung 4.37: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit  $v = 500$  mm/s laserstrukturierten Membran: a)  $p = 10$  %, b)  $p = 70$  %

Bei 500 mm/s und einer Leistung von 70 % wird die Wärme, die durch den Laser eingebracht wird, besser abgeführt, so dass ein lokales Aufschmelzen vermieden wird. Dies wird deutlich, wenn die Ränder in Abbildung 4.37 b) betrachtet werden.

Nachdem der Einfluss der Parameter an Hand einfacher Strukturen verstanden war,

wurden verschiedene, komplexe Strukturen in die Membranen gelasert. Da es bei diesen Strukturen zu Mehrfachbestrahlung kam, wurde auch die Strukturtreue untersucht. Bei dieser Versuchsreihe zeigte sich, dass eine hohe Scangeschwindigkeit in Kombination mit einer verhältnismäßig niedrigen Leistung die besten Ergebnisse liefert. Diese zeigt Abbildung 4.38.



Abbildung 4.38: Aufnahmen (Digitalkamera) mit  $p = 30\%$  laserstrukturierter Membranen : a)  $v = 250\text{ mm/s}$ , b)  $v = 500\text{ mm/s}$

Dabei wurde die Leistung konstant bei  $30\%$  gehalten. Eine kleine Geschwindigkeit führte zu Geometrien mit zu geringem Aspektverhältnis, also einer nur sehr oberflächlichen Strukturierung. An Hand der beiden gewählten Geschwindigkeiten soll deren Einfluss erklärt werden. Anzumerken ist, dass die Maßzahlen in der Einheit cm angegeben sind, d.h. dass der Durchmesser eines Kreises etwa  $4\text{ mm}$  beträgt. In a) war die Scangeschwindigkeit nur halb so groß wie in b). Die Unterschiede werden deutlich, da mit bloßem Auge auch die aufgeschmolzenen Stellen auffallen. Insbesondere in der kreisförmigen Struktur in der oberen Reihe (zweite von links) zeigt sich dies, da diese nicht mehr zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu sind die Strukturen in Abbildung 4.38 b) deutlicher erkennbar als in a). Dies erkennt man auch an den Buchstaben, welche in b) wesentlich klarer erscheinen. Zum Vergleich der beiden Strukturierungen werden die konzentrischen Kreise, welche sich in der unteren Reihe ganz links befinden, mittels Lichtmikroskop untersucht. Diese Ergebnisse zeigt Abbildung 4.39. Dabei ist zu erkennen, dass in b) die Kreise nicht verschmolzen sind und mit einer Breite zwischen  $70$  und  $80\ \mu\text{m}$  sehr fein und homogen sind. Außerdem liegt eine homogene Verteilung der Tiefe vor, was an den regelmäßigen Strukturen zwischen den fokussierten konzentrischen Kreisen zu erkennen ist. In Abbildung 4.39 a) ist weder Homogenität noch Strukturtreue erreicht. Einige Stellen sind weggeschmolzen (s. oberhalb des Messbalkens), an anderen Stellen sind zwei konzentrische Kreise zusammengeschmolzen.

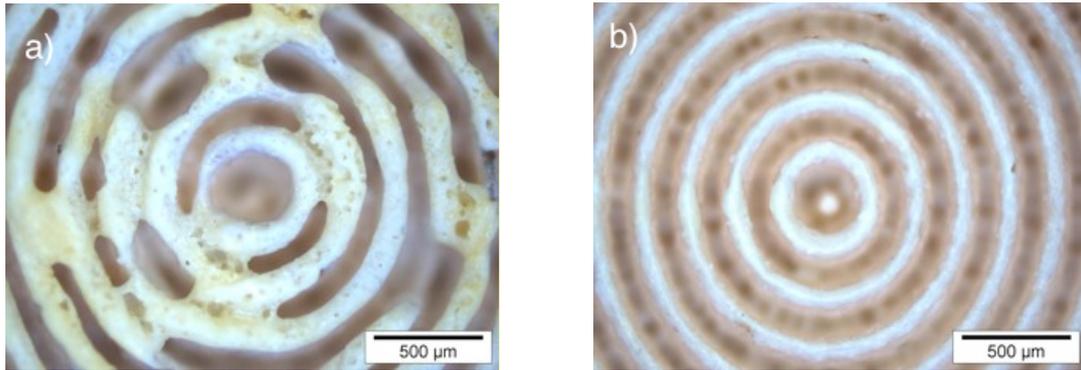


Abbildung 4.39: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Mikrostruktur ( $p=30\%$ ):  
a)  $v = 250\text{ mm/s}$ , b)  $v = 500\text{ mm/s}$

Dies ist auf die ungünstige Parameterkombination zwischen Leistung und Scangeschwindigkeit zurückzuführen. Vereinfacht ausgedrückt ist die Abfuhr der beim Lasern eingebrachten Wärme bei niedrigeren Geschwindigkeiten wesentlich schlechter, so dass ein lokales Aufschmelzen begünstigt wird.

Nach der Untersuchung des Einflusses wurden Cehalit Z Membranen für Abscheidungen strukturiert, wobei die Prototypstrukturen in Abbildung 4.40 vorgestellt werden. Dies sind im ersten Fall die in a) vorgestellte Linienstruktur mit einer Breite von  $220\ \mu\text{m}$  und die bereits vorher untersuchten konzentrischen Kreise wie in b) gezeigt. Diese weisen eine Breite (= äußerer Radius - innerer Radius) von  $85\ \mu\text{m}$  auf. Dazu wird mit einer Scangeschwindigkeit von  $750\text{ mm/s}$  und einer Leistung von  $30\%$  gearbeitet.

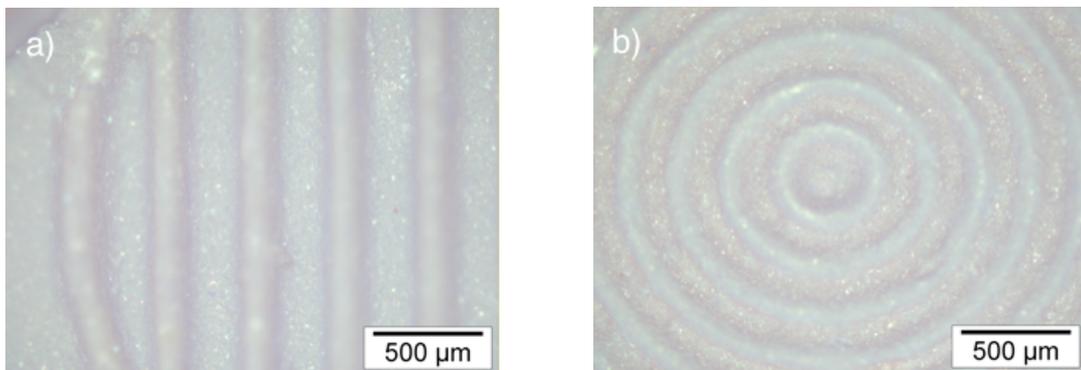


Abbildung 4.40: Lichtmikroskopische Aufnahme der Gipsformen a) Linienstruktur, b) konzentrische Kreise:  $v= 750\text{ mm/s}$ ,  $p= 30\%$

In Abbildung 4.33 wurde gezeigt, dass die Gefahr der Verunreinigung der Strukturen gegeben ist, so dass die Formkörper bei der Sinterung kristallisieren. Zur Bestätigung dieser Vermutung sind in Abbildung 4.41 Ergebnisse von EDX Untersuchungen an Abscheidungen aus OX50 dargestellt. Die zugehörige quantitative Elementanalyse ist ebenso aufgelistet.

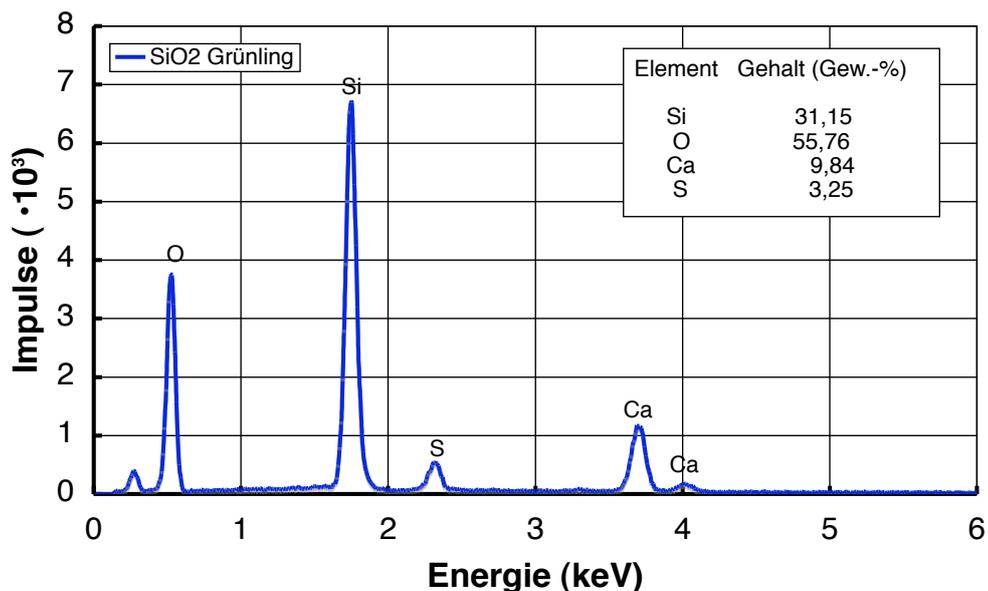


Abbildung 4.41: EDX Aufnahme einer OX50 Struktur mit Gipsverunreinigung

Es zeigt sich, dass neben  $\text{SiO}_2$  auch Kalzium (Ca) und Schwefel (S) in der Probe enthalten sind. Mit 9,84 Gew.-% ist der Ca-Gehalt ausreichend, um zur Kristallisation zu führen. Aus diesem Grund ist eine Reinigung der Membran notwendig. Die Durchspülung der Membran mit Wasser, das die z.T. in der Struktur sitzenden Verbrennungsprodukte der Laserbehandlung entfernt, führt zu einer Verringerung des Ca-Gehaltes. Das Ergebnis einer EDX-Untersuchung an einem Grünkörper, der in eine solche optimierte Membran abgeschieden wurde, zeigt Abbildung 4.42. Es ist ersichtlich, dass der Ca-Gehalt im Vergleich zu der vorangehenden Abbildung um Faktor drei kleiner ist und der Schwefel nicht mehr nachgewiesen werden kann.

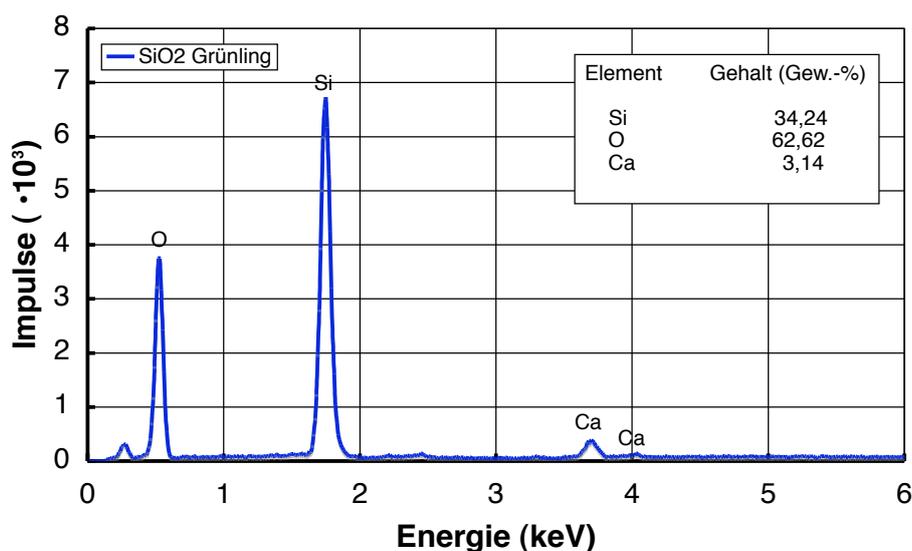


Abbildung 4.42: EDX-Aufnahme der Verschmutzung einer Abscheidung mit optimierten Parametern

Dennoch reicht diese Reinigung der Membran nicht aus, um Kristallisation bei der Sinterung zu vermeiden. Aus diesem Ergebnis folgt, dass nicht die Rückstände der Laserstrukturierung für den Ca-Gehalt im Grünling verantwortlich sind, sondern die Ionenbewegung während der Abscheidung.

### 4.6.3 Charakterisierung der Mikrostrukturen

Als Beispiel für feine Strukturen wurden der Fuß des Bundesadlers auf der 1 Euro Münze, sowie seine Schwanzfedern untersucht.

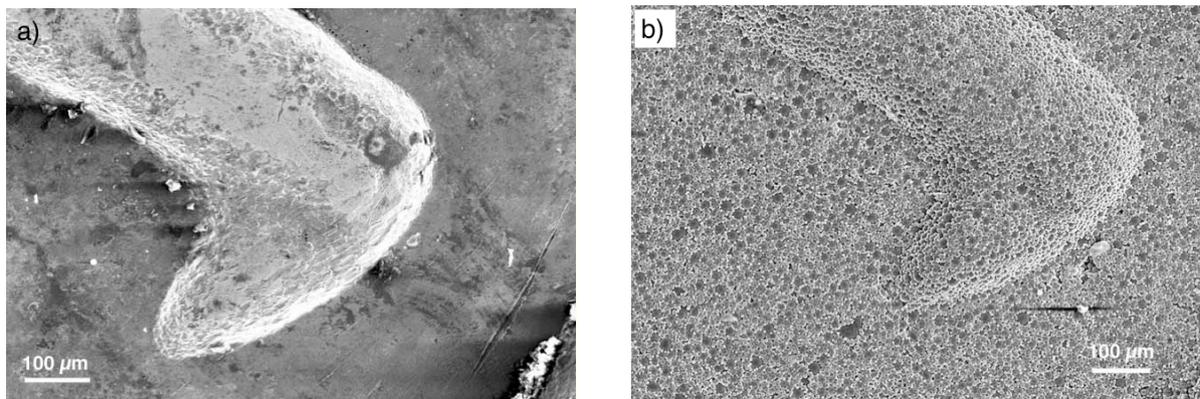


Abbildung 4.43: a) REM Aufnahme einer Adlerzehe auf der deutschen 2 Euro Münze und b) deren Kopie aus SE15

Dabei spielte neben der Strukturgenauigkeit auch die Abbildung von Prägefehlern in der Münze eine wichtige Rolle.

Abbildung 4.43 a) zeigt die Zehe des Adlerfußes und daneben ein Abbild aus einer SE15/OX50 Pulvermischung. Bei SE15 handelt es sich um ein röntgenamorphes Kieselglaspulver mit einer mittleren Partikelgröße von  $15 \mu\text{m}$ . Dieses Beispiel wurde bewusst gewählt, um den Vorteil der Verwendung von Nanopulvern zu verdeutlichen. Man erkennt die einzelnen Partikel, aufgrund deren Größe die Defekte bzw. Prägefehler nicht dargestellt werden können. Aus diesem Grund ist eine mikroskaliges Pulver zur Herstellung von Münzen weniger geeignet. Zur Erhöhung der Abbildungsgenauigkeit wurden daher in der vorliegenden Arbeit Mischungen nanoskaliger Pulver verwendet. Diese haben den Vorteil, dass sich die Strukturgröße damit herunterskalieren lässt, da aufgrund der Eigenschaften der EPD ein homogener Schrumpf auftritt. Diese Untersuchung sollte auch der Eignung der EPD als Verfahren zur Herstellung Photo-nischer Kristalle dienen, da für diese ein Herunterskalieren der Geometrie interessant ist. Nachdem die Pulvermischung ausgesucht wurde, wurden Strukturen auf der deutschen 1 Euro-Münze gewählt, die repräsentativ zum Nachweis der Machbarkeit der

Herstellung von Mikrostrukturen sind. Dabei handelte es sich um den Bereich des Fußes und die Struktur einer Schwanzfeder.

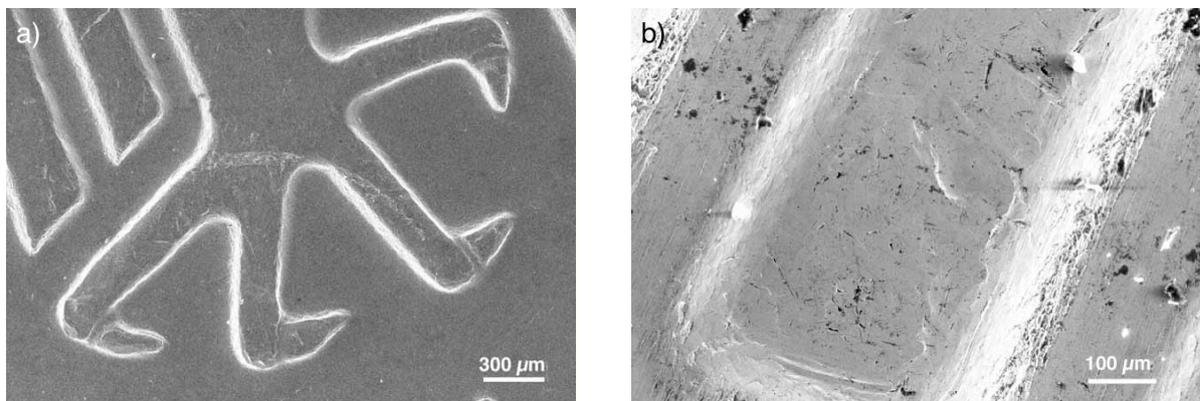


Abbildung 4.44: a) REM Aufnahme des Adlerfußes auf der deutschen 1 Euro Münze und b) der Schwanzfedern

Eine REM-Aufnahme zeigt Abbildung 4.44. Diese dient der Darstellung der Ungenauigkeiten in der Struktur. Da Münzen Gegenstände des täglichen Gebrauchs sind und Korrosionseinflüssen unterliegen, zeigen sich an scharfen Kanten Unebenheiten und Formabweichungen. In Abbildung a) ist die Aufnahme eines Fußes gezeigt. Die Breite der Zehen beträgt etwa  $200 \mu\text{m}$  bei einer Länge zwischen  $600$  und  $900 \mu\text{m}$ . Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Defekte am Ende der Zehen gelegt werden. Diese kleinen Furchen, die von der Abnutzung der Münze kommen, wären mit dem zuvor kurz vorgestellten System SE15/OX50 nicht abbildbar. Abbildung 4.44 b) zeigt die Nahaufnahme einer Schwanzfeder.

#### 4.6.4 Untersuchung der grünen und gesinterten Strukturen

Die entsprechend der oben gezeigten Münzen hergestellten Grün- und Sinterkörper aus OX50/A380 Pulvermischungen werden im Folgenden präsentiert. Dazu werden Grün- und Sinterkörper aus ausgewählten Mischungen gezeigt. Abbildung 4.45 a) und b) zeigen jeweils einen Abscheidekörper, welcher aus einer 60/40 Pulvermischung abgeschieden wurde.

In Abbildung a) ist die hohe Abbildungsgenauigkeit der gesamten Struktur hervorgehoben und die genaue Wiedergabe von Defekten erkennbar. Diese zeigen sich insbesondere an den Krümmungen der Zehen, wo im Grünling die gleichen Furchen zu finden sind wie in der Original-Münze. Darüber hinaus bilden sich keinerlei Ungenauigkeiten an den Rändern der Zehen, so dass auch dort eine sehr gute Integrität vorliegt. Dies wird auch in Teil b) der Abbildung deutlich. Bei den dort gezeigten Kopien der Federn zeigen sich sowohl die Rechtwinkligkeit der Prägung als auch die Abbildung

der Strukturhöhe sehr deutlich. Die Rauigkeit der Oberfläche kommt von der Porosität der Membran an der Oberfläche. Wie in den Abbildungen 4.30 dargestellt wurde, liegen die Porengrößen zwischen 5 und 30  $\mu\text{m}$ .

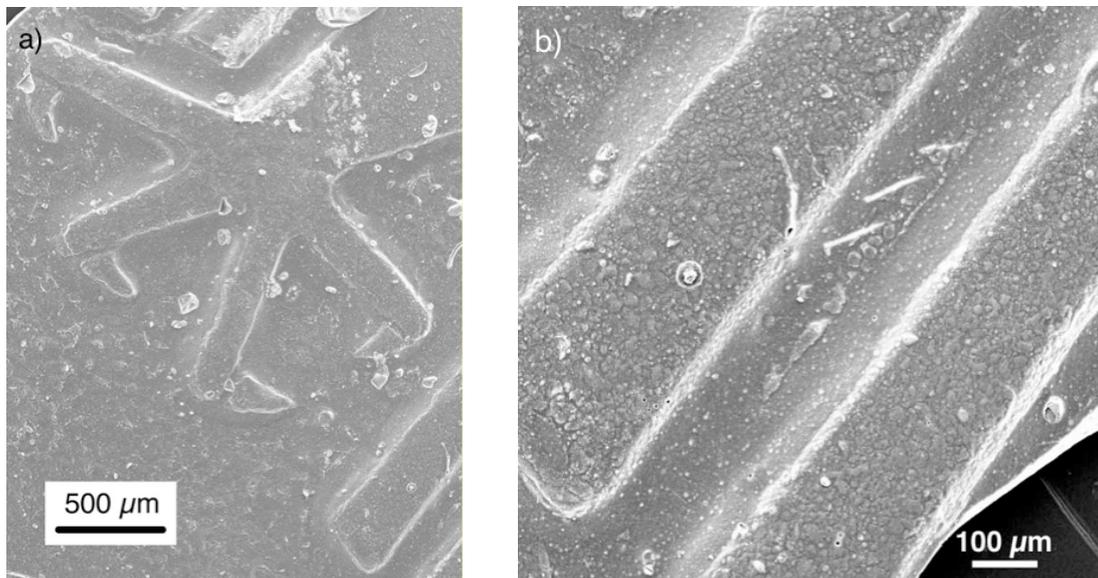


Abbildung 4.45: a) Grünkörper des Fußes (60/40) mit Darstellung der Defekte und b) Grünkörper der Schwanzfeder (60/40)

Daraus ergibt sich eine Oberflächenrauigkeit, die zwar weit unterhalb der Strukturgröße liegt, jedoch auf REM-Aufnahmen zu erkennen ist. Da diese die Abbildegenauigkeit nicht beeinträchtigt, wurde diese nicht näher untersucht.

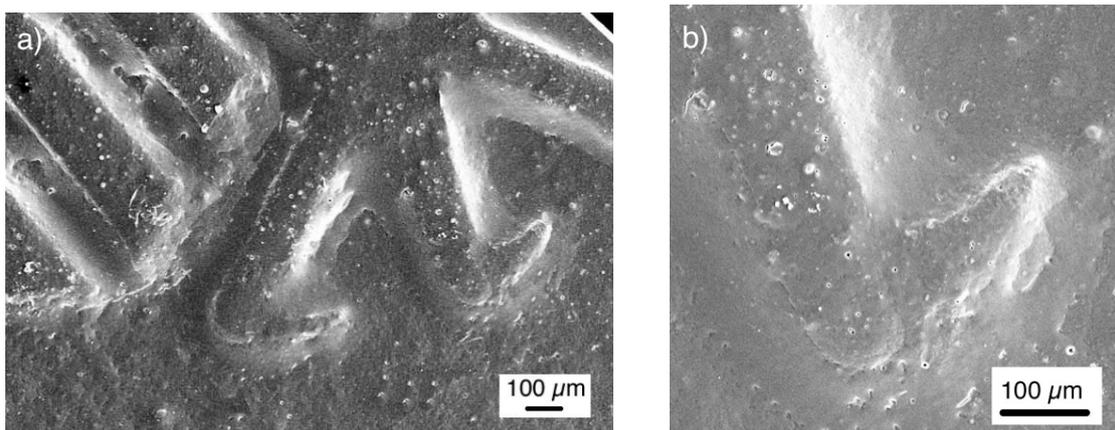


Abbildung 4.46: a) Gesinterter Adlerfuß (50/50 Mischung) und b) Darstellung des Defekts

In Abbildung 4.46 sind Strukturen dargestellt, die bei 1400  $^{\circ}\text{C}$  im Zonensinterofen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,8 cm/min gesintert wurden. Diese waren transparent, es hat also keine Kristallisation stattgefunden. Es handelt sich um Formkörper, welche aus 50/50 Mischungen hergestellt wurden. Um den Einfluss des viskosen

Fließens bei der Sinterung von Kieselglas zu untersuchen, wurde die Änderung der Strukturen während der Sinterung untersucht. Gleichzeitig ist in den Abbildungen zu erkennen, dass die Rauigkeit der Membran auch auf den gesinterten Strukturen zu erkennen ist. Der Sinterprozess führt aber nicht zu einer Verwischung der Struktur. Nach der Sinterung ist immer noch eine sehr gute Integrität zu erkennen. Werden die Strukturgrößen zwischen Originalmünze und Kieselglaskopie verglichen, so zeigt sich, dass ein Herunterskalieren möglich war. Dies ist, wie bereits angesprochen, bei der Herstellung Photonischer Kristalle von Vorteil. Insgesamt ergibt sich für die Breite einer Kralle des Adlerfußes ein Wert von  $130 \mu\text{m}$ . Dies entspricht einem Schrumpf im Vergleich zum Original von 32 %.

Die Mikrostrukturen, welche mit Hilfe der laserstrukturierten Gipsmembran hergestellt wurden, sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Dabei wird in a) die Linienstruktur im Lichtmikroskop gezeigt, in b) hingegen sind die konzentrischen Kreise in einer REM-Aufnahme dargestellt.

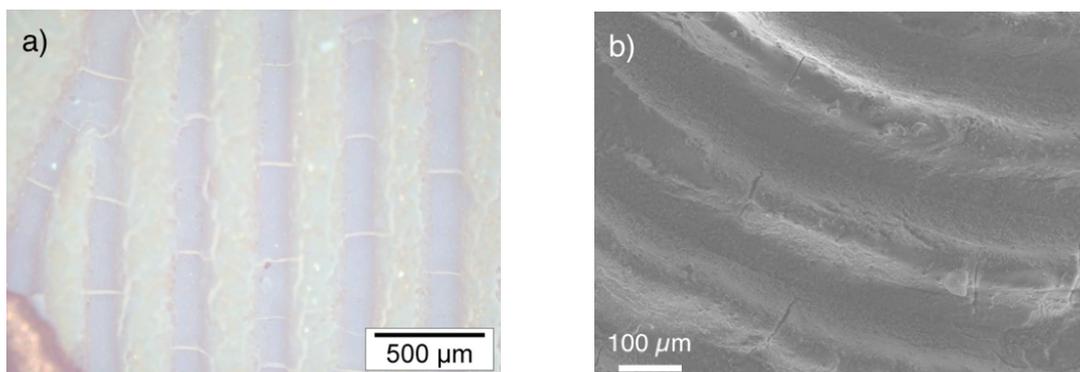


Abbildung 4.47: a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Linienstruktur, b) REM-Aufnahme der konzentrischen Kreise

Bei den Linien wurde der Fokus so gewählt, dass analog zur strukturierten Membran die abgeschiedenen Linien erkennbar sind. Es zeigt sich, dass die Kopien der Gipsmembran deren Struktur sehr gut abbilden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass mit dem gewählten Materialsystem eine rissfreie Entformung nicht möglich war. Die Abscheidungen mussten in der Membran trocknen, so dass der auftretende Sinterschrumpf die Bildung sichtbarer Risse begünstigt. Gleichzeitig muss angemerkt werden, dass eine Verrundung an den Oberkanten der Linien auftritt, die durch das Herauslösen aus dem Gips hervorgerufen wird. Ein ähnliches Materialverhalten zeigt sich bei den konzentrischen Kreisen in Abbildung 4.47 b). Auch diese Probe weist Risse auf, deren Ursache die Trocknung in der Membran ist. Außerdem lässt sich erkennen, dass die Abstände der einzelnen Kreise gleich sind und damit die Konzentrität gewahrt bleibt. Bezüglich der Oberflächenstruktur sind zwei Dinge festzustellen: Erstens fand die bereits erwähnte Abrundung an den Oberkanten der Strukturen statt und zwei-

tens wird deutlich, dass die Oberflächenrauigkeit des Gipses auch in der Mikrostruktur abgebildet wird. Dies zeigt sich insbesondere an dem oberen Kreis in Abbildung b).

#### 4.6.5 Stabilitätsabschätzung für einen Photonischen Kristall

Da ein Fernziel bei der Anwendung der EPD die Herstellung sehr feiner Geometrien ist, muss als Maß für die Stabilitätsuntersuchung die schwächste Struktur des Herstellungsprozesses untersucht werden. Soll ein Photonischer Kristall mittels EPD hergestellt werden, so ist während des gesamten Herstellungsprozesses die schwächste Struktur diejenige, die als Maß für die Stabilitätsabschätzung untersucht werden muss. Bei der Herstellung auf pulvertechnologischem Wege ist dies der Grünkörper.

Nachdem der E-Modul der OX50-A380 Abscheidkörper mittels Ultraschalllaufzeitmessungen (s. Abbildung 4.19) bestimmt wurde, wurden diese Ergebnisse zur Abschätzung der Stabilität eines zweidimensionalen Photonischen Kristalls genutzt. Dabei wurde eine Säulenstruktur untersucht, welche durch eine periodische Anordnung von Stäben gekennzeichnet ist. Aufgrund dieser Periodizität konnte dieses Stabilitätsproblem durch die Untersuchung eines Stabes vereinfacht werden. Nachdem diese Ergebnisse vorgestellt wurden, wurde außerdem eine komplexere Modellstruktur, d.h. ein Photonischer Kristall, der aus zwei Lagen bestand, untersucht. Dies geschah an Hand einer numerischen Strukturanalyse, bei der die Eigenwerte der Knickmoden berechnet wurden. Außerdem wurde gezeigt, dass für einfache Problemstellungen die analytische Lösung wie z.B. in [210] beschrieben und die Lösung mittels numerischer Methoden übereinstimmen.

In Abbildung 4.48 sind für zwei ausgewählte Beispiele die maximal möglichen Aspektverhältnisse eines Knickstabes unter Eigenlast in Abhängigkeit des Stabradius dargestellt. Dabei war die Struktur am unteren Ende fest eingespannt und hatte oben ein freies Ende. Das maximale Aspektverhältnis gibt an, ab welchem Verhältnis der Länge  $l$  des Stabes zum Radius  $r$  die Struktur unter Eigenlast ausknickt. Diese kritische Länge  $l_{\text{crit}}$  ist bei Auslegung einer solchen Struktur zu unterschreiten. Für den Grünkörper aus OX50 ergibt sich für einen Radius von  $1 \mu\text{m}$  ein Aspektverhältnis von 4000. Dieses sinkt mit wachsendem Radius auf 1800 bei  $10 \mu\text{m}$  ab. Der größte untersuchte Radius beträgt  $1 \text{ mm}$ . Für diesen Wert ergibt sich für den OX50-Abscheidkörper ein Aspektverhältnis von etwa 500. Entsprechend des höchsten E-Moduls ergeben sich für den 85/15 Abscheidkörper höhere Werte im Bereich kleiner Radien. Für  $1 \mu\text{m}$  liefert die analytische Lösung ein maximales Aspektverhältnis von 4500. Insgesamt liegt der Verlauf für diese Mischung oberhalb der reinen OX50-Mischung. Allerdings weichen für große Radien ab  $500 \mu\text{m}$  die Werte nur noch geringfügig voneinander ab. Dies bedeutet, dass für große Radien die Wahl der Pulvermischung eine geringe Bedeutung hat.

Allerdings muss bedacht werden, dass die Stabilität für Photonische Kristalle, die für Wellenlängen im  $\mu\text{m}$ -Bereich eingesetzt werden, ausreichend ist, denn die Differenz der beiden in Abbildung 4.48 gezeigten Kurven wird zu kleineren Radien hin immer größer.

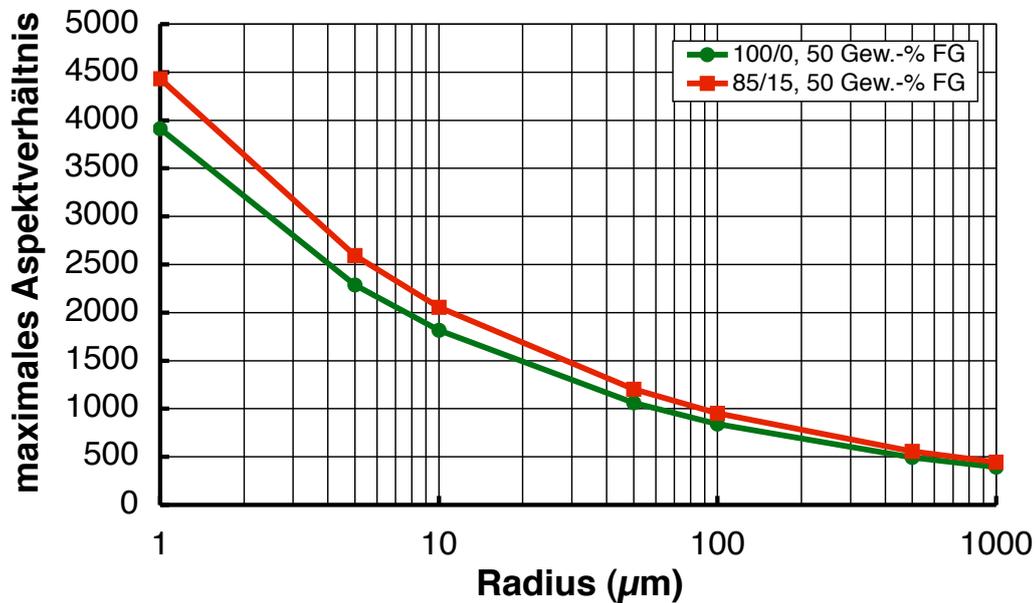


Abbildung 4.48: Maximal mögliche Aspektverhältnisse eines  $\text{SiO}_2$ -Knickstabs unter Eigenlast

Somit ist die 85/15 Mischung bei kleinen Stabradien vorteilhaft, da diese den höchsten E-Modul aufweisen und daher die höchste Stabilität besitzen.

Bei der numerischen Berechnung solcher Probleme gibt der Algorithmus die  $i$ -ten Eigenwerte  $\lambda_i$  aus.

Tabelle 4.1: Die ersten fünf Eigenwerte eines Knickstabes unter Eigenlast

$\lambda_i$	1	2	3	4	5
Wert	1,00	7,37	20,72	43,32	78,76

In dieser Arbeit wurden für den Vergleich zwischen analytischer und numerischer Lösung die kritischen Längen der analytischen Lösung als Eingabeparameter des Algorithmus genutzt. Bei Übereinstimmung zwischen beiden Lösungen musste damit der erste Eigenwert  $\lambda_1 = 1$  sein. Für obiges Beispiel des Grünkörpers aus einer 85/15 Pulvermischung sind in Tabelle 4.1 die ersten fünf Eigenwerte dargestellt. Darin wird ersichtlich, dass der erste Eigenwert 1,00 ist und somit die analytische und die numerische Lösung übereinstimmen. Zusätzlich dazu sind auch noch die folgenden vier Werte gegeben, welche sich im Bereich zwischen 7 und 79 befinden. Da gezeigt wurde,

dass die numerische mit der analytischen Lösung übereinstimmt, wurde eine komplexere Struktur berechnet. Diese war der in Abbildung 4.49 a) dargestellte Zweilagenkristall, bei dem zwei identische Photonische Kristalle übereinander angeordnet und durch eine Zwischenschicht verbunden waren. Dabei sind alle Geometrieparameter als Vielfaches des Stabradius  $r$  angegeben. Die Höhe eines Stabes in dem Kristall entsprach dem 200-fachen des Radius.

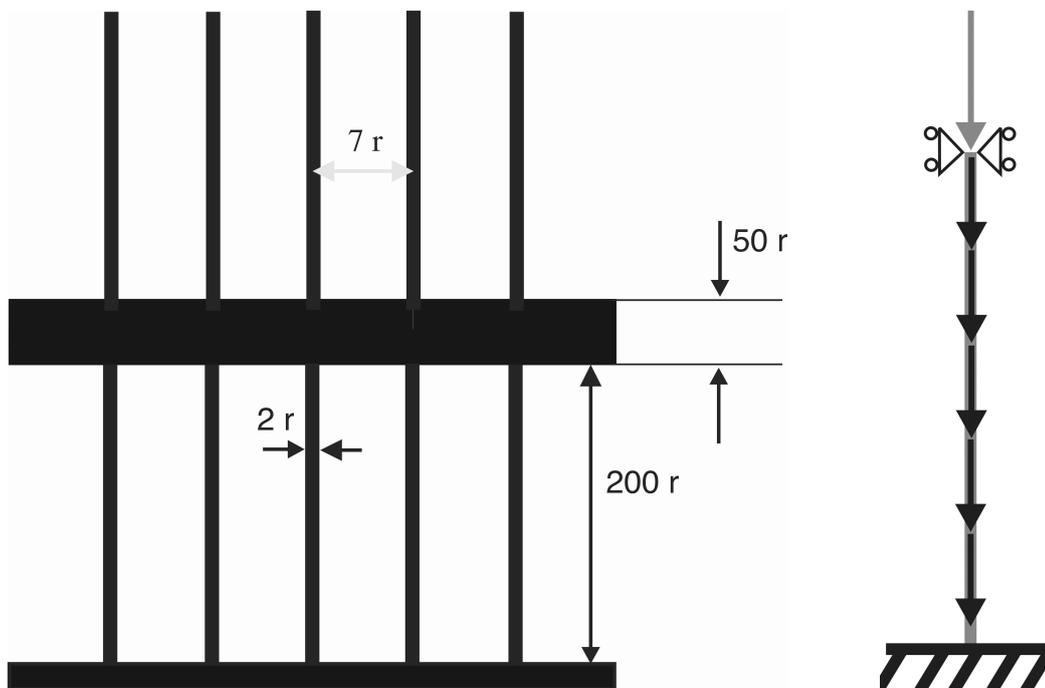


Abbildung 4.49: a) Modellierter Zweilagenkristall , b) Geometrische Vereinfachung für die numerische Rechnung

Die Dicke der Zwischenschicht wurde mit  $50 \cdot r$  angenommen. Der Abstand der Mittelpunkte zweier Stäbe wurde auf das Siebenfache des Radius gesetzt. Da es sich bei einem Photonischen Kristall um eine periodische Struktur handelt, kann zur Abschätzung der Stabilität die kleinste Symmetrieeinheit ausgeschnitten werden. Besagte Vereinfachung zur Berechnung ist in Abbildung 4.49 b) vorgestellt. Der untere Teil ist fest eingespannt. Auf die erste Lage des Kristalls wirkt eine Flächenlast aufgrund des Eigengewichts des Stabs. Am oberen Ende greift anteilig das Gewicht der Zwischenschicht, zusammen mit dem Gewicht des darüber befindlichen Stabes, als Last auf das obere Ende des Stabes an. Das Lager, welches in der Skizze dargestellt ist, blockierte ein seitliches Ausknicken des Stabes in der Horizontalen. Für dieses Modell wurden die ersten Eigenwerte, also die technisch relevanten, für verschiedene Radien berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Analog zu bereits gezeigten Ergebnissen wird die Struktur umso stabiler, je kleiner der Radius ist. So beträgt der erste Eigenwert für einen Radius von  $1 \mu\text{m}$  etwa 40000, was für eine hohe Stabilität spricht. Nimmt der

Radius auf  $100 \mu\text{m}$  zu, so beträgt der Wert zur Anregung der ersten Knickmode noch 1991. Der kleinste untersuchte Wert beträgt 397 und liegt für einen Radius von  $0,5 \text{ mm}$  vor. Da Photonische Kristalle größtmäßig jedoch im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich angesiedelt sind, ist nach dieser Berechnung die notwendige Stabilität gegeben.

Tabelle 4.2: Erste Eigenwerte für das Modell des 2-Lagenkristalls in Abhängigkeit des Radius bei blockierter Translation in horizontaler Richtung

Radius ( $\mu\text{m}$ )	1	10	50	100	500
1. Eigenwert	39683	19911	3968	1991	397

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde die gleiche Rechnung für andere Randbedingungen durchgeführt. Dabei wurde das obere Ende frei gelassen, also keinerlei Randbedingungen aufgebracht. Dadurch entstanden neue zusätzliche Freiheitsgrade, die zu einem Stabilitätsverlust führen. Die Ergebnisse dieser Rechnung zeigt Tabelle 4.3. Für einen Radius von  $1 \mu\text{m}$  beträgt der erste Eigenwert 2617, was etwa einem Fünfzehntel des Wertes bei anderen Randbedingungen entspricht.

Tabelle 4.3: Erste Eigenwerte für das Modell des 2-Lagenkristalls in Abhängigkeit des Radius bei freiem oberem Ende

Radius ( $\mu\text{m}$ )	1	10	50	100	500
1. Eigenwert	2617	1314	262	132	26

Analog zu den vorher präsentierten Ergebnissen nimmt der Wert zur Anregung der ersten Mode mit wachsendem Radius ab. Auffallend sind insbesondere die Werte für  $0,1 \text{ mm}$  und  $0,5 \text{ mm}$ , da diese mit 132 bzw. 26 sehr niedrig sind.

Für eine reale Struktur sind die ersten Eigenwerte zwischen den beiden in Tabelle 4.2 und 4.3 berechneten Werten anzusiedeln. Je nach Ausknickung der Stäbe bzw. fertigungstechnisch bedingten Inhomogenitäten kann es zu einem früheren Versagen kommen. Für diesen Fall wurden die Randbedingungen modifiziert, um so neben der Stabilitätsabschätzung auch ein Stabilitätsintervall angeben zu können, welches mögliche negative Einflüsse mit berücksichtigt.

## 4.7 Strukturierung mittels Rapid Prototyping

Bekannte Rapid Prototyping (RP) Verfahren und ihre Vor- bzw. Nachteile wurden bereits im Stand der Technik erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Eignung der EPD als RP-Verfahren untersucht und weiterentwickelt. Dabei wurden insbesondere die homogene Dichteverteilung und der daraus resultierende homogene Schrumpf mit den Eigenschaften eines RP-Verfahrens kombiniert. Aufbauend auf Simulationen der elektrischen Feldverteilung wurde eine Elektrodenanordnung entwickelt, mit deren Hilfe lokal Abscheidungen möglich waren. Diese wurde mit einer CAM-Einheit gekoppelt, so dass zweidimensionale, individuelle Strukturen hergestellt werden konnten. Alternativ dazu wurde ein Array-Ansatz entwickelt, der solche Strukturen ohne CAM-Einheit abscheiden kann. Dabei fand die Herstellung der gesamten Geometrie parallel statt, so dass die Prozesszeiten verkürzt wurden.

### 4.7.1 Simulation des E-Feldes und Potentials mittels FEM

Bevor die Strukturierung mittels eines auf Rapid Prototyping basierenden Verfahrens erfolgen kann, muss die Verteilung der elektrischen Feldstärke bekannt sein. Außerdem ist es wünschenswert, dass sich lediglich ein lokal sehr begrenztes Feld ausbildet, um eine möglichst feine Struktur zu erhalten. Abbildung 4.50 zeigt den schematischen Aufbau eines Elektrodenpaares.

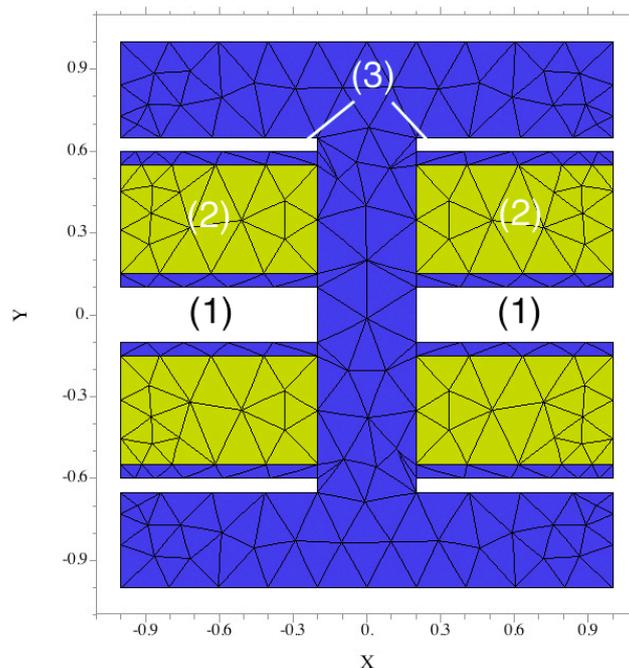


Abbildung 4.50: Zweidimensionales Modell des Elektrodenaufbaus mit Vernetzung

Diese Darstellung stellt gleichzeitig die Vernetzung dar, mit welcher die FEM-Software die Berechnung der Feldverteilung durchführt. Dabei sind die beiden gegenüberliegenden Elektroden (1) von einem Polymermantel (2) umgeben. Danach folgt eine metallische Abschirmung (3), die ein Austreten des Feldes in den Außenraum verhindern soll. Eine Diskretisierung der gesamten Elektrode, wie sie in der Realität auszusehen hat, ist hier nicht notwendig, da physikalische Gegebenheiten durch die Wahl der Randbedingungen gesteuert werden. Idealerweise soll sich durch diesen Aufbau lokal ein Feld zwischen den beiden Elektroden (1) bilden, welches nicht durch die Abschirmung nach außen treten kann.

Ein Simulationsergebnis, bei dem die Struktur aus Abbildung 4.50 untersucht wurde, zeigt Abbildung 4.51, wobei an den beiden Elektroden ein Potenzial von  $U = +75$  V bzw.  $U = -75$  V anlag.

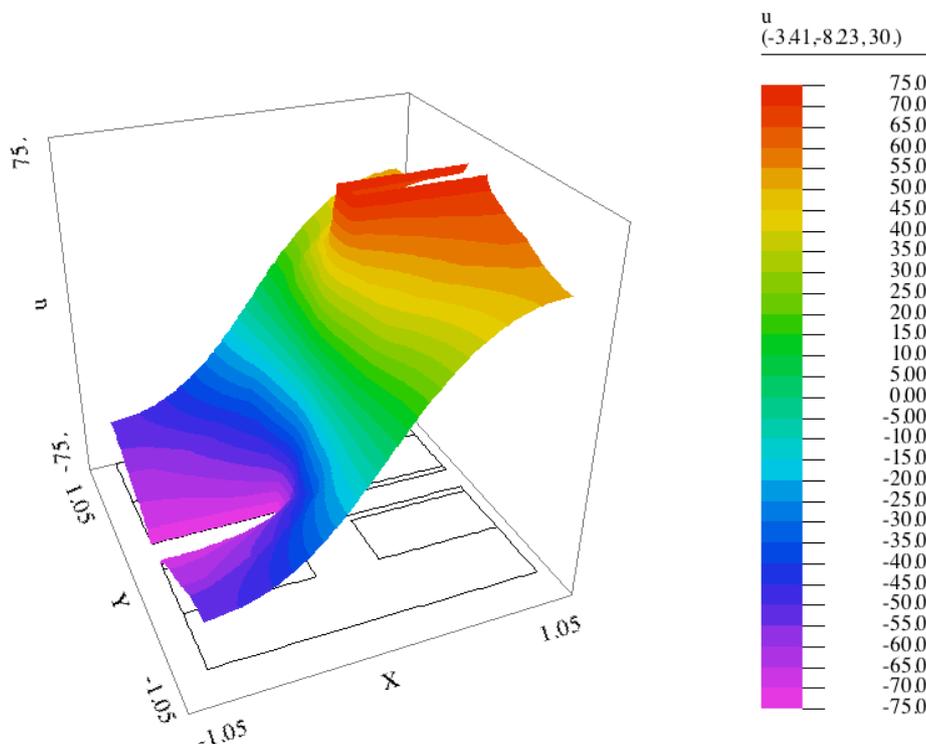


Abbildung 4.51: Simulation des elektrischen Potentials bei Elektroden ohne Abschirmung

Auf der Bodenfläche ist die vernetzte Geometrie schematisch dargestellt. Man erkennt eine steil ansteigende Potenzialfläche, deren höchste Steigung sich zwischen den beiden Elektroden ausbildet. Zum Rand hin nimmt die Steigung zwar ab, jedoch ist immer noch ein Gradient und somit ein elektrisches Feld vorhanden. Dies ist darüber hinaus auch an dem Farbumschlag erkennbar. Da es in dieser Potenzialfläche keinen Ort gibt, an dem keine Steigung bzw. kein Farbumschlag vorliegt, wird an einer Membran, die sich genau zwischen den beiden Elektroden befindet, auf der ganzen Fläche abge-

schieden. Somit kann diese Anordnung einem Versuchsaufbau gleichgesetzt werden, bei dem die Elektroden plattenförmig sind.

Die Entwicklung der Elektrodengeometrie wird mit einer Simulation entsprechend Abbildung 4.50 fortgesetzt, bei der jedoch nicht nur ein Potenzial von  $U = -75 \text{ V}$  bzw.  $U = +75 \text{ V}$  als Randbedingung vorgegeben wird, sondern auch die Erdung der metallischen Abschirmung, die mit der Randbedingung  $U = 0 \text{ V}$  in die Berechnung einfließt. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  der Polymerumhüllung wurde entsprechend bekannter Literaturwerte zu drei angenommen. In der Simulation in Abbildung 4.52 zeigt sich ein stark ansteigender Potenzialverlauf bis zur Mitte der beiden Elektroden.

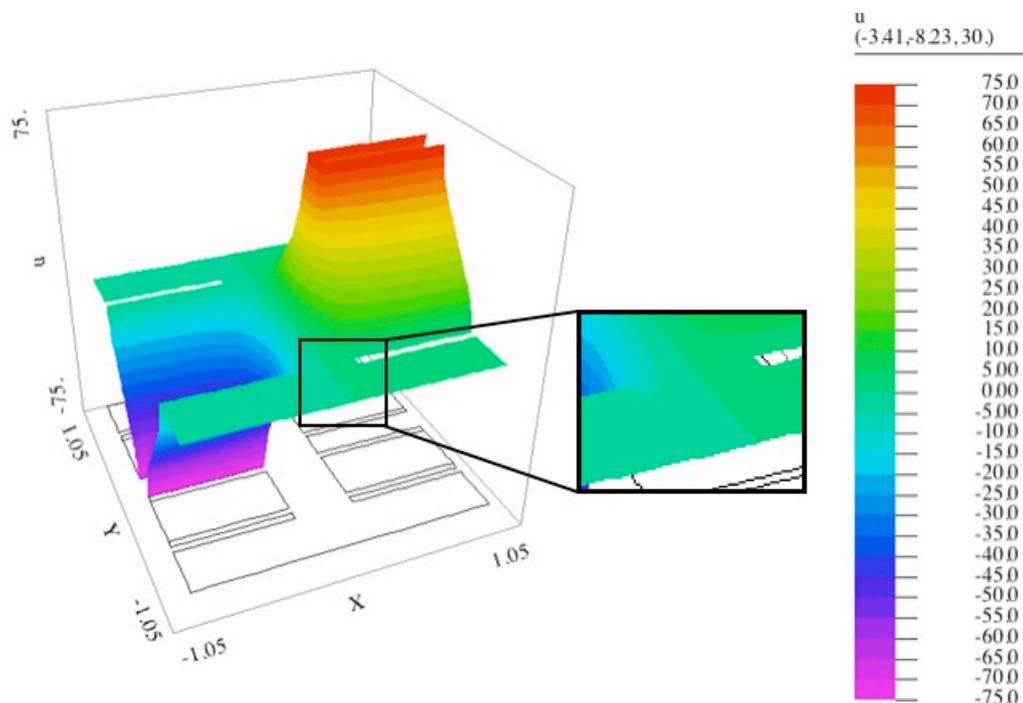


Abbildung 4.52: Simulation des elektrischen Potentials bei Elektroden mit Abschirmung

Dort flacht er etwas ab, bevor ein Vorzeichenwechsel im Potenzial stattfindet. Zwischen den beiden Elektroden liegt im Vergleich zu dem von außen anliegenden Potenzial mit  $U = 5 \text{ V}$  bis  $U = 15 \text{ V}$  ein verhältnismäßig kleines Potenzial vor. Außerdem wird die geringe Steigung, die mit einem geringen Betrag des E-Feldes gleichzusetzen ist, zwischen den beiden Elektroden deutlich. Diese befindet sich genau an der Stelle, an der später die Membran sein wird. Darüber hinaus muss auf den Farbumschlag im Bereich jenseits der Abschirmung aufmerksam gemacht werden. Dieser hat zur Folge, dass sich lokal ein Gradient und somit ein E-Feld ausbildet, welches zwar klein ist, aber dennoch wirkt. Zwar ist es wesentlich geringer als das in Abbildung 4.51 gezeigte, allerdings kann dies bei einer längeren Prozessdauer zu einem Breitenwachstum der Abscheidung führen. Daher soll ein solches Störfeld möglichst ausgeschlossen wer-

den. Deshalb wurde zur weiteren Fokussierung des elektrischen Feldes eine Elektrode relativ zur Abschirmung eingezogen, so dass seitlich austretende Störfelder von der Abschirmung abgefangen werden. Die entsprechende Simulation dieser Abwandlung der Elektrodenanordnung zeigt Abbildung 4.53. Analog zur Simulation mit der bündig abschließenden Elektrode existieren nur elektrische Felder zwischen den beiden Elektroden. Dies wird bei Betrachtung des Potenzialverlaufs im oberen und unteren Bereich des Bildes deutlich, d.h. jenseits der Abschirmung.

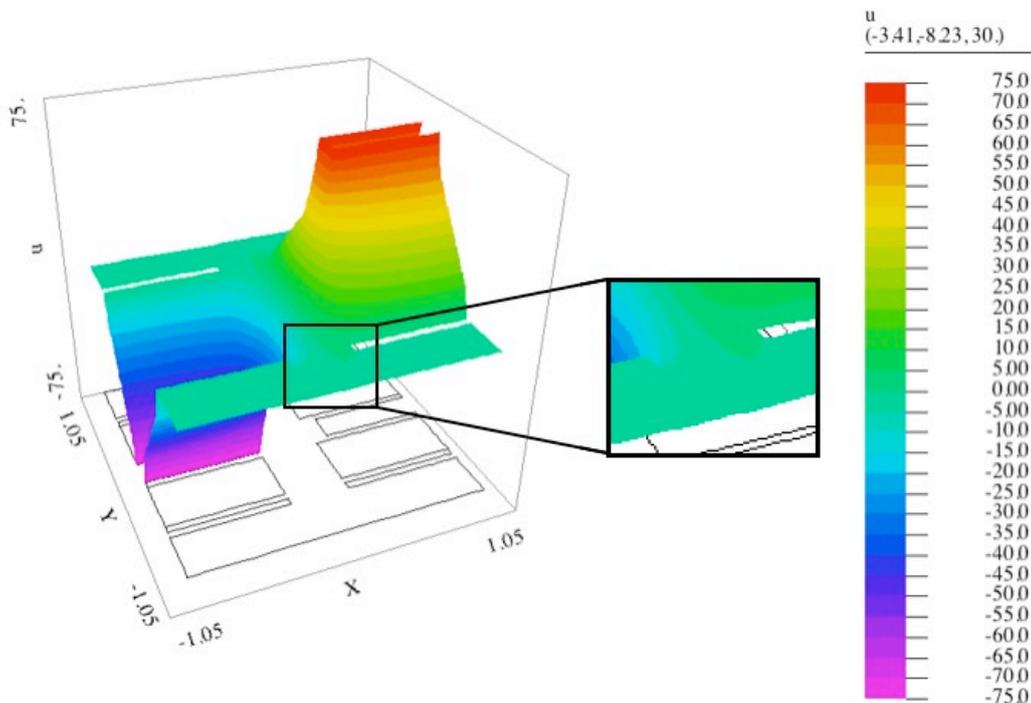


Abbildung 4.53: Simulation des elektrischen Potentials bei eingezogener Elektrode mit Abschirmung

Da dort kein Farbumschlag stattfindet, ist der Gradient des Potentials Null, so dass dort  $E = 0 \text{ V/cm}$ . Dies ist ein wichtiger Unterschied im Vergleich zu Abbildung 4.52, wo noch ein geringer Gradient berechnet wurde. In beiden Abbildungen existiert darüber hinaus ein hohes Feld zwischen Abschirmung und Elektrode. Werden die jeweils unterschiedlichen Potentiale verglichen, so zeigt sich, dass beide einen Kondensator bilden, in welchen ein Dielektrikum (= Polymermantel) eingebracht ist. Dieser Sachverhalt spielt für die spätere Abscheidung keine größere Rolle, jedoch kann es durch Wechselwirkungen in der Suspension oder durch Änderungen der Leitfähigkeit zu inhomogenen Randbedingungen kommen, die die lokale Aufbringung des Feldes durch eine Aufweitung verschlechtern.

Dies lässt sich am Beispiel eines Plattenkondensators erläutern. Im Innern wird ein Feld angenommen, welches als homogen angesehen wird und dessen Betrag dem

Quotienten aus Potenzialdifferenz und Plattenabstand entspricht. Werden die Platten stetig verkleinert, so wird das homogene Feld im Innern irgendwann im Vergleich zu dem inhomogenen Randfeld klein. Im vorliegenden Fall käme dies einer Feldverteilung gleich, bei der die Randeffekte die Fokussierung des E-Feldes zunichte machen. Trotzdem ist mit der qualitativen Simulation der E-Feldverteilung eine Aussage über den notwendigen Aufbau der Elektrode möglich.

Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurden zwei Elektrodengeometrien untersucht. Die erste wurde aus einem im Fachhandel erhältlichen Koaxialkabel hergestellt und die zweite mit einem um 50 % kleineren Innendurchmesser selbst hergestellt. Beide Elektroden sind in Abbildung 4.54 gezeigt. Im Folgenden wird die kleinere der beiden als Feinelektrode und die größere als Koaxialelektrode bezeichnet. Diese beiden Elektroden wurden gewählt, um den Einfluss der Größe des inneren Kerns zu untersuchen.

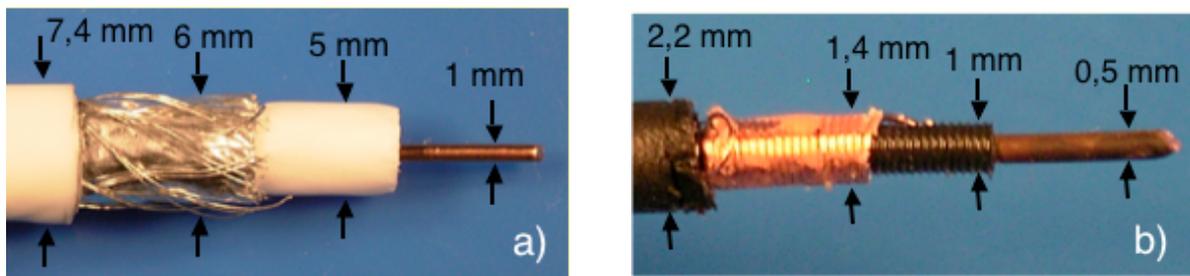


Abbildung 4.54: Entwickelte Elektroden für RP mittels EPD: a) Koaxialelektrode b) Feinelektrode

## 4.7.2 Struktur der punktförmigen Abscheidung

Bei der Untersuchung der Struktur der punktförmigen Abscheidung wird in erster Linie die Größe und die Form des Abscheidkörpers untersucht werden. Dazu werden verschiedene Abscheidezeiten, verschiedene Abscheidespannungen und -abstände betrachtet. Neben den beiden Variationen der Elektroden werden auch die Optionen einer bündig abschließenden Elektrode bzw. eingezogenen Elektrode untersucht.

Abbildung 4.55 zeigt das Aspektverhältnis aus Höhe zu Durchmesser der Abscheidung in Abhängigkeit der Abscheidedauer bei einer angelegten Spannung von 150 V mit der Feinelektrode. Bis zu einer Dauer von 1 min liegt ein Aspektverhältnis von 0,35 vor. Dies nimmt für Zeiten größer als 1 min auf einen Wert von 0,2 ab. Daran wird der Einfluss des oben beschriebenen Randeffektes deutlich. Für längere Zeiten nimmt der Einfluss des schwachen Feldes außerhalb der Abschirmung zu, was sich in einem Durchmesserwachstum der Probe äußert. Dies wird zusätzlich durch ein langsameres Höhenwachstum begünstigt. Für die industrielle Umsetzung dieser Abwandlung der EPD ergibt sich aus diesem Diagramm ein Sachverhalt, der für die Prozessdauer

entscheidend ist, da lange Abscheidezeiten keineswegs bessere Ergebnisse liefern, sondern zu einer Verschlechterung führen. Somit können höhere Taktzeiten erreicht werden, die wiederum eine Steigerung der Produktivität begünstigen.

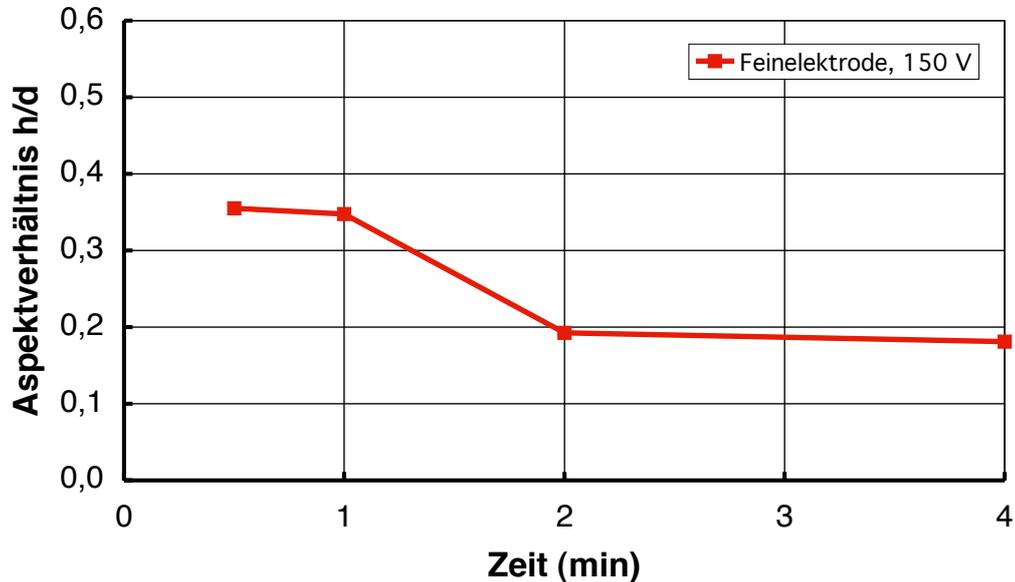


Abbildung 4.55: Aspektverhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die Feinelektrode bei  $U=150\text{ V}$

Nachdem der industrielle Nutzen dieses Verfahrens herausgearbeitet wurde, wird in Abbildung 4.56 die qualitative Aussage der Simulation, dass das Einziehen der Elektrode zu einer kleineren Abscheidung führt, bestätigt.

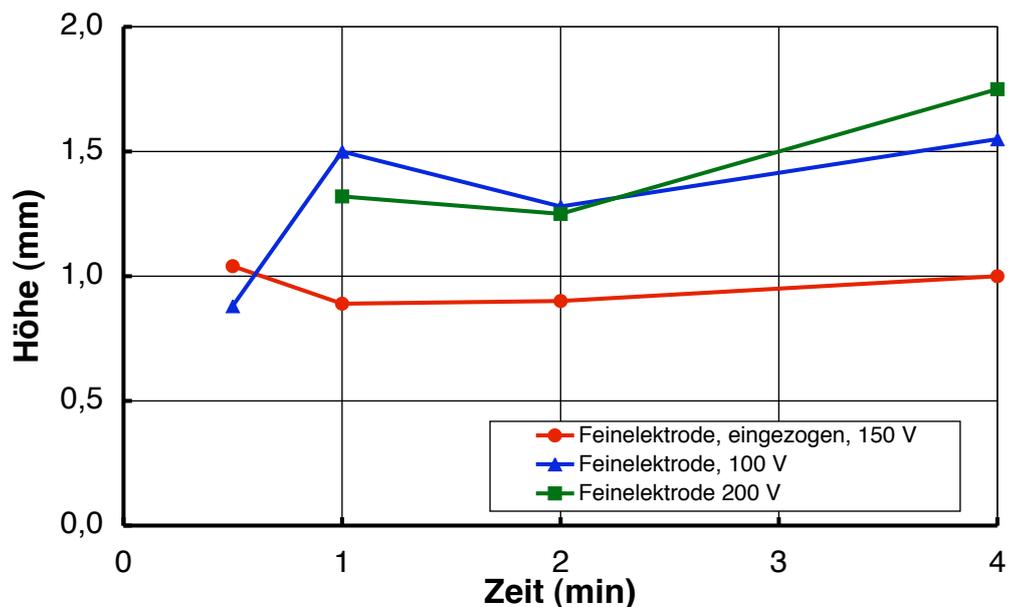


Abbildung 4.56: Höhe der Abscheidkörper als Funktion der Zeit für verschiedene Elektrodengeometrien

Dabei ist der Vergleich zwischen eingezogener und nicht eingezogener Feinelektrode gezeigt. Entsprechend der in der Simulation erhaltenen kleinen E-Felder zwischen den beiden Elektroden mussten bei den Versuchen mit den RP-Elektroden hohe Spannungen angelegt werden. Für die eingezogene Feinelektrode wird bei einer Spannung von 150 V eine in etwa konstante Höhe von 1 mm für alle Zeiten von 30 s bis 4 min erreicht. Die Höhe der Abscheidung mit einer normalen Feinelektrode ist zwischen 1 und 4 min im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant bei 1,5 mm anzusehen. Lediglich für eine relativ kurze Zeit von 30 s wird eine Strukturhöhe von 0,9 mm erreicht. Eine Verdopplung der angelegten Spannung auf 200 V führt zu Höhen von etwa 1,3 mm, wobei zu einer Zeit von 4 min ein Anstieg auf 1,7 mm zu verzeichnen ist. Daran ist zudem der Einfluss von Randeffekten bei der RP-EPD gezeigt. Abbildung 4.57 zeigt punktförmige Abscheidungen, die in der Mitte geteilt wurden, um die in Abbildung 4.58 gezeigte Darstellung der Querschnitte zu ermöglichen.

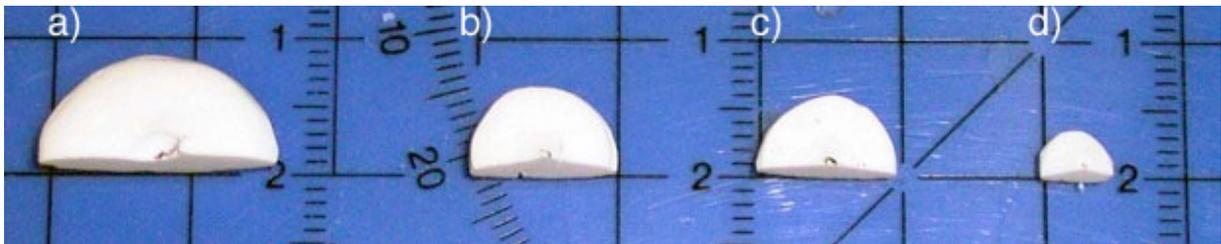


Abbildung 4.57: Ausgewählte punktförmige Abscheidungen (Draufsicht)

Alle Abbildungen zeigen Grünkörper, die mit einer um 1 mm eingezogenen Koaxialelektrode hergestellt wurden, wobei in a) und b) der Abstand des Elektrodenkerns zur Membran auf der Suspensionsseite 5 mm beträgt, bei c) und d) 4 mm. Für die Probe in a) wurde während 4 min bei einer Spannung von 200 V abgeschieden. Die Breite des Grünlings beträgt 1,9 cm. Man erkennt des Weiteren in der Mitte der Probe, d.h. am Rand zur Schneidelinie, dass sich dort eine Vertiefung befindet. Dies wird in Abbildung 4.58 a) im Querschnitt deutlicher. Dieser Krater wurde durch die hohe Spannung verursacht, die zu einer starken Blasenbildung führt. Bleibt die Abscheidezeit konstant bei gleichzeitiger Halbierung der Spannung, so werden zwei Auswirkungen deutlich, wie Abbildung 4.57 a) und 4.58 b) verdeutlicht.

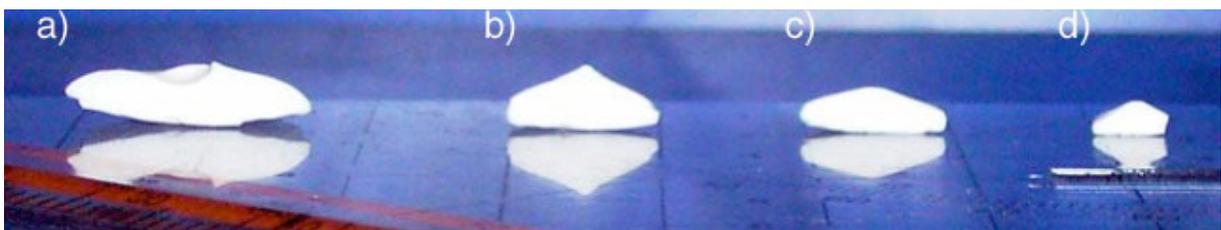


Abbildung 4.58: Ausgewählte punktförmige Abscheidungen (Ansicht Querschnitte)

Die Halbierung der Spannung führte zu einer Halbierung der Breite der Abscheidung und es stellt sich eine Querschnittsform ein, welche durch senkrecht ansteigende Kanten und eine spitze Erhöhung in der Mitte gekennzeichnet ist. Dabei wuchs die Abscheidung vom Rand zur Mitte hin nahezu linear an. Wurde die Zeit bei einer angelegten Spannung von 200 V um Faktor acht verkleinert, so lag eine Abscheidung vor, die im Vergleich zu a) einen halb so großen Durchmesser hatte. Im Vergleich zu b) war diese jedoch wesentlich niedriger, so dass ein schlechteres Aspektverhältnis vorlag. Dennoch weist diese Probe eine sehr gute Homogenität auf, da zwischen der Höhe der Seiten und der maximalen Höhe in der Mitte eine wesentlich kleiner Differenz besteht als dies bei Probe b) der Fall ist. Die Probe d) wurde während 30 s mit einer Spannung von 50 V abgeschieden. Der Durchmesser beträgt etwa 5 mm und ist der kleinste in der ganzen Reihe. In Abbildung 4.58 d) wird ersichtlich, dass die Seitenwand weniger hoch ist als in b). Allerdings steigt die Abscheidung zur Mitte hin steiler an. Im Gegensatz zu b) ist die Spitze weniger stark ausgeprägt, sondern mehr abgerundet. Die Fehlstelle am rechtem Rand ist bei der Nachbearbeitung entstanden.

### 4.7.3 Struktur mittels CAM hergestellter Geometrien

Nach der Charakterisierung der Strukturen, die mittels der entwickelten Elektrodenanordnung hergestellt wurden, war der nächste Schritt die Kopplung der punktförmigen Abscheidung mit einer translatorischen Bewegung der Elektrode, um mittels CAM beliebige Geometrien herzustellen. Als Form wurden eine gerade Linie, ein 90°Winkel und ein Kreis gewählt. Dabei wurde insbesondere untersucht, welchen Einfluss die Bewegungsgeschwindigkeit der CAM-Einheit auf die Größe und Qualität der Abscheidung hat. Parameter wie der Elektrodenabstand oder die Abscheidespannung wurden in einem engeren Rahmen untersucht, da bereits mit den optimierten Parametern der punktförmigen Abscheidung gearbeitet wurde. Die Proben wurden dabei mittels eines 3D-Scanners untersucht, der ein Höhenprofil erstellte. Dazu war eine Bezugsebene zu wählen, die als Nullniveau angesehen wird. Graue Flächen in den Abbildungen wurden vom Scanner nicht erfasst.

Die beiden Abbildungen 4.59 a) und b) zeigen Oberflächenscans zweier linienförmiger Grünkörper, welche mit der Feinelektrode abgeschieden wurden. Dabei wurde 4.59 a) mit einer Spannung von  $U = 100$  V, einem Elektrode-Membran Abstand von 2 mm und einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 cm/min abgeschieden. Bei 4.59 b) waren die Geometrieparameter die selben. Allerdings betrug die Spannung 200 V. Bei dem Riss in Abbildung 4.59 b) handelt es sich um einen Trockenriss, der bei der Untersuchung der Struktur lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Was beide Proben gemeinsam haben, ist die homogene Farbverteilung und damit die homogene Verteilung

der Höhenlinien. Man sieht deutlich, dass die Kopplung der punktförmigen Elektroden mit der translatorischen Bewegung zu einer gleichmäßigen Abscheidung führt. Dabei erkennt man an den Rändern jeweils den Anstieg bis zur maximalen Höhe, die bei Abbildung 4.59 a) 2,1 mm und bei Abbildung 4.59 b) 2,0 mm beträgt. Bezüglich der Breite und Länge der Abscheidungen werden auch Größenzuwächse bei höheren anliegenden Spannungen festgestellt.

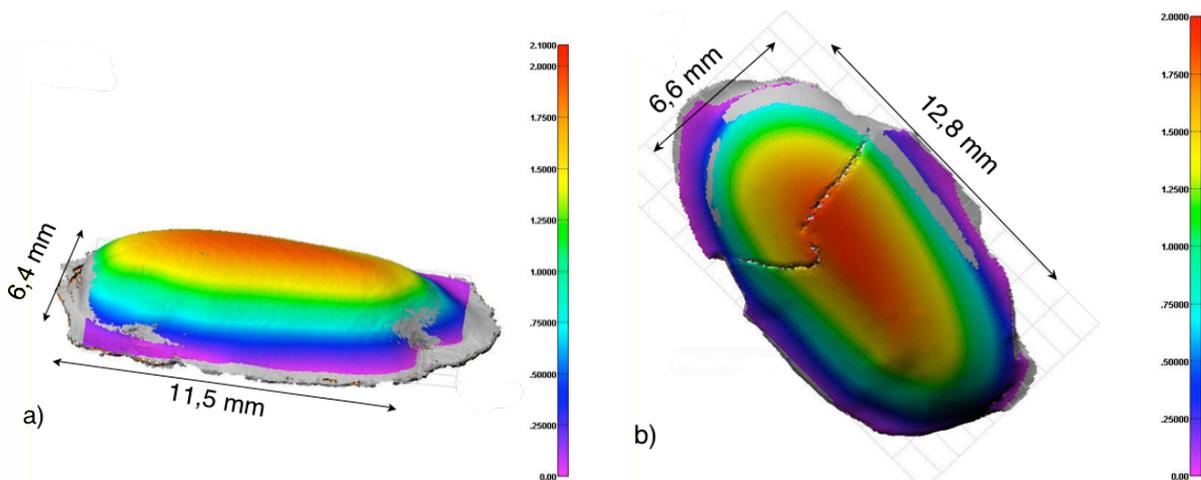


Abbildung 4.59: 3D-Scan einer linienförmigen Abscheidung: a)  $U = 100 \text{ V}$ ,  $v=1 \text{ cm/min}$ ; b)  $U = 200 \text{ V}$ , Rest analog

Dies ist in Analogie zu den Ergebnissen der punktförmigen Abscheidungen. Bei einer anliegenden Spannung von  $U = 100 \text{ V}$  war der Grünling 6,4 mm breit und 11,5 mm lang. Bei der Probe, welche mit  $U = 200 \text{ V}$  anliegender Spannung hergestellt wurde, betrug die Länge 12,9 mm und die Breite 6,5 mm. Des Weiteren ist der rote Bereich in Abbildung 4.59 b) weniger breit und die Höhe ist dort geringer. Dies ist auf die zunehmende Gasblasenentwicklung zurückzuführen. Diese Blasen verursachen lokale Abnahmen des elektrischen Feldes, so dass die Abscheidung nicht mehr in die Höhe wächst. Da außerdem der Einfluss des Elektrodenabstandes untersucht werden sollte, wurde mit einer Spannung von  $U = 200 \text{ V}$  und einem Abstand von 3 mm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 cm/min abgeschieden. Das Ergebnis des Oberflächenscans zeigt Abbildung 4.60 a). Die Zunahme der Breite der Abscheidung auf 7,9 mm wird deutlich. Merkwürdig, wenn auch weniger signifikant, ist die Zunahme der Länge der Abscheidung auf 12,9 mm. Im Höhenprofil ist abermals eine sehr gute Homogenität mit einem Maximum von 2,25 mm zu erkennen, so dass die Abscheidungsparameter keinen Einfluss auf die Homogenität der Struktur haben, wohl aber auf die Endmaße. Da die bisherigen Proben mit einer Feinelektrode hergestellt wurden, wird im Folgenden das Ergebnis, welches bei einer anliegenden Spannung von  $U = 150 \text{ V}$ , einem Elektrode-Membran-Abstand von 3 mm mit einer um 1 mm eingezogenen Feinelektrode erzielt wurde, dar-

gestellt. Die Spannung von  $U = 150 \text{ V}$  wurde so gewählt, dass sie zwischen den beiden vorher untersuchten von  $U = 100 \text{ V}$  und  $200 \text{ V}$  lag, um den Effekt des Einziehens der Elektrode zu verdeutlichen. Analog zu den bisherigen Abscheidungen findet sich in Abbildung 4.60 b) eine homogene Verteilung des Höhenprofils. Dabei ist die Abscheidung  $6 \text{ mm}$  breit und  $11,7 \text{ mm}$  lang.

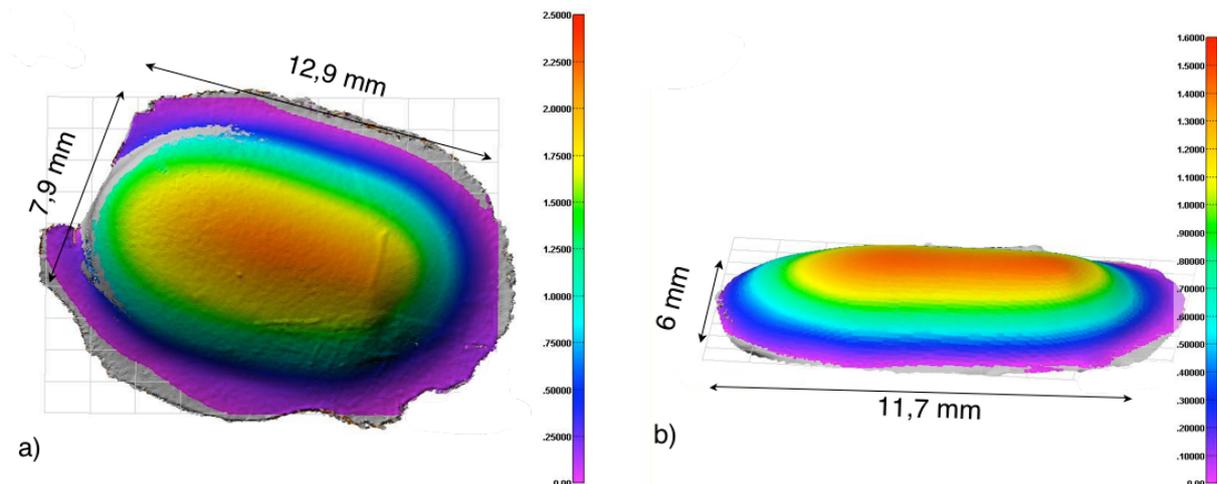


Abbildung 4.60: 3D-Scan einer linienförmigen Abscheidung, a)  $U = 200 \text{ V}$ ,  $v=1 \text{ cm/min}$ , Elektrodenabstand  $3 \text{ mm}$ ; b) eingezogene Feinelektrode,  $U= 150 \text{ V}$ , Elektrodenabstand  $3 \text{ mm}$ , Rest analog

Dies sind im Vergleich zur Abscheidung, welche mit  $100 \text{ V}$  und einer normalen Elektrode hergestellt wurde, etwa  $8 \%$  weniger in der Breite. Dies ist trotz der höheren Spannung auf das Einziehen der Elektrode zurückzuführen. Lediglich bei der Länge machte sich der Effekt der höheren Spannung bemerkbar, da diese um  $0,2 \text{ mm}$  größer ist im Vergleich zu der Abscheidung, die Abbildung 4.59 zeigt. Zur Untersuchung des Einflusses der Steuerungsregelung des Roboterarms wurden Linien abgeschieden, die rechtwinklig zueinander standen. Dabei wurde untersucht, inwieweit sich die Einstellung der CAM-Einheit auf die Struktur auswirkt. Einstellungsmöglichkeiten waren 'joint' und 'linear', die sich in den Toleranzwerten der abzufahrenden Wegestrecke unterschieden. 'Joint' stand dabei für einen höheren Toleranzwert, 'linear' für einen direkten Weg von A nach B mit einem sehr geringen Toleranzwert. Die Höhe der Toleranzen für 'joint' hing dabei vom Weg ab, da diese Einstellung den Arm möglichst gelenkschonend von A nach B bewegt. Linear hingegen steuerte den Arm auf direktem Weg, unabhängig von der Belastung für die Steuerungsmechanik.

Bei der in Abbildung 4.61 gezeigten Abscheidung wurde die linke Hälfte mit der Einstellung 'joint' und die rechte mit der Einstellung 'linear' und einer Feinelektrode abgeschieden. Dabei betrug die angelegte Spannung  $U = 100 \text{ V}$ , der Abstand zwischen Membran und Elektrode  $2 \text{ mm}$  und die Vorschubgeschwindigkeit  $1 \text{ cm/min}$ . Man er-

kennt sehr deutlich die Auswirkung einer hohen Toleranz auf die Güte der Abscheidung. Für den Teil, der mit 'linear' hergestellt wurde, liegt wie in den anderen Fällen eine homogene Höhenverteilung vor. Für 'joint' hingegen erkennt man zu Beginn der Abscheidung (1) eine Erhebung, die etwa 1,75 mm beträgt.

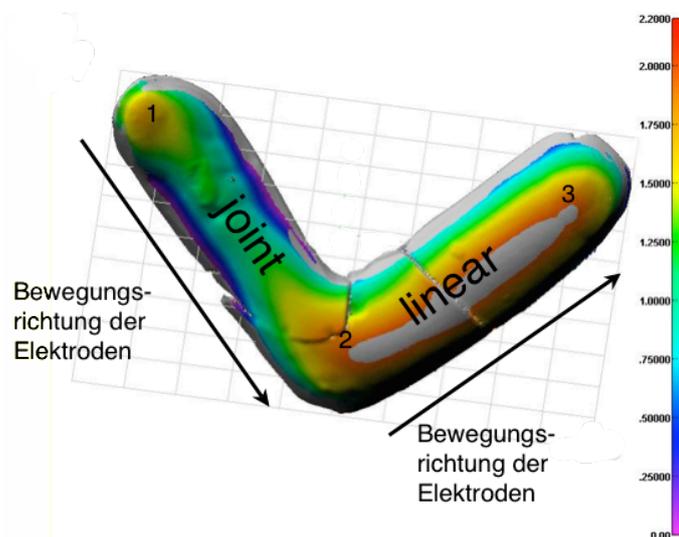


Abbildung 4.61: 3D-Scan einer Abscheidung mit  $90^\circ$  Winkel ( $U = 150$  V,  $v = 1$  cm/min, Elektrodenabstand 4 mm)

Diese sinkt kurz nach Beginn der Bewegung auf etwa 1,3 mm ab. Dies ist mit dem erhöhten Toleranzwert zu begründen, der den Abstand zwischen Membran und Elektrode ändert. Sobald die Regelung jedoch in linear übergeht (2), liegt ein Übergang zu einer homogenen Abscheidung vor.

Nachdem linienförmige Abscheidungen erfolgreich hergestellt wurden, war der nächste Schritt die Herstellung eines kreisförmigen Abscheidkörpers.

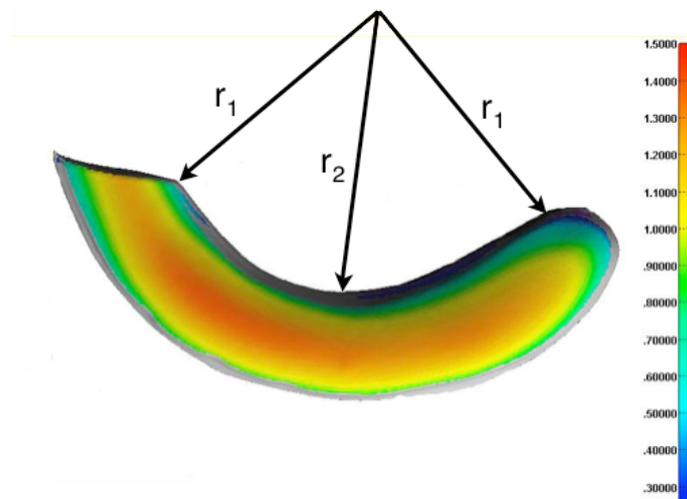


Abbildung 4.62: 3D-Scan einer kreisförmigen Abscheidung

Da in einer horizontalen Zelle abgeschieden wurde, ist die Gewichtszunahme während der Abscheidung so groß, dass ein vollständiger Kreis von der Membran abrutschte und unter Eigengewicht zerdrückt wurde. Aus diesem Grund wurde ein Kreissektor mit Radius 1 cm abgeschieden. Dabei wurde eine um 1 mm eingezogene Feinelektrode verwendet, deren Kernabstand zur Membran auf der Suspensionsseite 2 mm betrug. Die angelegte Spannung belief sich auf 150 V, wobei eine Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 2 \text{ cm/min}$  gefahren wurde. Wie man in Abbildung 4.62 erkennt, liegt auch bei dieser Struktur ein homogenes Höhenprofil mit einer maximalen Höhe von 1,5 mm vor. Auch dieser Formkörper gleitet aufgrund seines Eigengewichts an den beiden Enden von der Membran, da verschiedene Krümmungsradien zwischen den Enden und der Mitte der Abscheidung vorliegen. Am linken Ende befindet sich darüber hinaus eine Bruchstelle, die allerdings nicht auf das Verfahren zurückzuführen ist, sondern auf die Nachbearbeitung. Am rechten Ende des Kreissektors erkennt man, genau wie bei den linienförmigen Abscheidungen, das typische Ansteigen der Höhe in radialer und in Umfangsrichtung.

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Herstellung von Strukturen mittels EPD als Rapid Prototyping Verfahren gezeigt. Dabei wurden Simulationen zur qualitativen Berechnung der elektrischen Feldverteilung durchgeführt, um darauf Experimente aufzubauen. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die Experimente die Ergebnisse der Simulationen bestätigt haben, obwohl es sich um stark vereinfachte Rechenmodelle handelte.

#### **4.7.4 Herstellung von Strukturen nach dem Array-Ansatz**

Nachteilig bei dem gerade vorgestellten Ansatz kann die CAM-Einheit sein, die für die translatorische Bewegung des Elektrodenpaares zuständig ist, da diese erstens mit hohen Anschaffungskosten verbunden ist und zweitens für die Herstellung von komplexen Formen eine lange Prozessdauer benötigt. Eine Parallelisierung, wie sie beispielsweise bei Computern der Fall ist, ist anzustreben. Dies bedeutet, dass mehrere Elektroden auf einmal eingeschaltet sind und so eine strukturierte Abscheidung ermöglichen. Daraus wurde der sogenannte Array-Ansatz entwickelt. Die zu Grunde liegende Idee war die erwähnte Parallelisierung, bei der nicht mehr eine Elektrode die Struktur durch eine translatorische Bewegung abfährt, sondern bei der der herzustellende Formkörper auf einmal gefertigt wird. Dazu werden mehrere Elektroden in zwei gleichen Arrays angeordnet, so dass sich die Elektrodenpaare genau gegenüber befinden und durch eine Membran, auf der die Abscheidung stattfindet, getrennt sind. Ein Array wird aus  $4 \cdot 4 = 16$  Elektroden aufgebaut. Entscheidend bei dieser Untersuchung waren, analog zum CAM-Ansatz, sowohl die Strukturtreue als auch zusätzlich

die Wechselwirkungen der Elektroden untereinander. Letztere wurden zuerst mittels Simulationen der Feldverteilung untersucht, bevor Versuchsreihen geplant wurden.

#### 4.7.4.1 Simulation der Wechselwirkung der Elektroden in einem Array

Analog zu den bisherigen Untersuchungen der elektrischen Feldverteilung wurden auch in diesem Kapitel mehrere mögliche Elektrodenanordnungen und Schaltungen untersucht. Dazu sind in Abbildung 4.63 zwei Elektroden nebeneinander angeordnet, die beide nicht abgeschirmt sind. Auf der linken Seite (s. Abbildung 4.63 a)) liegt ein Potenzial von  $-40\text{ V}$ , auf der rechten ein Potenzial  $+40\text{ V}$  an. Außerdem ist der Verlauf der Potenziellinien skizziert. In Teil b) der Abbildung ist der Verlauf des Potentials für ein konstantes  $y$  ( $=1,75\text{ mm}$ ) skizziert. Dies entspricht dem Verlauf entlang der roten Linie in Abbildung 4.63 a), d.h. genau zwischen zwei Elektroden. Man erkennt, dass dieser linear ist, also von  $-40\text{ V}$  auf  $+40\text{ V}$  ansteigt. Somit ist das E-Feld zwischen den beiden Elektroden immer noch konstant. In Teil 4.63 c) ist der Verlauf des Feldes für konstantes  $x$  ( $=0\text{ mm}$ ) dargestellt. Dies verläuft entlang der blauen gestrichelten Linie in Abbildung a). Zwei Maxima bilden sich aus, deren Position sich genau zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden befindet. Der Wert beträgt  $150\text{ V/mm}$ . Das Minimum, welches mit  $15\text{ V/mm}$  ein Zehntel des Maximalwertes beträgt, liegt exakt zwischen beiden Elektroden. Entscheidend für die Planung der Versuche ist die Stärke des Feldes zwischen den beiden Elektroden.

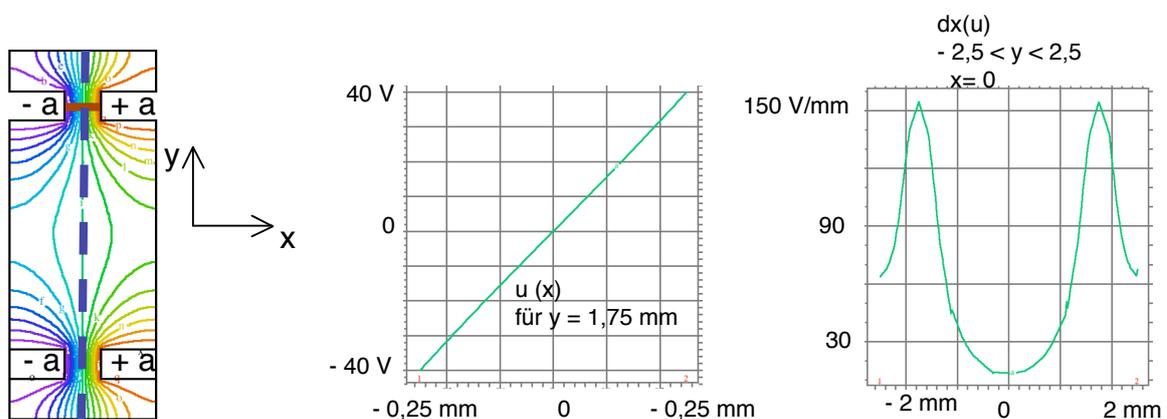


Abbildung 4.63: Geometrie und Ergebnisse der Simulation der E-Feldverteilung bei Einfluss einer benachbarten Elektrode

Ist diese ungleich Null, so findet dort eine Abscheidung statt, die wiederum zu einem Verlust an Auflösung bei der Abscheidung führt. Aus diesem Grund wird auch bei diesem Array mit abgeschirmten Elektroden gearbeitet, die eine Verminderung der Wechselwirkungen bewirken. Zur Fokussierung des elektrischen Feldes wurde an das Anlegen eines Gegenpotenzials gedacht. Dies sollte an die Abschirmung gelegt wer-

den und eine Verkleinerung des Einflussbereichs der Wechselwirkungen herbeiführen. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4.64 dargestellt. Als Randbedingungen wurde an den inneren Kern eine Potenzialdifferenz von  $2a = 80 \text{ V}$  angelegt. Eine ebenso große Differenz wird an die Abschirmung gelegt, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen.

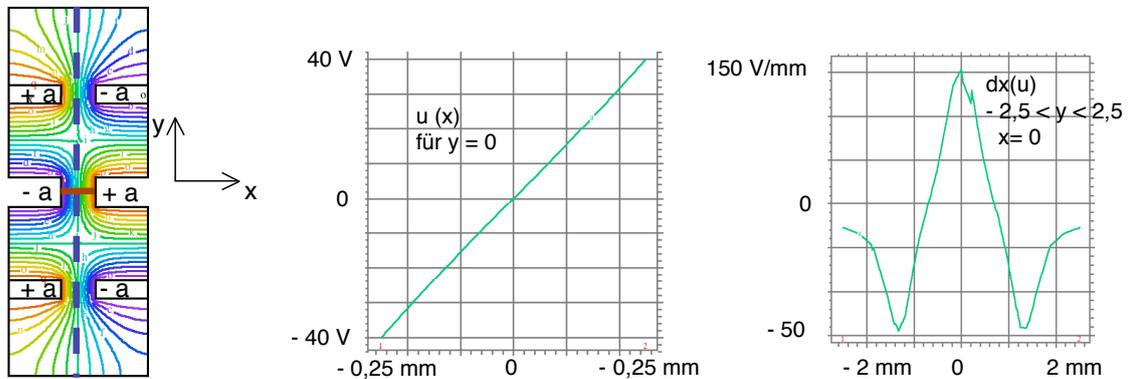


Abbildung 4.64: Simulationsergebnis der Berechnung des Einflusses eines angelegten Gegenpotenzials auf die E-Feldverteilung

Die Äquipotenziallinien des Berechnungsergebnisses sind dabei in 4.64 a) dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verdichtung zwischen den Elektroden, so dass dort lokal eine sehr hohe Feldstärke vorliegt.

Dabei ergibt sich für das Potenzial zwischen den beiden Hauptelektroden entlang der roten Linie in Abbildung 4.64 a) ein linear ansteigendes Potenzial, woraus ein konstantes E-Feld folgt. Dies zeigt Abbildung b). Bei der Betrachtung des Einflusses des Gegenpotenzials ist die Darstellung in c) hilfreich, da es sich dabei um einen Schnitt entlang der in Abbildung 4.64 a) blau gestrichelten Linie handelt. Dazu wird die x-Komponente des E-Feldes in Abhängigkeit der Position aufgetragen. Das Maximum des Feldes liegt mit  $150 \text{ V/mm}$  zwischen den beiden Hauptelektroden. Zu den Rändern bzw. zur Abschirmung hin nimmt das Feld auf einen Wert von  $-25 \text{ V/mm}$  ab, wobei ein Minimum von  $-150 \text{ V/mm}$  durchlaufen wird. Wichtig dabei ist der Übergang vom Maximum zum Minimum, da bei geeigneter Wahl der Abstände zwischen Elektrode und Abschirmung ein Nulldurchgang erzielt wird, der theoretisch zu einer lokal feineren Abscheidung führt. Nach dieser Simulation liegt der Nulldurchgang bei  $y = \pm 0,3 \text{ mm}$ .

#### 4.7.4.2 Herstellung punktförmiger Abscheidungen

Bevor die ersten Elektroden mehrfach geschaltet wurden, wird die Größe der punktförmigen Abscheidungen mit dem kleinsten kommerziell erhältlichen Koaxialkabel untersucht.

Abbildung 4.65 zeigt die Geometrie einer Elektrode. Der äußere Durchmesser beträgt

3,5 mm, wobei der des inneren Kerns 400  $\mu\text{m}$  im Durchmesser beträgt. Der diesen Kupferdraht umhüllende Polymermantel ist 2 mm dick und wird von zwei Abschirmungen umgeben, die insgesamt 550  $\mu\text{m}$  dick sind.

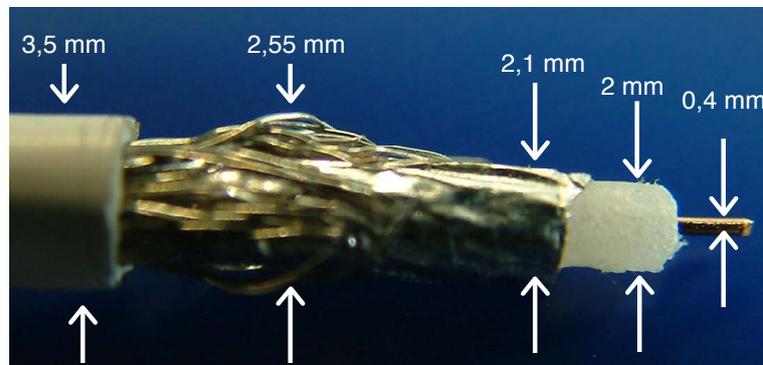


Abbildung 4.65: Abmessungen einer Elektrode des Arrays

In Abbildung 4.66 a) ist das Array dargestellt, mit dem in dieser Arbeit Versuche durchgeführt wurden. In 4.66 ist der vereinfachte Schaltplan skizziert. Dieser verdeutlicht zum Einen die Anordnung der Membran zur Abscheidung, zum Anderen die Tatsache, dass die Elektroden einzeln angesteuert werden können, so dass jede Elektrode beispielsweise mit verschiedenen Zeiten zur Abscheidung genutzt werden kann. Dies ist an Hand des Schaltplans zur Herstellung verschiedener Geometrien in Abbildung 4.67 dargestellt. Dabei bedeutet 'x', dass die Elektrode eingeschaltet ist, 'o', dass die Elektrode nicht geschaltet ist. Punktabscheidungen wurden immer mit den Elektroden 1, 4, 12 und 16 hergestellt, um den Einfluss gegenseitiger Wechselwirkungen auszuschließen. Aufgrund dieser Schaltung konnten mit einem Versuch vier Abscheidungen hergestellt werden, bei denen außerdem vier verschiedene angelegte Zeiten auf einmal untersucht wurden.

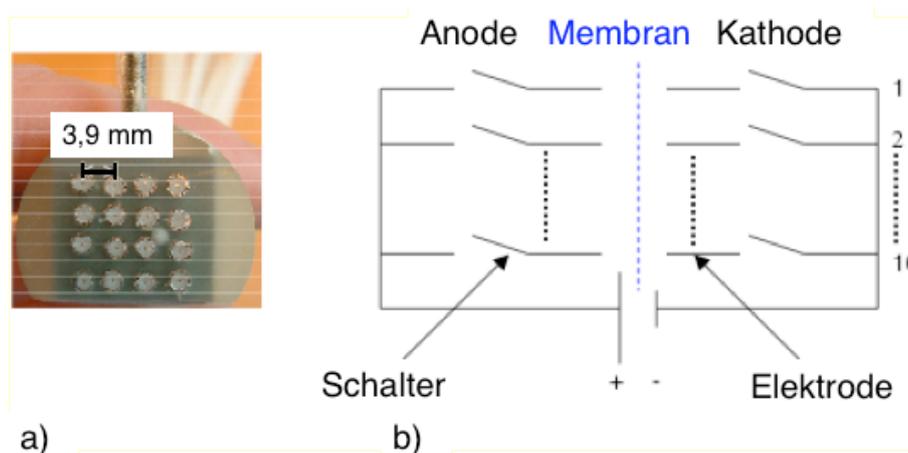


Abbildung 4.66: a) Aufbau und b) Schaltplan des Arrays

Dadurch wurde eine bessere Reproduzierbarkeit gewährleistet, da äußere Einflüsse ausgeschlossen wurden. Des Weiteren sind in Abbildung 4.67 noch die L, P und T Abscheidungen, sowie das X dargestellt. Mit diesen Modellstrukturen wurde die Strukturgenauigkeit untersucht.

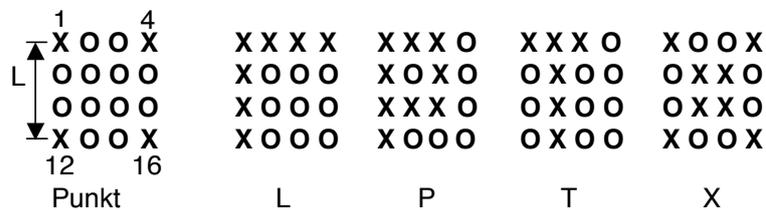


Abbildung 4.67: Schaltplan zur Herstellung verschiedener Geometrien

Neben der Anordnung der abgeschirmten Elektroden in einem Array wurde auch untersucht, inwiefern unabgeschirmte, aber sehr kleine Elektrodenanordnungen, zu feinen Abscheidungen führen. Aus diesem Grund wurde ein Linienarray aufgebaut, das aus elf feinen, im Abstand von 1 mm angeordneten Elektroden besteht. Diese hatten, wie in Abbildung 4.68 gezeigt, einen Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$ .

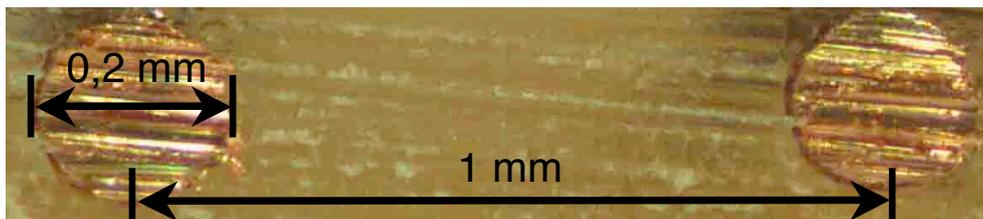


Abbildung 4.68: Geometrische Abmessungen des kleinsten Arrays

In Abbildung 4.69 sind 3D-Scans unterschiedlicher Geometrien dargestellt, die bei der Abscheidung eines Punktes entstehen können. Je nach Wahl der Parameter, kann zwischen 'spitzen' und 'runden' Abscheidungen bzw. solchen 'Mit Blasen' unterschieden werden. Dabei grenzen sich die spitze und die runde Form durch die Steigung von der Mitte zum Rand hin voneinander ab. Diese ist bei der spitzen Abscheidung wesentlich größer als bei der runden. Die spitzen Abscheidungen bilden sich bei hohen Spannungen, die runden bei niedrigeren Spannungen. Bei 200 V wird anfangs zwischen den Elektroden abgeschieden. Dadurch bildet sich dort zuerst ein Abscheidekörper. Dieser stellt dann einen Widerstand dar. Bei der Betrachtung des Höhen- und Breitenwachstums zeigt sich, dass ersteres verstärkt auftritt, so dass das Aspektverhältnis geringer wird. Dazu kommt eine stärkere Blasenentwicklung bei 200 V, die zu einer Abschwächung des Feldes führt, so dass ebenfalls die Abscheidung - insbesondere in die Breite - verlangsamt wird. Bei 40 V hingegen ist das Verhältnis von Höhen- zu Breitenwachstum ausgeglichener. Die Abscheidungen, die Blasen enthalten, sind entweder

das Resultat eines zu geringen Abstands zwischen Array und Membran, oder aber einer nicht optimierten Blasenbildung. In Abbildung 4.69 trifft Ersteres zu, da während der Abscheidung die Blasen in den Grünling gewachsen sind. Dies führte jedoch nicht zu einer einzelnen Blase in der Mitte der Abscheidung, sondern zu einer Blasenspur, welche sich von der Mitte zum oberen Rand der Abscheidung zieht.

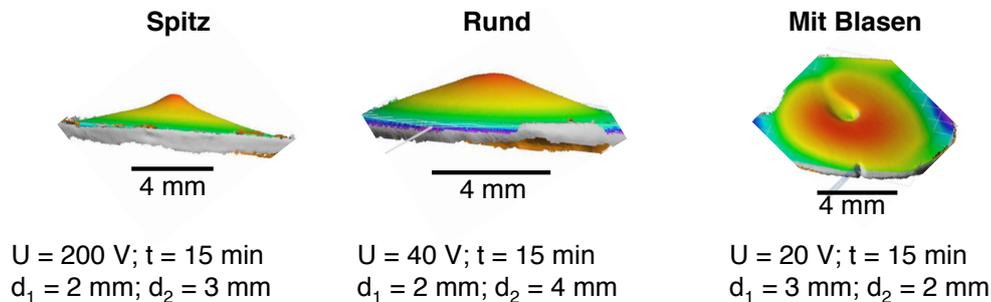


Abbildung 4.69: Mögliche Geometrien bei der Herstellung punktförmiger Abscheidungen bei Verwendung des Arrays

Vergleicht man des Weiteren die einzelnen Parameterkombinationen der drei Abscheidungen in Abbildung 4.69, so zeigt sich, dass die optimale Kombination nicht ohne Weiteres theoretisch vorhergesagt werden kann, sondern immer Experimente durchgeführt werden müssen, um die Wechselwirkungen der Parameter wie z.B. Blasenentwicklung und angelegte Spannung möglichst gering zu halten. Daraus resultierte eine Abscheidung, die entsprechend des optischen Eindrucks, als rund bezeichnet wurde. Außerdem war die Blasenbildung bei 40 V, wie im gezeigten Beispiel, wesentlich geringer als bei einer angelegten Spannung von 200 V, so dass die Schwächung des Feldes sowohl lokal wie auch zeitlich geringer war. Begrenzender Faktor war neben der Blasenbildung aber auch der Abstand zwischen Elektrode und Membran.

Die Blasenbildung musste bei der Betrachtung der im Folgenden gezeigten Diagramme berücksichtigt werden, da ein abnehmendes Aspektverhältnis ebenso durch entweichende Blasen entstehen kann, deren Weg sich mit der Wachstumsrichtung der Abscheidung kreuzt. Abbildung 4.70 zeigt die Entwicklung der Höhen der Punktabscheidungen bei einer angelegten Spannung von 20 V für verschiedene Zeiten und Elektrodenabstände. Für einen Abstand von  $d_1 = d_2 = 2$  mm variiert die Höhe zwischen 0,76 mm für eine Abscheidezeit von 3 min, wohingegen nach 15 min 0,96 mm erreicht werden. Im Gegensatz dazu steigen die Höhen, welche mit anderen Parametern erzielt wurden, wesentlich stärker linear an. Dies soll am Beispiel der Parameterkombination  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 2$  mm gezeigt werden. Nach einer Abscheidezeit von 3 min lag eine Höhe von 0,32 mm vor, die nach 15 min auf 1,25 mm angestiegen war. Dies entsprach nahezu einer Vervielfachung. Eine Steigerung der Höhe um Faktor 15 lag für  $d_1 = 2$  mm und  $d_2 = 3$  mm vor. Dabei war zwischen 3 min und 15 min mit einem

Anstieg von 0,24 mm auf 1,25 mm der größte Anstieg der gesamten Versuchsreihe zu verzeichnen.

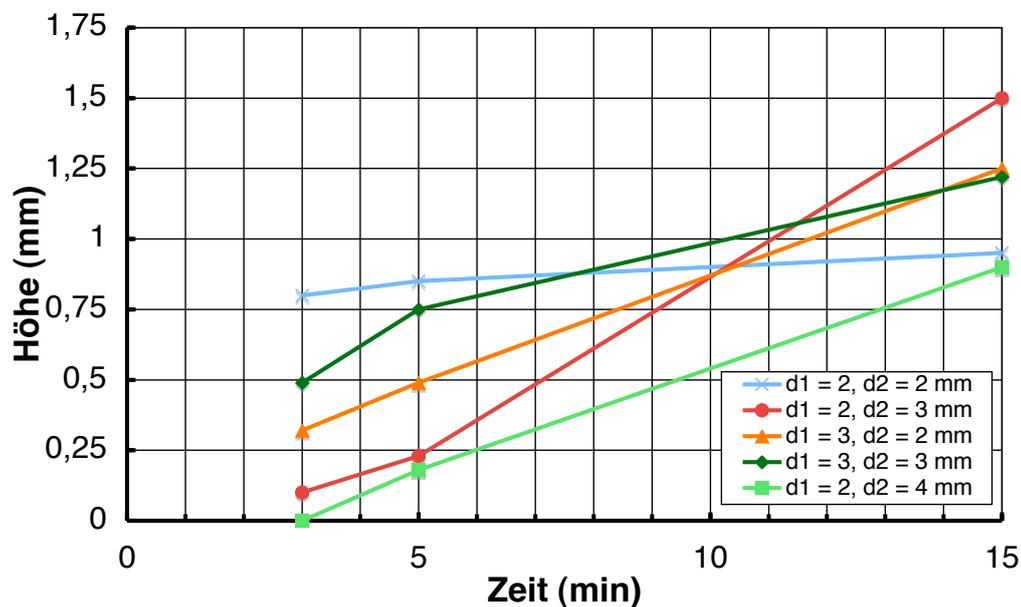


Abbildung 4.70: Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei  $U = 20$  V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit

Da neben der Entwicklung des Höhenwachstums das in den Simulationen vorgestellte Breitenwachstum ein wichtiger Faktor ist, wird der Verlauf des Aspektverhältnisses (= Höhe : Breite) ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.71 für eine angelegte Spannung von 20 V dargestellt.

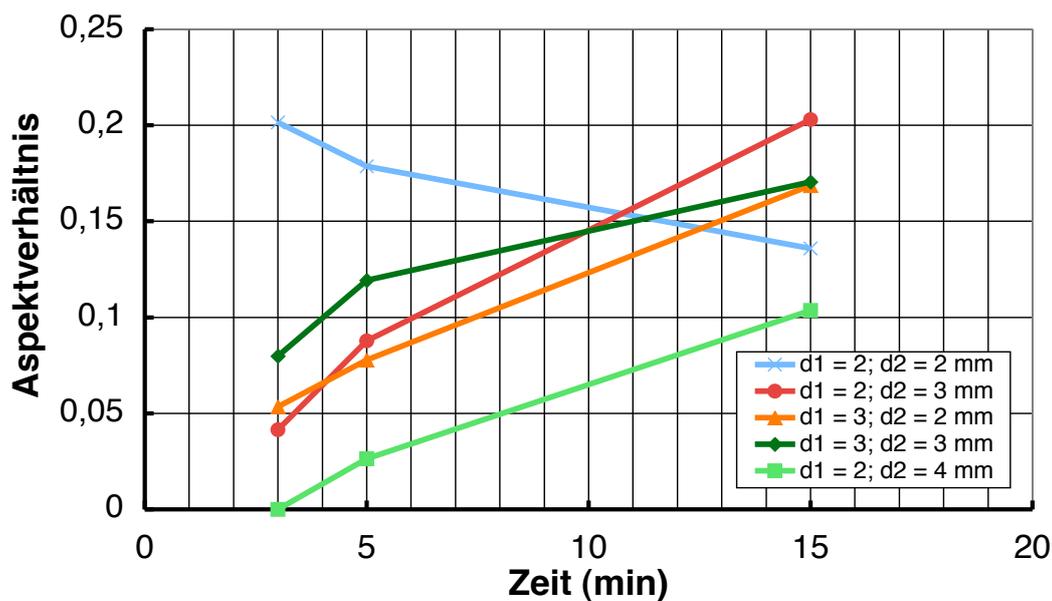


Abbildung 4.71: Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei  $U = 20$  V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit

Dieses Diagramm zeigt die Entwicklung der Aspectverhältnisse für Zeiten zwischen 3 und 15 min. Wichtig bei der Betrachtung der Ergebnisse ist, dass gleiche Abstände  $d_1 + d_2$  verglichen werden, da die Spannung nicht auf kleiner oder größer werdende Abstände angepasst wird. Es wird dabei deutlich, dass lediglich für den gleichen Abstand  $d_1 = d_2 = 2$  mm ein sinkendes Aspectverhältnis gefunden wird, welches sich von 0,2 für eine Abscheidedauer von 3 min zu einem Wert von 0,135 bei einer Zeit von 15 min entwickelt. Für alle anderen Abstandskombinationen nehmen die Aspectverhältnisse zu. Diese Abnahme ist eine Folge des geringen Abstandes zwischen suspensionseitiger Elektrode und Membran, die ein Dickenwachstum des Formkörpers nicht mehr zulässt, ein Breitenwachstum hingegen schon. Eine weitere Besonderheit ist für die Dauer von 3 min bei Abständen  $d_1 = 2$  mm und  $d_2 = 4$  mm gegeben, da dort das Aspectverhältnis Null ist. Dieser Wert ergab sich, da für diese Parameterkombination keine Abscheidung stattfand. Dies zeigt, dass bei dem Arrayansatz ebenso wie bei dem CAM-Ansatz Mindestwerte für Zeit, Abscheidespannung und Elektrodenabstand notwendig sind. Werden die Kurven, welche sich für gleiche  $d_1 + d_2 = 5$  mm ergeben, verglichen, so sind die Aspectverhältnisse für kurze Abscheidedauern mit 0,045 und 0,052 nahezu identisch sind. Erst für größer werdende Zeiten wächst die Differenz, was durch die Werte von 0,205 und 0,165 für 15 min deutlich wird. Wird dieses Ergebnis mit den beiden Kurven für  $d_1 + d_2 = 6$  mm kombiniert, so ergibt sich für den optimalen Abstand der suspensionseitigen Elektrode bei einer angelegten äußeren Spannung ein Wert von 3 mm.

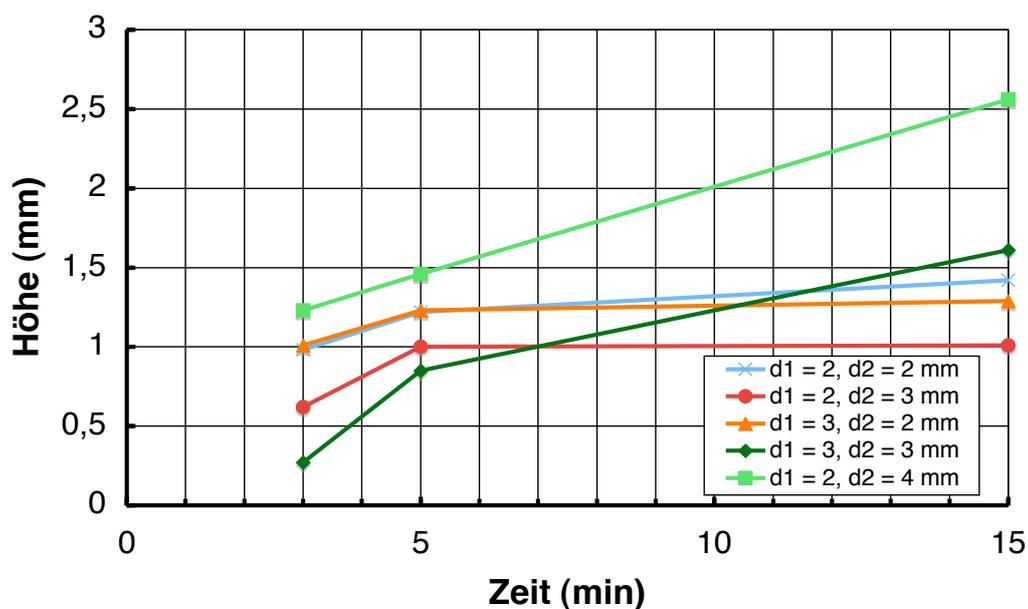


Abbildung 4.72: Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei  $U = 100$  V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit

Abbildung 4.72 zeigt die Höhen der abgeschiedenen Punkte bei einer angelegten Spannung von 100 V. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Höhen bei einer Spannung von 20 V steigen diese in der gezeigten Abbildung weniger stark an. Eine Ver vierfachung für  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 3$  mm stellt das Maximum zwischen 3 und 15 min dar. Ein linearer Anstieg wird für  $d_1 = 2$  mm und  $d_2 = 4$  mm gefunden und liegt zwischen 1,25 mm für 3 min und 2,55 mm nach einer Abscheidedauer von 15 min. Für die restlichen Abscheidungen findet zwischen 3 und 15 min nahezu keine Vergößerung der Höhe mehr statt. Somit ist in diesen Fällen eine lange Abscheidedauer weniger zweckmäßig. Da auch in diesem Fall die Betrachtung der Höhen nur in Zusammenhang mit den Durchmessern der Abscheidung zu sehen ist, zeigt Abbildung 4.73 die erreichten Aspektverhältnisse für eine angelegte Spannung von 100 V.

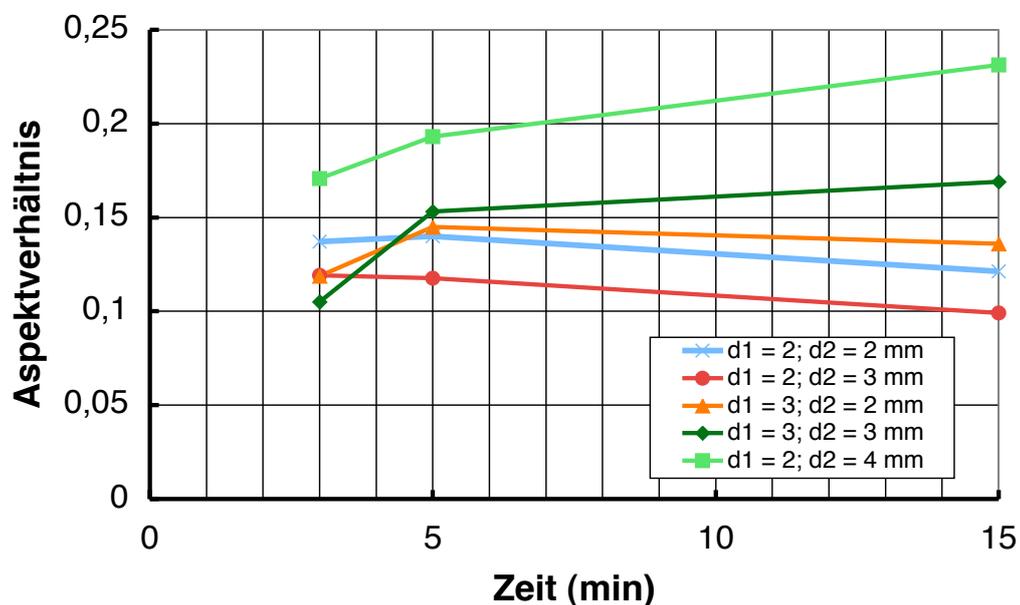


Abbildung 4.73: Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei  $U = 100$  V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidzeit

Diese bewegen sich alle im Bereich zwischen 0,1 und 0,225. Im Gegensatz zu Abbildung 4.71 liegt in diesem Fall auch für eine Zeit von 3 min eine Abscheidung vor, deren Höhe zum Breitenverhältnis jedoch für alle Zeiten bei 0,14 nahezu konstant bleibt. Lediglich zwischen 5 und 15 min nimmt es auf 0,125 ab. Der höchste Wert wird mit 0,23 für den suspensionsseitigen Abstand  $d_2 = 4$  mm gefunden. Dies gilt sowohl für die gerade besprochene Zeit von 15 min als auch für kürzere Zeiten. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 3$  mm, da auch für diese Kombination steigende Werte zu beobachten sind, wobei zwischen 3 und 5 min mit 0,105 und 0,15 der größte Zuwachs zu verzeichnen ist. Der Maximalwert beträgt hier 0,17 nach 15 min. Im Gegensatz dazu ist für alle anderen Abstandskombinationen das Maximum nach 5 min erreicht. Dies ist, wie bereits erläutert, auf die Blasenentwicklung in Kombination mit ungünstigen

Geometrieparametern zurückzuführen. Da sich bei 100 V wesentlich mehr Blasen entwickeln als bei niedrigeren Spannungen, ist hier sehr schnell ein Sättigungsbereich erreicht, bei dem die Entwicklung des Aspektverhältnisses im Gleichgewicht mit der Blasenbildung und der daraus resultierenden Abschwächung bzw. im ungünstigsten Falle dem Abtrag des Günlings ist.

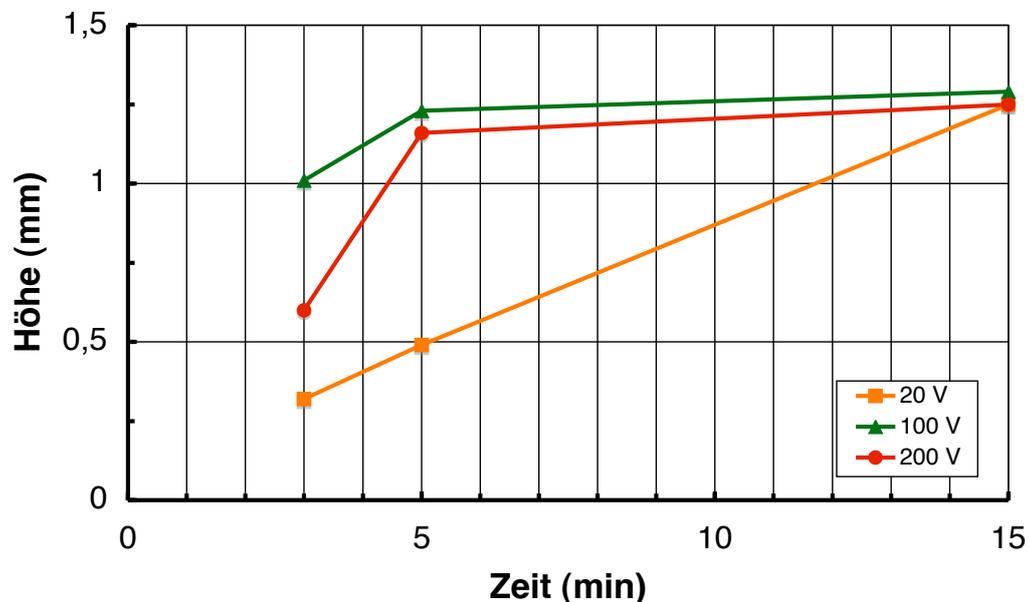


Abbildung 4.74: Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei  $d_1 = 3\text{ mm}$ ,  $d_2 = 2\text{ mm}$  für verschiedene Spannungen in Abhängigkeit der Abscheidezeit

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Abscheidespannung werden in Abbildung 4.74 die Höhen der Abscheidungen bei konstantem Array-Abstand von  $d_1 = 3\text{ mm}$  und  $d_2 = 2\text{ mm}$  vorgestellt. Es zeigt sich, dass für eine Spannung von 20 V die Höhe von 0,3 mm nach 3 min auf 1,25 mm nach 15 min linear ansteigt. Im Vergleich dazu sind bei Spannungen von 100 und 200 V starke Anstiege zwischen 3 und 5 min zu verzeichnen, die danach nahezu konstant bei 1,25 mm bleiben. Bei 100 V werden 1,2 mm nach 5 min erzielt, bei 200 V hingegen sind es 1,15 mm.

Abbildung 4.75 zeigt die erzielten Aspektverhältnisse bei Verwendung eines Arrays mit  $d_1 = 3\text{ mm}$  und  $d_2 = 2\text{ mm}$ . Daraus wird ersichtlich, dass bei niedrigen Spannungen ein linearer Anstieg des Aspektverhältnisses mit der Zeit stattfindet. Dies beginnt mit 0,052 bei 3 min und steigt bis zu einem Wert von 0,17 nach 15 min. Im Gegensatz dazu liegt für die anderen aufgetragenen Spannungen ein steiler Anstieg zwischen 3 und 5 min vor, der nach 15 min in einem für alle Spannungen gleichen Aspektverhältnis von 0,14 resultiert. Bei 100 V liegt das gefundene Maximum bei 0,145, bei 200 V beträgt es 0,183. Allerdings ist ein sehr hoher Wert nicht gleichzusetzen mit einer Parameterkombination, die zur Herstellung einer feinen Struktur geeignet ist. Diese dimensionslose Größe gibt lediglich die Entwicklung des Quotienten an.

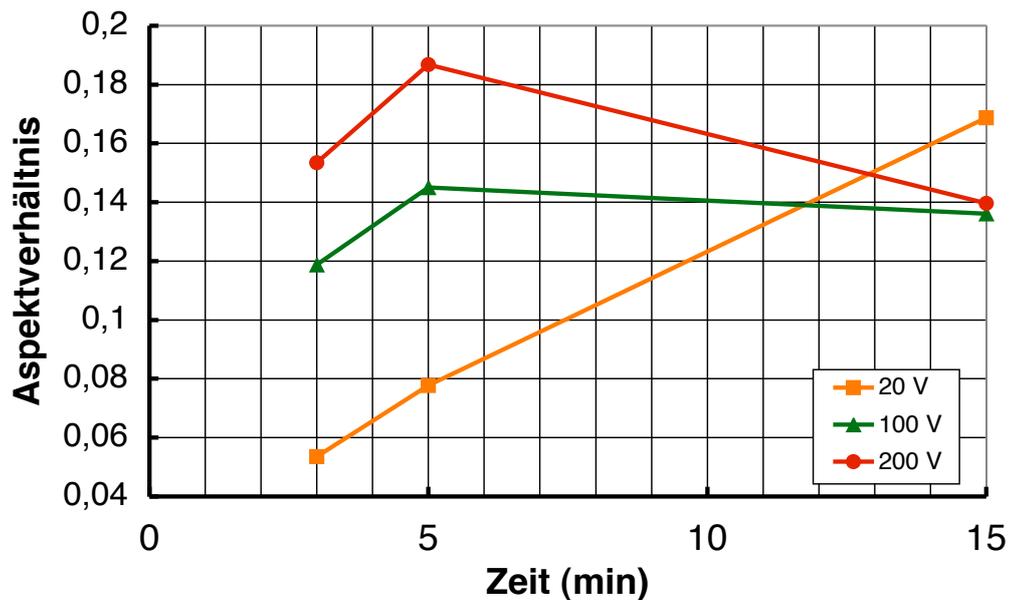


Abbildung 4.75: Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 2$  mm für verschiedene Spannungen in Abhängigkeit der Abscheidezeit

So liegt in Abbildung 4.75 bei 100 V und 5 min ein Maximum vor, jedoch war dies nicht die am besten geeignete Kombination, da die Breite mit 8,48 mm im Vergleich zu der niedrigen Spannung von 20 V mit einer Breite von 6,3 mm wesentlich größer ist und somit die Auflösung herabsetzt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 4.4. Dort wird mit einem Abstand von  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 2$  mm mit verschiedenen Spannungen und Zeiten abgeschlossen.

Tabelle 4.4: Abmessungen der Abscheidungen mit  $d_1 = 3$  mm und  $d_2 = 2$  mm

Spannung (V)	Zeit (min)	Höhe (mm)	Breite (mm)	Aspektverhältnis
20	5	0,49	6,3	0,078
20	15	1,25	7,41	0,169
100	5	1,23	8,48	0,145
100	15	1,29	9,48	0,136
200	5	1,16	6,21	0,187
200	15	1,25	8,95	0,140

Außerdem wurde zur Verdeutlichung das Aspektverhältnis berechnet. Wie man der Tabelle entnehmen kann, wird das höchste Aspektverhältnis für die Parameterkombination  $U = 200$  V und  $t = 5$  min gefunden. Es liegt bei einem Wert von 0,187. Allerdings

sind die erzielte Breite und die abgeschiedene Höhe mit 6,21 mm und 1,16 mm je nach gewünschter Feinheit der Struktur weniger geeignet.

Zur Optimierung dieser Strukturen wurde in den Simulationen auch untersucht, inwiefern das Anlegen eines Gegenpotenzials an die Abschirmung der einzelnen Elektroden einen Einfluss auf die Auflösung der RP-EPD hat. Das heißt, inwieweit die Aspektverhältnisse optimiert werden können. Dazu wurden Punkte abgeschieden, bei denen verschiedene Gegenspannungen  $U_G$  zwischen 0 V und 20 V anlagen. Abbildung 4.76 zeigt die Ergebnisse.

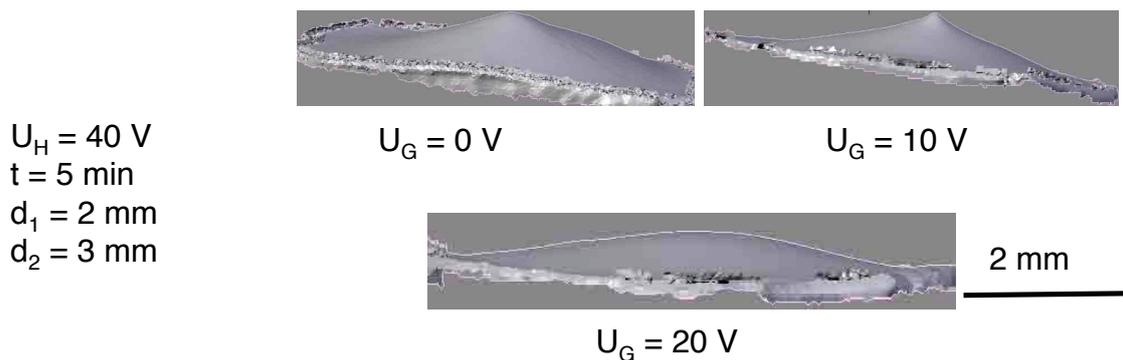


Abbildung 4.76: Einfluss eines an die Abschirmung angelegten Gegenpotenzials auf die Abscheideform

Bei Gegenspannungen oberhalb von 20 V findet keine Abscheidung statt. Die in Abbildung 4.76 gezeigten drei Abscheidungen unterscheiden sich in der Wahl des Gegenpotenzials. Es wird deutlich, dass das beste Ergebnis für  $U_G = 10$  V erreicht wird. Diese Abscheidung weist als einzige im Oberflächenscan in Abbildung 4.76 eine feine Spitze auf. Ohne Gegenpotenzial bzw. bei einem Gegenpotenzial, das größer als 10 V ist, rundet die Abscheidung eher ab, so dass die Auflösung abnimmt. Zusätzlich tritt bei einer Gegenspannung von 20 V die Bildung eines unerwünschten Problems auf. Es bildet sich ein Grünling auf der Abschirmung und somit der Elektrode, so dass das Hauptfeld beeinflusst wird. Dies resultiert in der Verbreiterung der Abscheidung und somit in einer Abnahme des Aspektverhältnisses.

Abbildung 4.77 zeigt exemplarisch das erreichte Aspektverhältnis bei einem Abstand der Elektroden von  $d_1 = 2$  mm und  $d_2 = 3$  mm als Funktion des an die Abschirmung angelegten Gegenpotenzials. Dabei betragen die Abscheidenspannungen  $U_H$  zwischen 20 und 100 V. Berücksichtigt man die Messgenauigkeiten, so bleibt beim Anlegen eines Gegenpotenzials das Aspektverhältnis bestenfalls konstant. Wie Abbildung 4.77 zeigt, ergibt sich für die beiden Hauptspannungen  $U_H$  von 20 bzw. 40 V ein Aspektverhältnis von Null, wenn die Gegenpotenziale  $U_G = 15$  bzw.  $U_G = 40$  V betragen. Dies kommt dadurch zustande, dass bei diesen - in Relation zur Hauptspannung hohen Gegenpotenzialen - die Abscheidung auf der Abschirmung und nicht mehr an der Elektrode

stattfindet. Der Maximalwert des Aspektverhältnisses bei  $U_H = 20$  V wird für  $U_G < 7,5$  V erreicht und beträgt etwa 0,09. Für  $U_H = 40$  V verläuft die Kurve ähnlich der zuvor beschriebenen, wobei das Aspektverhältnis hier jedoch mit einem Maximum von 0,19 bei einem Gegenpotenzial von  $U_G = 5$  V erzielt wird.

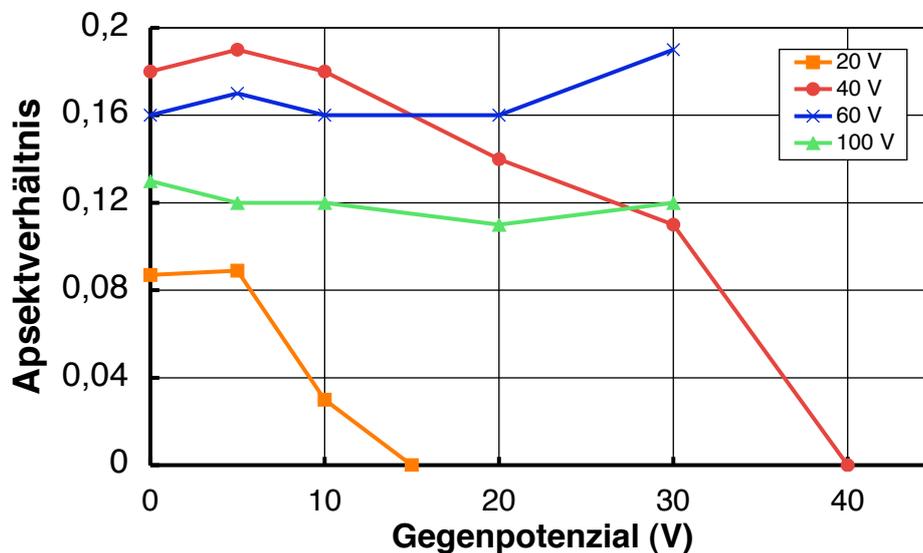
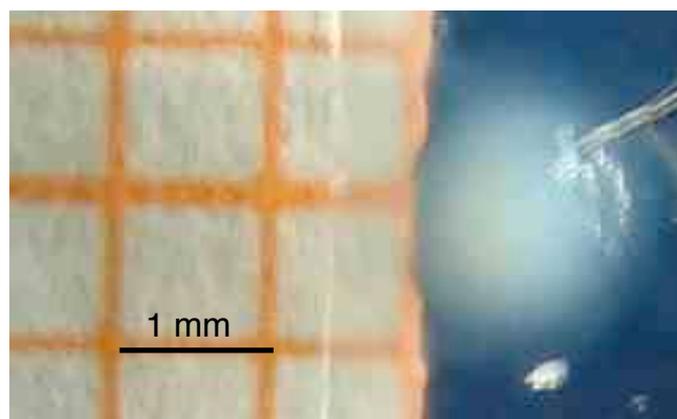


Abbildung 4.77: Aspektverhältnis als Funktion des angelegten Gegenpotenzials

Im Falle der beiden untersuchten Hauptspannungen von 60 und 100 V bleibt das erreichte Aspektverhältnis mit 0,19 bzw. 0,12 nahezu konstant - unabhängig vom angelegten Gegenpotenzial, welches nicht größer als 30 V gewählt wurde. Die kleinste in dieser Arbeit hergestellte Abscheidung mit dem Array zeigt 4.78.



$$d_1 = d_2 = 1 \text{ mm}$$

$$U = 10 \text{ V}; t = 15 \text{ min}$$

Abbildung 4.78: Kleinste hergestellte Punktabscheidung

Diese hatte einen Durchmesser von  $< 1$  mm und wurde mit einer kleinen Spannung von 10 V während 15 min abgeschieden. Dabei waren außerdem die Abstände Katho-

denarray-Membran und Anodenarray-Membran gleich.

Abbildung 4.79 zeigt Oberflächenscans der L und T Abscheidung. Diese wurden mit den darunterstehenden Parametern hergestellt.

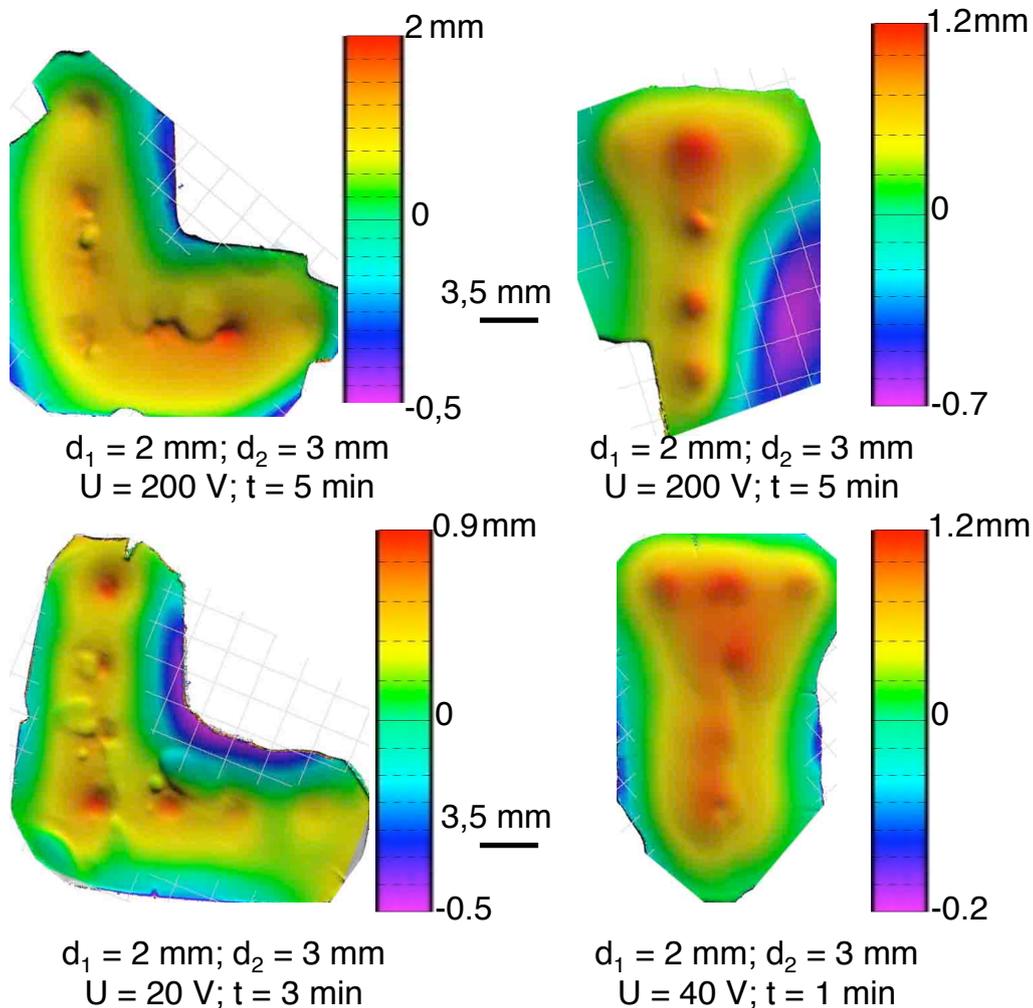


Abbildung 4.79: Oberflächenscans der L und T-Abscheidungen für verschiedene EPD-Parameter

Vergleicht man die beiden L-Abscheidungen, so zeigt sich die Analogie zu den Punktabscheidungen dadurch, dass die Auswirkungen auf das Aspektverhältnis ähnlich sind. Bei derjenigen Probe, die mit 20 V abgeschieden wurde, weisen die Erhebungen direkt zwischen den beiden Elektroden scharfe Konturen auf. Im Vergleich dazu sind diejenigen, die mit 200 V hergestellt werden, weniger stark ausgeprägt, da die Punkte zu den Seiten hin weniger stark abfallen. Gleichzeitig zeigt sich auch, dass beide Proben entlang des senkrechten Striches der L-Form Krater zeigen, die durch Blasen hervorgerufen wurden. Durch den Versuchsaufbau steigen die Blasen von der untersten Elektrode auf, die in dieser Darstellung die oberste ist, und vereinigen sich zusätzlich mit den darüber gebildeten. Dadurch ist dieser Teil der Geometrie anfälliger für die

Fehlstellenbildung. Bei 200 V tritt eine verstärkte Blasenbildung auf, so dass mehr Blasen entstehen als abgeleitet werden können. Aus diesem Grund ist bei dieser Form und der gewählten Parameterkombination eine weniger stark ausgeprägte Bildung von Kratern zu verzeichnen. Allerdings geht dies auf Kosten der Auflösung. Der rechte Winkel kann bei 40 V genauer abgebildet werden. Es bilden sich eckige Kanten im Vergleich zu der abgerundeten Struktur, die bei einer Spannung von 200 V erzielt wird. Bei der T-Abscheidung erkennt man an der Schnittstelle zwischen waagerechter und senkrechter Linie eine Verdickung, die sich wegen der Wechselwirkung zwischen den Elektroden an dieser Schnittstelle ausgebildet hat. Bei einer angelegten Spannung von 40 V und nach einer Abscheidezeit von 1 min ist die Kontur verschwommen. Die einzelnen Punkte sind nur sehr schwer zu erkennen und die T-Struktur kann nur erahnt werden. Bei der Abscheidung mit 200 V erkennt man nach 5 min deutlich die Punkte - insbesondere entlang der Vertikalen. An den Enden wirken diese verschwommen und weniger scharf, da ein Einfluss der Blasenbildung auf die beiden Ecken gegeben ist. Nach der Vorstellung der Ergebnisse der 3D-Oberflächenscans zeigt Abbildung 4.80 Fotos der L-, P- und T-Abscheidungen. Die einzelnen Punkte, d.h. die Höhenmaxima, sind deutlich zu erkennen. Die Abstände wurden sehr klein gewählt und entsprechend lagen auch im Durchmesser kleine Abscheidungen vor. Bei der L-Abscheidung mit 5 V konnte eine sehr hohe Auflösung erreicht werden, deren Grenze noch nicht erreicht ist, da zwischen benachbarte Punkt noch ein weiterer Punkt abgeschieden werden könnte.

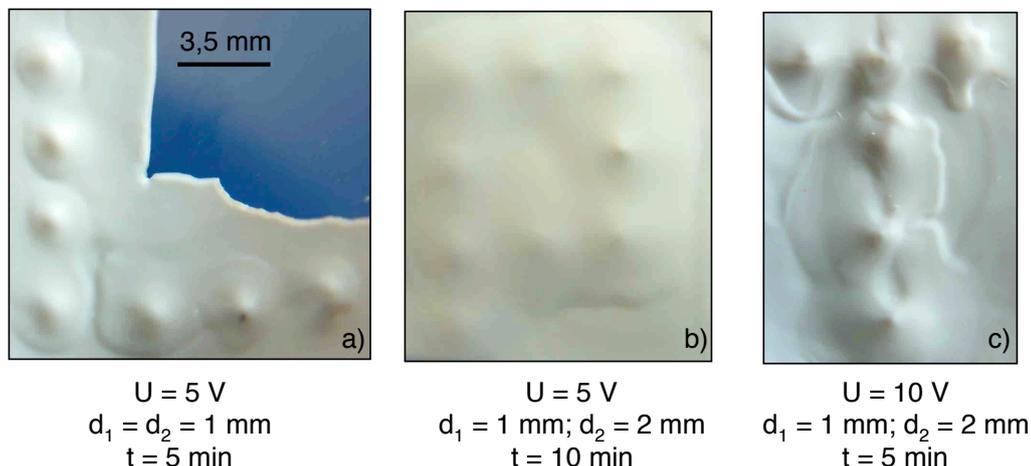


Abbildung 4.80: Aufnahmen der L-, P- und T-Abscheidung, die mit dem Elektrodenarray hergestellt wurden

Außerdem sind die Punkte homogen und weisen alle die gleiche Oberflächenstruktur auf. Auch bei der P-Abscheidung sind die einzelnen Punkte zu erkennen, allerdings sind sie etwas größer. Bei dieser Struktur spielt die Auflösung eine sehr wichtige Rolle, da das Innere des P-Bogens 'leer' sein soll. Dies wird in der vorliegenden Abscheidung

erreicht. Bei anderen Verfahrensparametern konnten diese Ergebnisse nicht bestätigt werden, da es zu Blaseneinschluss im P-Bogen kam. Nach der Untersuchung der Strukturtreue und Auflösung des entwickelten Arrays wurden mit der Abscheidung zweier Diagonalen - der X-Abscheidung - eine weitere Geometrie untersucht. Bei Abbildung 4.81 a) war die Abscheidezeit für beide Diagonalen 4 min.

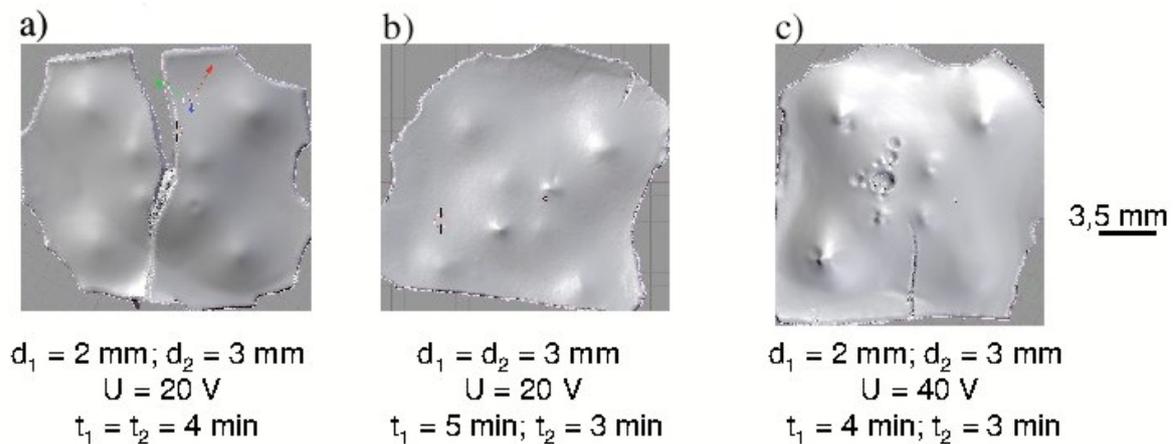
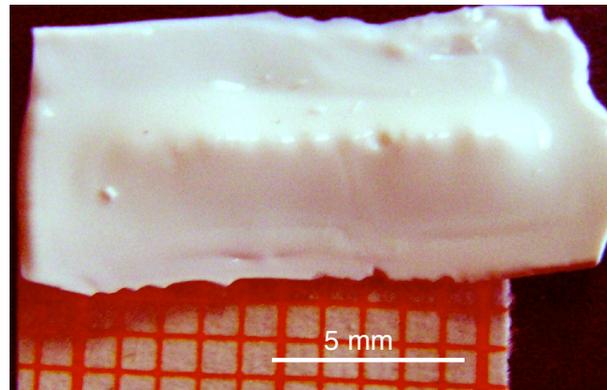


Abbildung 4.81: Oberflächen-scans der X-Abscheidungen für ausgewählte Parameter

Der Riss, der in dieser Darstellung die Probe in zwei etwa gleich große Hälften teilt, trat bei der Trocknung auf, hat jedoch für die Auswertung keine Bedeutung. Bei der Wahl gleicher Zeiten entstehen bei einer angelegten Spannung von 20 V gleichmäßige und homogen verteilte Punkte. Die Wechselwirkungen sind also für diese Parameterkombination vernachlässigbar. Die Abscheidungszeit der in Abbildung 4.81 b) gezeigten Diagonale von links unten nach rechts oben betrug 5 min, bei der zweiten 3 min. Die Spannung betrug 20 V, die Abstände beide 3 mm. Hier erkennt man bei der Diagonalen mit der längeren Abscheidedauer, dass die einzelnen Punkte deutlicher hervorstehen und in Analogie zur P-Abscheidung eine besser erkennbare Spitze haben. Die Verdickung der Abscheidung im Bereich der Kreuzung der Diagonalen ist kleiner, aber wie in a) homogen. In diesem Fall ist sie jedoch wesentlich breiter und höher, so dass bei der Nutzung dieser Parameter eine Beschränkung der Auflösung vorliegt. Die Abscheidung mit 40 V, die in Abbildung 4.81 c) gezeigt ist, verdeutlicht in erster Linie den Einfluss der Blasen und auch deren Sammelpunkt, der sich an der Kreuzung der Diagonalen befindet. Kleinere Blasen finden sich außerdem an den beiden linken Enden des Abscheidungskörpers. Diese sind jedoch in erster Linie auf ein zu schnelles Wachstum des Grünlings zurückzuführen.

Nachdem diese Untersuchungen mit dem Array, bestehend aus abgeschirmten Elektroden, abgeschlossen waren, wurde ein weiteres Array hergestellt, welches aus elf in einer Reihe angeordneten Elektroden bestand. Diese hatten einen Durchmesser von  $200 \mu\text{m}$  (siehe Abbildung 4.68). Aufgrund des kleinen Durchmessers der einzel-

nen Elektroden wurde hier auf die Abschirmung verzichtet. Grund hierfür war die Erkenntnis, dass es zwischen Abschirmung und innerem Kern bei zu kleiner Wahl der Durchmesser zu Kurzschlüssen kommen kann, die sowohl die Abscheidung als auch die Elektrode beschädigen. Die Ergebnisse, die mit diesem Array erzielt wurden, sind in Abbildung 4.82 dargestellt.



$d_1 = 0,5 \text{ mm}$ ;  $d_2 = 1 \text{ mm}$   
 $U = 10 \text{ V}$ ;  $t = 15 \text{ min}$

Abbildung 4.82: Aufnahme einer Abscheidung des Linienarrays

Die linienförmige Struktur, bei der an einigen Stellen auch die punktförmigen Spitzen zu sehen sind, zeichnet sich deutlich ab. Hier wird auch der Einfluss der fehlenden Abschirmung sichtbar. Im Gegensatz zu den Grünlingen, die mit den größeren Elektroden hergestellt werden, ist diese Abscheidung in Bezug auf das erzielte Aspektverhältnis sehr groß. Dies wird an Hand von Abbildung 4.83 verdeutlicht.

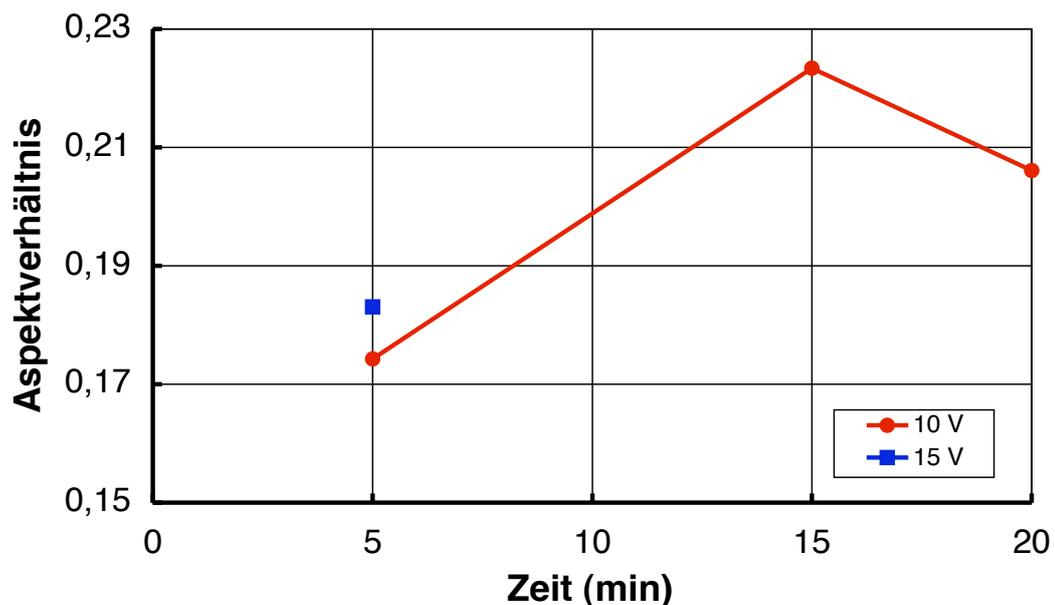


Abbildung 4.83: Mit dem Linienarray erzielte Aspektverhältnisse in Abhängigkeit der Zeit

Für eine angelegte Spannung von 15 V ist nur der Wert für die Zeit  $t = 5$  min gegeben, da der Formkörper für Zeiten  $t > 5$  min Blasen enthält. Er ist mit 0,185 knapp oberhalb des Wertes für das Aspektverhältnis, den man bei einer äußeren angelegten Spannung von 10 V erhält. Dieser beträgt etwa 0,1725. Das größtmögliche Aspektverhältnis dieser Reihe wird nach einer Zeit von 15 min erreicht und beläuft sich auf etwa 0,22. Nach einer Zeit von 20 min sinkt es auf unter 0,21. Es zeigt sich wieder das bereits angesprochene Breitenwachstum bei längeren Abscheidezeiten.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der elektrophoretischen Abscheidung ist es notwendig, dass sämtliche Schritte dieses Verfahrens verstanden und optimiert werden. Dabei muss bei der Auswahl des zu verarbeitenden Materials in Bezug auf Partikelgröße und Dispergierung ein Optimum erreicht werden, um beispielsweise die positiven Eigenschaften eines nanoskaligen Pulvers - wie die niedrigere Sintertemperatur - im Laufe des Verfahrens zu erhalten. Aus diesem Grunde ist es wichtig die Verfahrensparameter zu beherrschen. Da es mit der Direktabscheidung und der Abscheidung in eine Membran, welche sich zwischen den beiden Elektroden befindet, zwei Verfahrensvarianten gibt, muss des Weiteren herausgearbeitet werden, welches der beiden Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen besser geeignet ist. Dazu müssen Aussagen über die Verteilung des elektrischen Feldes getroffen werden, da die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel bewegen, näherungsweise linear zum E-Feld ist.

Beim Abscheidekörper sind die Homogenität und die optimale Verteilung der Poren wichtige Punkte, da die EPD beispielsweise auch zum Dotieren verwendet werden kann. Der Vorteil der Verwendung von Nanopulvern liegt neben der niedrigeren Sintertemperatur auch im auftretenden Schrumpf, der bei geeigneter Maßschneiderung zum Herunterskalieren der hergestellten Geometrie verwendet werden kann. Dies hätte eine Verschiebung der Verfahrensgrenzen der EPD nach unten zur Folge und wäre beispielsweise bei der Herstellung Photonischer Kristalle mit sehr kleinen Gitterkonstanten ein Vorteil. Allerdings sind bei diesen feinen Strukturen, die in der Vorstufe porös sind, unter Umständen Stabilitätsprobleme zu befürchten, da aufgrund der Poren nicht die volle Festigkeit vorliegt. Deshalb muss untersucht und abgeschätzt werden, inwieweit die Verfolgung des Ziels der Herstellung solcher Kristalle mittels EPD sinnvoll ist bzw. wo die Grenzen der Herstellung liegen.

Soll des Weiteren die Elektrophorese als Verfahren angewandt werden, welches mit Rapid Prototyping Verfahren konkurrieren kann, so müssen die Vorzüge dieser nasschemischen Methode mit denen des Rapid Prototyping kombiniert werden. Dazu wurde, unterstützt durch FEM Simulationen der Feldverteilung, eine Elektrodenanordnung entwickelt, die die lokale Abscheidung ermöglicht. Die Frage, ob ein CAM-Ansatz oder ein Array-Ansatz sinnvoller bei der Umsetzung des Verfahrens ist, sollte mit dieser Arbeit beantwortet werden.

## 5.1 Pulvereigenschaften

Die Eigenschaften der Pulver wurden mittels TEM, XRD und Acoustosizer untersucht. Die Herstellerangaben weichen von den gefundenen Partikelgrößen ab. Im TEM waren sowohl bei OX50 als auch bei A380 Agglomerate zu erkennen. Die Durchmesser der erkennbaren Partikel war außerdem größer als vom Hersteller angegeben. Der Nachweis, dass es sich um röntgenamorphe Pulver handelte, wurde mittels XRD erbracht. Hierfür ist der Herstellungsprozess (Flammhydrolyse) verantwortlich, bei dem die Partikel in einer Flamme aufgeschmolzen werden und schneller abkühlen. Darüber hinaus ist dieser auch der Grund für den niedrigen pH, der sich einstellt, wenn die Pulver ohne Stabilisierung in Wasser gegeben werden. Da bei der Flammhydrolyse HCl als Produkt neben  $\text{SiO}_2$  entsteht, wird dies an der Oberfläche adsorbiert. Daraus resultiert für das gröbere OX50 bei pH 12 ein Minimalwert des Zeta-Potenzials von -70 mV, wohingegen sich das Minimum von A380 bei -49 mV befindet.

## 5.2 Suspensionseigenschaften

Bei den Eigenschaften der Suspension wurden neben der Viskosität auch die Stabilität mittels ATR-Spektroskopie bestimmt. Darüber hinaus war die Messung der Partikelgröße ebenso wichtig. Bei den OX50-Suspensionen zeigte sich der größte Einfluss der Ultraschall dispergierung in Bezug auf die Viskosität. Daraus lässt sich ableiten, dass die Partikel bzw. deren Wechselwirkungen untereinander durch die Behandlung modifiziert wurden. Betrachtet man die Ausgangsmaterialien, im Besonderen das agglomerierte Pulver, so wird deutlich, dass die Kräfte, welche durch mechanisches Dispergieren eingebracht werden können, nicht ausreichend sind, um über das primäre Maximum der Energiebarriere zu gelangen. Dies führt zu größeren Agglomeraten, die wesentlich träger sind. An einem einfachen Beispiel kann dies erklärt werden. Soll die Suspension dekantiert werden, so fließt sie durch die Öffnung des Gefäßes. Dabei bewegen sich die Partikel in dem Flüssigkeitsstrom. Dies wiederum ist mit Kollisionen verbunden. Liegen nun größere Agglomerate in der Suspension vor, so sind die Freiheitsgrade für ein Passieren zweier Agglomerate wesentlich kleiner als die für das 'Ausweichen' zweier kleinerer Partikel. Daraus ergibt sich ein größerer Widerstand, der die Bewegung hemmt und somit zu einer höheren Viskosität führt. Klassische Modelle, die die Viskosität verschiedener Systeme beschreiben, konnten auf das in dieser Arbeit verwendete System nicht angewendet werden, da sie auf starken Vereinfachungen beruhen, die die wirklichen Zustände in der Suspension nicht wiedergeben. Für die Suspensionen, bei denen neben OX50 auch A380 zugegeben wurde, wurde

ein ähnlicher Effekt festgestellt, wenn dieser auch mit zunehmenden Gehalt an A380 geringer wurde. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass die durch Ultraschall eingebrachte Leistung unabhängig von der Pulvermischung konstant gehalten wurde, um Vergleiche untereinander zu erlauben. Das ist der Grund, warum für die Mischung mit 75 Gew.-% A380 die Verläufe der Viskosität nahezu identisch sind. Unabhängig von der eingebrachten Ultraschalleistung wird aber auch deutlich, dass die Suspensionen mit zunehmendem Gehalt an feinerem Pulver stark scherverflüssigend werden.

Der positive Einfluss der Dispergierung wurde nicht nur anhand der Viskosität gezeigt, sondern durch Messungen der Partikelgröße bestätigt. Da bei dem angewandten Messverfahren ein Abgleich zwischen Messergebnis und zugrunde liegender Theorie durchgeführt wurde, wurde nachgewiesen, dass eine Lognormalverteilung wahrscheinlicher ist als eine bimodale Verteilung. Dies war zu erwarten, da OX50 schon in Pulverform eine zu breite Partikelgrößenverteilung aufweist. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass die Abweichung zwischen Theorie und Messung bzw. Fit minimal ist, so dass eine realistische Verteilung berechnet wird. Am Beispiel OX50 wurde gezeigt, dass sich die Viskosität um Faktor 4 unterscheidet, die mittlere Größe der Partikel aber lediglich um 3 nm. Am Beispiel der A380 Suspension wird zudem verdeutlicht, dass die Dispergierung mittels Ultraschall zwar zu einer Verkleinerung der mittleren Partikelgröße beiträgt, gleichzeitig aber zu einer Verbreiterung der Kurve. Dadurch wird belegt dass die Zerschlagung größerer Agglomerate stattgefunden hat.

Die Stabilitätseigenschaften der unterschiedlichen Suspensionen wurden ebenso in Bezug auf die Dispergierung untersucht. Dazu wurde während einer Dauer von 3 h die Abnahme der ATR-Transmission gemessen. Auch hier zeigte sich, dass eine Zunahme des A380-Gehalts zu einer schnelleren Abnahme der Transmission führte. Dies liegt zum einen an der Zunahme der Stoßwahrscheinlichkeit zwischen zwei Partikeln, die dann eher koagulieren, und als Agglomerat bei der ATR-Messung nach Absinken auf den Kristall detektiert werden. Zum Anderen folgt aus der bei der Ultraschalldispergierung erzielten höheren ATR-Transmission, dass diese Suspension stabiler ist. Die Erklärung dafür ist analog zu der für die Viskosität.

### 5.3 Grünkörpereigenschaften

Durch die Ultraschalldispergierung der Suspension wurde eine Erhöhung der Gründichte erzielt. Diese lag bei OX50 etwa 5 %TD höher als bei Proben, die aus mechanisch dispergierten Proben hergestellt wurden. Daran zeigt sich auch die bessere Dispergierung, da bei der Anordnung der Partikel zu einem Grünkörper die kleineren Teilchen

bzw. Agglomerate die Lücken zwischen größeren Teilchen bzw. Agglomeraten füllen und so zu einer höheren Packungsdichte beitragen. Diese resultiert in einer verbesserten Gründichte. Gleichzeitig hat die Einbringung von Ultraschall auch den Vorteil, dass der maximal erreichbare Füllgrad aufgrund der Absenkung der Viskosität, respektive der besseren Dispergierung, erhöht werden kann. Dies waren bei OX50 Suspensionen 68 Gew.-%. Dass die Werte der Gründichte zu hohen Füllgraden hin abnehmen, liegt wiederum in der Tatsache begründet, dass die Ultraschalleistung zu Vergleichszwecken konstant gehalten wurde und nicht an das System angepasst wurde.

Weiterhin wurde eine Verkleinerung des mittleren Porendurchmessers gefunden, wenn die Ausgangssuspension mittels Ultraschall dispergiert wurde. Auch daran zeigt sich, dass diese Dispergierart eine effektivere Zerschlagung der Agglomerate bedeutet, so dass kleinere Lücken im Abscheidkörper besetzt werden und so eine Erhöhung der Packungsdichte hervorrufen. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Porengröße mit zunehmendem Füllgrad abnimmt. Der Grund dafür ist, dass ein höherer Füllgrad mehr Teilchen in der Suspension bedeutet, die bei der Bewegung einen entsprechenden Druck auf den Formkörper ausüben. Dies führt zu einer weiteren Verdichtung und somit zu einer Verringerung der Porengröße führt.

Bei den Grünlingen, welche aus Pulvermischungen gefertigt wurden, ist der Einfluss auf die Gründichte geringer ausgeprägt. Dies liegt daran, dass die zusätzliche Ultraschalldispergierung hier nur bis zu einem Füllgrad von 50 Gew.-% einen Einfluss hat und danach die Gründichten nahezu identisch sind. Begründet wird dies abermals mit der eingebrachten Ultraschalleistung, die zu einer besseren Zerschlagung der Agglomerate nicht mehr ausreicht und daher keine signifikant verbesserten Ergebnisse liefert. Die Ergebnisse der Porengrößenverteilung bestätigen diese These, da auch hier ab 50 Gew.-% Füllgrad keine Verringerung mehr stattfindet und die Differenz zwischen mechanisch und ultraschallbehandelten Suspensionen immer kleiner wird.

Die Bestimmung der mechanischen elastischen Konstanten an den Abscheidkörpern wurde exemplarisch an Pulvermischungen mit einem Maximalgehalt von 20 Gew.-% A380 bestimmt, wobei die untersuchten Füllgrade 40 Gew.-% und 50 Gew.-% betragen. Eine Steigerung des A380-Gehalts war nicht möglich, da die Grenzen der konventionellen Trocknung bereits erreicht waren und die Herstellung eines rissfreien Grünlings einer Trocknung im Autoklaven bedurft hätte. Da die Dichte des Materials einen Einfluss auf die Berechnung des E-Moduls und des Schubmoduls hat, wurden diese zuerst bestimmt. Dabei zeigt sich eine leichte Steigerung bei der Verwendung einer 40 Gew.-%igen Suspension mit steigendem A380-Gehalt. Dieser Wert von 43 %TD belegt, dass der Einfluss der Zugabe von feinerem Pulver bis zu dem untersuchten Gehalt keinen signifikanten Einfluss auf die Packungsdichte hat. Im Gegensatz dazu existiert bei der Steigerung des Feststoffgehaltes in der Suspension auf 50 Gew.-%

ein Maximum bei 15 Gew.-% A380. Insgesamt liegt die Gründichte mit einem Maximum von 55 %TD bei diesem Füllgrad höher.

Da die Dichte in die Berechnung der elastischen Konstanten linear eingeht, geht eine Verbesserung der Festigkeit mit einer Erhöhung der Dichte einher. Außerdem wurde gezeigt, dass EPD-Grünlinge einen höheren Elastizitätsmodul aufweisen als vergleichbare gegossene Proben. Dies ist in erster Näherung auf die höhere Gründichte zurückzuführen.

Nachteilig bei dieser Methode ist jedoch, dass die Ultraschalllaufzeitmessung einen Mittelwert liefert, so dass der Vorteil der EPD, die homogene Verteilung von Dichte und Porosität, in dieser Untersuchung nicht zum Tragen kommt. Da die mit diesem Verfahren ermittelten Werte jedoch lediglich für eine Stabilitätsabschätzung herangezogen werden, ist diese Vorgehensweise angemessen. Bei der Messung der Schallschwächung zeigte sich eine Zunahme mit steigendem Füllgrad. Bei den gegossenen Proben war dieser Wert konstant, was auf die über die Probe gemittelten Eigenschaften zurückzuführen ist. Diese liegt nicht homogen vor, so dass der erhöhte Feinanteil nicht zum Tragen kommt. Im Gegensatz dazu führt bei der EPD die Erhöhung des Feinanteils bei den untersuchten Werten zu einer Erhöhung der Schallschwächung. Die erklärt sich durch die zunehmende Anzahl an Poren, die, wie gezeigt wurde, kleiner werden. Aus diesem Grund stehen wesentlich mehr Streuzentren zur Verfügung, die damit eine Schwächung während des Durchlaufs verursachen.

## 5.4 Sintereigenschaften

Bei der Sinterung im Zonensinterofen zeigte sich der Einfluss der Dispergierart ebenso wie in den zuvor untersuchten Prozessschritten der EPD. Insgesamt kam es zu einer schnelleren Verdichtung, wenn die zugrunde liegende Suspension mittels Ultraschall behandelt wurde. Analog zur Viskosität bzw. der Porengrößenverteilung im Abscheidkörper war der Unterschied bei einem hohen A380-Gehalt nicht mehr signifikant, weil die eingebrachte Energie durch Ultraschall keine Verbesserung der Dispergierung brachte. Da die Sinteraktivität mit sinkender Partikelgröße zunimmt, ist dies ein Anhaltspunkt dafür, dass der Grünling aus kleineren bzw. besser dispergierten Partikeln aufgebaut sein muss. Nichtsdestotrotz können die Vorteile auf Grund der Herstellungsart nicht entkoppelt und absolut betrachtet werden, da sich unterschiedliche Ausgangsdichten vor der Sinterung ergaben. Somit dürfen bei der Betrachtung des Einflusses der Dispergierung nur Proben verglichen werden, die aus Suspensionen mit gleichem Füllgrad und gleichen Abschiedeparametern hergestellt wurden.

## 5.5 Vergleich Membran-EPD und direkte Abscheidung: Simulation

Die qualitative Simulation der Feldverteilung zum Vergleich der Membran-EPD mit der Direktabscheidung in eine Elektrode zeigte, dass bereits ab einem sehr kleinen Aspektverhältnis die Struktur im Inneren der Elektrode feldfrei ist und daher Grenzen bei der Herstellung von Mikrostrukturen vorliegen. Da es sich allerdings nicht um eine quantitative Berechnung handelt, ist es demnach möglich, ein solch hohes Aspektverhältnis zu erzielen, da bei dieser Berechnung nur das E-Feld betrachtet wurde. Theoretisch kann es sein, dass je nach Feinheit der Struktur Kapillarkräfte auftreten, die zu einer Ablagerung von Teilchen im Inneren führen. Diese 'Abscheidung' wäre dann zwar nicht mehr elektrophoretisch, aber immer noch vorhanden. Nachteilig dabei wäre jedoch, dass damit die vorteilhaften Eigenschaften der EPD nicht in den Grünlingen zu finden wären. Noch dazu treten an den Rändern, die in dem Rechenbeispiel rechtwinklig waren, aufgrund des Winkels stärkere Felder aus, so dass lokal mit einer höheren Abscheiderate zu rechnen ist, die die Struktur nicht auffüllt, sondern lediglich verstopft, so dass auch gegebenenfalls durch den Druck der nachfolgenden Partikel keine Füllung der Form erfolgen kann.

Im Gegensatz dazu kommt es bei der Membran-EPD in einer gleichgroßen Struktur nie zu Feldfreiheit, sondern das E-Feld im Inneren geht gegen einen Grenzwert, der im vorliegenden Beispiel 6 V/cm betrug. Da jedoch wiederum Vakuum als umgebendes Medium angenommen wurde, ist diese Simulation lediglich qualitativ zu verstehen. Nichtsdestotrotz ist das austretende Feld an den Rändern wesentlich kleiner, so dass eine Verstopfung der Modellstruktur unwahrscheinlich ist.

## 5.6 Herstellung von Mikrostrukturen mittels Membran-EPD

Die Herstellung von Mikrostrukturen erfordert eine gießfähige Polymermasse, welche sich bei der Verarbeitung zu einer porösen Struktur umwandeln lässt und dabei kleine Poren an der Oberfläche aufweist bzw. nach Möglichkeit größere Poren im Inneren, um einen möglichst guten und für die EPD vorteilhaften Flüssigkeitsaustausch zu ermöglichen. Dies wurde experimentell durch die Ausbildung von Kanälen im Inneren der PES-Membran erreicht. Normalerweise ist die Ausbildung solcher Kanäle bei der Herstellung von Membranen ein Hinweis auf das Vorhandensein von zu wenig Lösungsmittel. Dies geht daher auf Kosten der Homogenität. Im Falle der Membran-

EPD wird dieser vermeintliche Nachteil jedoch zum Vorteil, da durch Einlegen der Membran in Ausgleichsflüssigkeit die Kanäle mit höher leitender Flüssigkeit gefüllt werden und damit den Stromfluss bzw. die Abscheidung durch eine höhere Abscheiderate direkt beeinflussen.

### 5.6.1 Modellstruktur: 1-Euro Münzen

Bei der Abscheidung der Euro-Münzen in die PES-Membranen zeigte sich zuerst der Vorteil der Verwendung von Nanopulvern, da es mit  $\mu$ -skaligen Pulver nicht möglich ist, die Oberfläche genau abzubilden. Am Beispiel des 15  $\mu\text{m}$  großen SE 15 wurde nachgewiesen, dass diese Partikelgröße zwar die Grobstruktur Adlerfuß abbilden kann, jedoch die Oberflächendefekte nicht abzubilden vermag. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei den Nanopulvern, dass selbst kleinste Defekte, die an den Gelenken der Adlerzehen auftraten und eine Größen von 30  $\mu\text{m}$  hatten, mittels Pulvermischungen aus OX50/A380 abgebildet werden konnten. Dies lag zum einen an der Möglichkeit, mittels PES-Membranen die Oberfläche der Münze genau kopieren zu können und zum anderen an der Feinheit der Ausgangspulver, die weit unter der Defektgröße liegt. Bei der Sinterung der auf diese Art und Weise hergestellten Strukturen stellte sich außerdem heraus, dass ein Herunterskalieren der Strukturgrößen um bis zu 30 % möglich war. Dies war, wie bereits an anderer Stelle angesprochen, ein Vorteil des Verfahrens mit dieser Materialkombination. Darüberhinaus wurde auch bestätigt, dass bei der Sinterung ein homogener Schrumpf auftrat, der zu keinem Verzug des Sinterlings führte. Die Abweichungen bzw. abgerundeten Kanten der Kopien der Prägung sind zudem nicht verfahrensbedingt, sondern auf Abnutzung der Münzen und Korrosion zurückzuführen.

### 5.6.2 Laserstrukturierung der Gipsmembranen und Abscheidungen

Bei der Laserstrukturierung der Gipsmembranen zeigte sich, dass eine geeignet gewählte Kombination aus Eingangsleistung und Scangeschwindigkeit notwendig war, um optimale Strukturen in den Gips zu bringen. Vorteilhaft bzw. notwendige Voraussetzung war, dass das Material die Laserwellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  maximal absorbiert. Die wurde anhand von Reflexions- und Transmissionsmessungen gezeigt. Auch wenn die Detektierung der transmittierten bzw. reflektierten Strahlung nicht in alle Raumrichtungen erfolgte, kann anhand des hohen Wertes für die Reflexion bei 8,7  $\mu\text{m}$  gesagt werden, dass die inline-Messungen zuverlässig sind.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Strukturierung spielen drei Effekte eine große Rolle. Erstens die Fokussierung des Strahls, zweitens die eingebrachte Laserleistung

sowie drittens die Scangeschwindigkeit. Die Form der Struktur wird dabei in erster Näherung von der Laserleistung und der Geschwindigkeit bestimmt. Eine hohe Leistung bedeutet einen hohen Energieeintrag. Wird dies mit einer hohen Scangeschwindigkeit kombiniert, so werden die Strukturen nach unten hin abgerundet, wobei gleichzeitig die Wände keine Rauigkeit mehr aufweisen. Dies wird durch den Energieeintrag, der gerade so groß ist, dass Material verdampft wird, hervorgerufen. Allerdings ist keine weitere Energie mehr vorhanden, um die Membran lokal aufzuschmelzen, da der Strahl zwischenzeitlich weiterbewegt wurde. Bei langsamen Scangeschwindigkeiten in Kombination mit hohen Leistungen, wird in Dickenrichtung mehr Material abgetragen, wobei der Energieeintrag so groß ist, dass nicht nur Material verdampft, sondern auch noch aufgeschmolzen wird. Dies äußert sich in den erstarrten Schmelztröpfchen. Bei der Form, welche spitz zuläuft, macht sich die zunehmende Defokussierung des Strahls bemerkbar. Der Focus war dabei stets auf die Oberfläche eingestellt, so dass ein Eindringen in die Probe zwangsläufig zu einer Defokussierung führt, die mit dem vorhandenen Lasersystem nicht ausgeglichen werden kann. Dadurch wird mit zunehmender Tiefe weniger Energie pro Flächeneinheit eingebracht, so dass weniger Material verdampft wird. Dies führt letztlich zu der besagten, zunehmend spitzen Form. Bei Geschwindigkeiten zusammen mit Leistungen, welche zwischen den beiden gerade erläuterten Fällen liegen, bilden sich entsprechende Zwischenstufen aus.

Die gerade diskutierten Ergebnisse waren zum besseren Verständnis des Verfahrens zur Strukturierung des Gipses notwendig. Abgeschieden wurde in Membranen, welche mit einer Leistung von 30 % der Maximalleistung bearbeitet wurden, wobei die Geschwindigkeit variiert wurde. Dabei wurde bestätigt, dass die niedrigere Geschwindigkeit abermals in einem lokalen Aufschmelzen resultierte. Dies konnte bereits mit bloßem Auge erkannt werden. Eine nähere Betrachtung der Struktur, die aus konzentrischen Kreisen besteht, hat den Einfluss der Scangeschwindigkeit verdeutlicht. Im Lichtmikroskop zeigte sich das Verschmelzen zweier Kreise - hervorgerufen durch einen zu hohen Energieeintrag. Bei einer günstigen Wahl der Parameter konnten unabhängige Strukturen gefertigt werden. Auch wird an den Bildern des Lichtmikroskops deutlich, dass trotz Laserbehandlung immer noch Porosität vorliegt, so dass die Poren durch die erstarrte schmelzflüssige Phase nicht verstopfen.

Die Strukturgenauigkeit der Abscheidungen ist ähnlich hoch wie bei der Verwendung von PES-Membranen. Lediglich die hohe Porosität im Inneren des Gipses limitiert deren Größe. Nachteilig bei der Verwendung dieses Systems ist hingegen die Tatsache, dass Ionen aus dem Gips in den Grünkörper wandern und dort mittels EDX nachgewiesen werden können. Insbesondere Kalzium und Schwefel sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Da Kalzium zur Kristallisation bei der Sinterung führt, wurden die Sintereigenschaften dieser Abscheidungen nicht untersucht.

## 5.7 Stabilitätsabschätzung des Photonischen Kristalls

Die Abschätzung der Stabilität der photonischen Modellstruktur hat gezeigt, ab welchem Aspektverhältnis ein Stab (Grünkörper) unter Eigenlast instabil wird, also ausknickt. Betrachtet wurde dabei der erste Knickmode, da dieser für die gegebene Anwendung relevant ist. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Ergebnisse der numerischen Berechnung und der analytischen Rechnung übereinstimmen. Exemplarisch wurde zudem eine Modellstruktur berechnet, die aufgrund geometrischer Gegebenheiten vereinfacht werden konnte. Je nach Wahl der Randbedingungen zeigte sich, dass die notwendige Stabilität für kleinere Stabradien eher gegeben ist als für große Radien. Diese Ergebnisse, unter den gewählten Randbedingungen, dienen jedoch nur als Abschätzung, um einen Überblick über die Möglichkeiten der Pulvertechnologie zu erhalten. In der Realität werden andere Faktoren wie die Mikrostruktur oder kleinste Blaseneinschlüsse über die tatsächlichen Grenzen der Stabilität entscheiden und gegebenenfalls die Festigkeit bzw. den E-Modul verringern. Generell bietet die FEM ein ebenso großes Potenzial bei der Strukturanalyse wie die pulvertechnologische Route bei der Herstellung feiner Strukturen.

## 5.8 Rapid-Prototyping mittels EPD

Die Abwandlung der EPD zum Rapid-Prototyping Verfahren war eine Mischung aus Simulation und Experiment. Dazu wurde vor der Planung der Experimente die Feldverteilung verschiedener Elektrodengeometrien mittels FEM berechnet. Aus diesem Grund werden zuerst die Resultate der Simulationen erläutert, bevor die experimentellen Ergebnisse diskutiert werden.

### 5.8.1 Simulationsergebnisse

#### 5.8.1.1 Abgeschirmte Elektroden

Vorteilhaft zur lokalen Aufbringung des elektrischen Feldes war eine Elektrodenanordnung, bei der sich zwei abgeschirmte Elektroden genau gegenüber stehen. Dies wurde aus den getätigten Simulationen ersichtlich. Simuliert wurde dabei die Potenzialverteilung, deren Ableitung (= Steigung) dem elektrischen Feld entspricht. Jeder Farbumschlag bedeutete dabei einen Gradienten, so dass an Stellen ohne Farbwechsel kein elektrisches Feld wirken kann. Bei der abgeschirmten Elektrode schließt der innere Kern bündig mit der Abschirmung ab. Da an diese als Randbedingung ein Potenzial von 0 V angelegt wurde, bildete sich in der Simulation ein Feld zwischen Ab-

schirmung und innerem Kern aus, welches Auswirkungen auf den Bereich zwischen den beiden Elektroden hatte. Dies führte zur Ausbildung eines Gradienten außerhalb der Elektrodenanordnung, der zwar klein, jedoch vorhanden war. Im Gegensatz dazu kann durch ein Einziehen der Elektrode dieser Teil des Feldes 'abgeschnitten' werden, so dass sich die Ausbildung des Feldes auf den Bereich zwischen den Elektroden beschränkt. Trotz des sehr verständlichen Ergebnisses und der Vereinfachung der Entwicklung der Elektrode für Rapid-Prototyping mittels EPD muss bedacht werden, dass es sich bei diesen Berechnungen um Potenzialverteilungen im Vakuum handelt. In der Suspension selbst herrschen jedoch noch Wechselwirkungen der Partikel untereinander, sowie Strömungen im Bereich der Membran. Deren Einfluss wurde bei den gerade genannten Berechnungen vernachlässigt. Sie sind daher als qualitativ zu betrachten. Auf Grund der in dieser Arbeit hergestellten Strukturgrößen spielen die Wechselwirkungen, die durch die Elektrosmose hervorgerufen werden, eine untergeordnete Rolle. Diese müssen bei einer Skalierung des Verfahrens in den unteren  $\mu\text{m}$  Bereich betrachtet werden, um die Strukturentwicklung präziser vorhersagen zu können.

#### 5.8.1.2 Elektrodenarray

Bei der Simulation der Wechselwirkungen des Array hat sich gezeigt, dass das Maximum wie erwartet zwischen den Elektroden gefunden wurde. Je nach Wahl des Abstandes der beiden ergibt sich ein Feld, welches ein Zehntel des Hauptfeldes groß ist. Daran wird deutlich, dass eine Abscheidung auch zwischen beiden stattfinden kann. Da es sich jedoch um qualitative Untersuchungen handelt, ist zu erwarten, dass bei kleinen Spannungen die Abscheidung zwischen zwei Elektroden vernachlässigbar klein ist. Bei größeren Spannungen wird der Einfluss des Feldes, auch wenn er in der Beispielrechnung nur ein Zehntel des Hauptfeldes ausmacht, proportional größer, da dann auch Wechselwirkungen der Partikel in der Suspension und Änderungen des Widerstands aufgrund des Wachstums der Abscheidung hinzukommen.

Die Berechnung der Feldverteilung für ein Elektrodenpaar, bei dem an die Abschirmung ein umgekehrtes Potenzial angelegt wird, diente der Betrachtung der Möglichkeit der Verfeinerung. Es zeigte sich dabei, dass der Nulldurchgang des Feldes zwischen Elektroden und Abschirmung liegt. Daraus ergibt sich eine theoretische Verkleinerung des lokalen Feldes auf  $\frac{1}{2}r_A$ , wobei  $r_A$  der Radius der Abschirmung ist. Kritisch betrachtet werden muss jedoch die Tatsache, dass bei gleicher angelegter Spannung eine Abscheidung auf der Abschirmung stattfindet, die ab einer bestimmten Zeit zu einer kompletten Belegung der Elektrode führt und damit eine weitere Abscheidung hemmt. Ziel der Experimente war daher, diesen Fall zu vermeiden.

## 5.8.2 Experimentelle Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Elektrodenanordnung wurden zuerst punktförmige Abscheidungen charakterisiert. Dies sollte der Verifikation der Ergebnisse der Simulationen dienen. Es zeigte sich dabei, dass das Feld mit höherer Spannung bzw. längerer Abscheidungszeit eher ein Breiten- als ein Dickenwachstum fördert. Dies ist zurückzuführen auf den zunehmenden Widerstand des Abscheidkörpers, der ein weiteres Dickenwachstum hemmt und als weitere Abscheidungsmöglichkeit lediglich das Breitenwachstum zulässt. Somit führt dies jedoch zu einer Abnahme des Aspektverhältnisses.

Die besten Ergebnisse wurden mit der Feinelektrode erzielt, die jedoch nur bis zu einer Spannung von 150 V verwendet werden konnte, da bei höheren Spannungen Funkenüberschläge aufgetreten sind. Außerdem zeigte sich, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen Verkleinerung der Elektrode und Verkleinerung des Durchmessers der Abscheidung gab. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Abschirmung einen Einfluss auf die Größe der Abscheidung hat und diese positiv beeinflusst.

Bei den punktförmigen Abscheidungen, welche mit dem Array hergestellt wurden, zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei der Herstellung mit einer Elektrode. Als vorteilhaft erwies sich die Parallelisierung, da vier Proben auf einmal abgeschieden werden konnten. Analog zu Abscheidungen mit nur einer Elektrode fand bei einer Zunahme der Spannung ein Breitenwachstum statt, welches das Aspektverhältnis herabsetzte. Analog zur vorangehenden Begründung fand auch hier eine Auffächerung des Feldes statt, so dass die Durchmesserzunahme gefördert wurde. Bei gleichbleibenden Abständen der Elektroden zeigte sich ein Maximum im Aspektverhältnis für Abscheidungszeiten von 5 min. Der Maximalwert bei 200 V scheint das beste Ergebnis geliefert zu haben. Werden die absolute Breite und Höhe betrachtet, so zeigt sich, dass diese Strukturen im mm-Bereich anzusiedeln sind. Daher sind die Aspektverhältnisse immer in Verbindung zu den absolut erreichten Größen zu betrachten. Insgesamt wurden jedoch die Ergebnisse der punktförmigen Abscheidungen mit der Elektrode, mit der auch die CAM-Versuche durchgeführt wurden, bestätigt.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass ein gewisser Mindestabstand zwischen Elektrode und Abscheidung eingehalten werden musste, um eine Blasenableitung zu ermöglichen. Dies ist notwendig, damit diese beim Aufsteigen nicht in den Grünkörper inkorporiert werden und so die Oberflächengüte herabsetzen. Zusätzlich wurde bei dem Arrayansatz untersucht, ob das Anlegen eines Gegenpotenzials an die Abschirmung eine Verkleinerung des Durchmesser mit sich bringt. Dies wurde in Simulationen qualitativ gezeigt, jedoch in Experimenten nicht in dem erwarteten Maße verifiziert. Lediglich bei einem Spannungsverhältnis von Gegenpotenzial zu Abscheidenspannung von 1:4 zeigt sich diese lokale Beschränkung des Feldes durch einen nach oben hin

spitz zulaufenden Formkörper. Diese Abweichung von der theoretischen Vorhersage ist auf die qualitative Simulation zurückzuführen, die nicht die Widerstandsänderung der wachsenden Abscheidung berücksichtigt und die Entwicklung des Feldes während der Abscheidung aus diesem Grund nur bedingt vorhersagen kann.

### 5.8.2.1 CAM-Ansatz

Beim CAM-Ansatz zeigte sich, dass die Ergebnisse der punktförmigen Abscheidungen verifiziert werden konnten. Die Kopplung der Elektroden mit der translatorischen Bewegung führte zu homogenen, linienförmigen Abscheidungen, die ein gleichmäßiges Höhenprofil aufwiesen. Abhängig vom Abstand zwischen suspensionsseitiger Elektrode und Membran streute das Feld breiter, so dass die Grünlinge ein größeres Breiten- als Höhenwachstum erfuhren. Dies lag sowohl an der Feldschwächung durch den vergrößerten Abstand bei gleichbleibender Spannung als auch an der Schwächung des Feldes durch die sich aufbauende Abscheidung.

Ein weiterer Verfahrensparameter, der sich durch die Verwendung des Roboters ergab, waren die Einstellungen 'joint' und 'linear'. Es zeigte sich ein signifikanter Einfluss, der die Homogenität der Abscheidung herabsetzte. Dies resultiert aus dem sich permanent ändernden Abstand zwischen Membran und Elektrode, da der Weg für die Mechanik des Armes optimiert ist. Eine Herabsetzung der Toleranz im Modus 'linear' bei der gleichen Abscheidung äußert sich in einer Rückkehr zur Homogenität der Oberfläche auf die zuvor beschriebenen Werte.

Neben diesen einfachen Strukturen mit den simplen Bewegungswegen ergab sich bei der Herstellung einer kreisförmigen Abscheidung ebenfalls eine sehr gute Homogenität, so dass auch komplexere Modellstrukturen hergestellt werden können. Dies wurde durch die Einstellung des Roboterarmes sowie der Verwendung der optimalen Parameter, die sich aus vorangehenden Versuchen ergaben, begünstigt. Nachteilig bei dem gewählten Ansatz war jedoch die Zellgeometrie, bei der horizontal abgeschieden wurde. Aufgrund des schnellen Wachstums der Abscheidung und der Gewichtszunahme konnte kein vollständiger Kreis hergestellt werden, da die Abscheidung während des Prozesses von der Membran abglitt. Dies ist jedoch nicht auf das Verfahren als solches zurückzuführen, sondern lediglich auf den Aufbau der Standardzelle.

### 5.8.2.2 Arrayansatz

Im Gegensatz zu den Formkörper, die mittels Arrayansatz hergestellt wurden, waren bei denjenigen, die über den CAM-Prozess hergestellt wurden, die Auswirkungen der einzelnen Elektroden zu erkennen. Dies zeigte sich an dem Höhenprofil, welches im 3D-Scanner die Position der Elektroden, klar aufzeigt. Dies hat zwei Folgen: Zunächst

ist damit nachgewiesen, dass die Auflösung des Arrays noch nicht erreicht ist. Zum Anderen ergibt sich durch diese Anordnung die Möglichkeit, gezielt Arrays anzufertigen, die die Abscheidung lokaler Erhebungen realisieren. Dies ist beispielsweise in der Dentalindustrie von sehr großem Nutzen, da dadurch die Verblendungen mit einer höheren Passgenauigkeit aufgebracht werden können. Außerdem steigt die mechanische Belastbarkeit, da die Form der tragenden Keramik dem natürlichen Zahn stärker ähnelt.

Bei der Untersuchung der Parameter ergab sich, dass eine höhere Abscheidespannung analog der punktförmigen Abscheidung zu einer Verbreiterung der Struktur führte. Im Fall der L-Abscheidung war außerdem zu erkennen, dass durch diese Ausbuchtungen die rechten Winkel nicht mehr an allen Stellen vorhanden waren. Gleichzeitig zeigte sich das Problem der Blasenableitung auch bei diesem Ansatz wieder. Insbesondere in den horizontalen Teilen der Struktur setzten sich diese ab und hinterließen merkliche Spuren, die durch eine Absenkung der Abscheidespannung reduziert werden konnten. Dies lag an der Tatsache, dass die einzige Möglichkeit der Verringerung der Blasenbildung die Reduzierung der Spannung war. Durch diese Reduzierung ergab sich außerdem die Möglichkeit, Strukturen mit einem Hohlraum (P-Abscheidung) so zu fertigen, dass im Inneren keine Blaseneinschlüsse vorlagen. Dies lag wiederum an der Absenkung der Spannung, die zu einer Verringerung der Blasenbildung führte. Gleichzeitig müssen die Abstände zwischen Membran und Elektrode herabgesetzt werden, um diese Feinheiten zu erzielen. Da die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse in Richtung Mikrostrukturierung gehen sollen, stellt dies dennoch keinen Nachteil dar.

Zum Nachweis der Wirkung der Abschirmung wurde zudem ein Array aus elf, entlang einer Linie aufgereihten, 200  $\mu\text{m}$  feinen Kupferdrähten gebaut. Damit wurde nachgewiesen, dass auch hier die Position der einzelnen Elektroden im Grünling ersichtlich ist, aber gleichzeitig eine starke Verbreiterung der Abscheidung auftritt. Dies erklärt sich durch die Tatsache, dass die Abscheidung auf Grund des Fehlens der Abschirmung stärker zu dem zuvor erwähnten Breitenwachstums neigt.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Herstellung von Mikrostrukturen mittels EPD nach dem Membranverfahren. Bei dem gewählten Modellsystem handelt es sich um reine  $\text{SiO}_2$ -Pulver der Firma Degussa, die unter den Markennamen Aerosil OX50 ( $d_{50} = 40 \text{ nm}$ ) und Aerosil A380 ( $d_{50} = 7 \text{ nm}$ ) bekannt sind. Suspensionen aus OX50 bzw. aus Mischungen beider Pulver wurden zuerst charakterisiert und bzgl. der Suspensions- und Grünkörpereigenschaften optimiert. Mithilfe dieser Erkenntnisse wurden dann Mikrostrukturen durch Abscheidung in eine Membran hergestellt. Ausserdem wurde die EPD im Rahmen dieser Arbeit zu einem Rapid Prototyping Verfahren weiterentwickelt, so dass individuelle Geometrien hergestellt werden konnten.

Bei der Dispergierung wurde ein starker Abfall der Viskosität festgestellt, wenn zu der mechanischen Dispergierung eine zusätzliche Ultraschallbehandlung durchgeführt wurde. Dies galt sowohl für Suspensionen aus reinem OX50 als auch für diejenigen, die aus Mischungen von OX50 und A380 angesetzt wurden. Lediglich bei hohen A380-Gehalten von 75 Gew.-% wurde der Unterschied zwischen beiden Dispergierarten gering. Dies Eigenschaften der Suspension pflanzten sich durch die ganze Prozesskette der EPD hindurch fort, da auch die Gründichten der OX50-Formkörper, die aus einer Ultraschall behandelten Suspension hergestellt wurden, signifikant höher waren. Gleichzeitig sank die mittlere Porengröße. Ein ähnliches Bild zeichnete sich für die Grünlinge ab, die aus Pulvermischungen abgeschieden wurden. Auch in diesem Fall waren die Gründichten höher und die Poren kleiner, wenn die Suspension zuvor mit Ultraschall behandelt wurde. Jedoch galt dies nur, so lange der Feinanteil nicht zu hoch war. Für hohe Gehalte an A380 zeigte sich auch bei den Grünkörpereigenschaften ein zu den Suspensionen analoges Verhalten, bei dem die Art der Dispergierung keine Rolle mehr spielte. Bei der Untersuchung der Sinterkinetik zeigte sich der positive Einfluss der zusätzlichen Suspensionsbehandlung ebenso wie zuvor erläutert. Diese Grünkörper verdichteten schneller. Allerdings musste dabei die höhere Ausgangsdichte berücksichtigt werden, so dass nur Proben verglichen werden konnten, die auf die gleiche Art und Weise hergestellt wurden, da es sich um ein nicht entkoppeltes System handelt.

Es wurden außerdem mithilfe von FEM-Simulation die Potenzial- bzw. Feldverteilung bei der Abscheidung in Membranen und in eine strukturierte Elektrode untersucht.

Trotz der Vereinfachung der Annahme von Vakuum wurde qualitativ nachgewiesen, dass bei einer Modellstruktur, einem in die Elektrode bzw. Membran eingelassenen Zylinder, bei der Direktabscheidung ab einem Aspektverhältnis von zwei Feldfreiheit im Inneren vorliegt. Dadurch sollte es zu keiner Abscheidung mehr kommen, da die Geschwindigkeit der Partikel näherungsweise linear proportional zum elektrischen Feld war. Im Gegensatz dazu kam es bei der Simulation der Abscheidung selbiger Struktur in eine Membran nie zu Feldfreiheit im Inneren, so dass dieses Verfahren bei der Herstellung von Geometrien mit hohem Aspektverhältnis vorzuziehen war. Darüber hinaus wird bei dieser Verfahrensführung die Erhöhung des Feldes an scharfen Kanten eingedämmt, so dass es nicht zu einem Verschluss des Zylinders während der Abscheidung kommen kann. Da Nanopulver zu hohem Sinterschrumpf neigen, wurden sie in dieser Arbeit verwendet, um Mikrostrukturen in Kunststoffmembranen abzuscheiden, so dass nach der Sinterung ein Herunterskalieren möglich ist. Dies hatte zum Ziel, bei einer möglichen Herstellung Photonischer Kristalle mittels Membran-EPD die Verfahrensgrenzen nach unten zu verschieben. Da ein Herunterskalieren bis 30 % möglich war, wurde dieser Nachweis erbracht. Modellstrukturen waren dabei die Prägungen der deutschen 1-Euro-Münze, da diese wohlbekannt waren. Als Membransystem wurde Polyethersulfon (PES) benutzt, das sich durch einen Gießprozess in Kombination mit einem anschließenden Lösemittelaustausch zu einer porösen Membran mit eingebrachter Mikrostruktur verarbeiten ließ.

Da die Formgebung mittels PES ein relativ komplexes Verfahren ist, wurde außerdem untersucht, inwieweit die Strukturierung einer Membran mittels Laserablation ( $\text{CO}_2$ -Laser) eine Alternative darstellt. Aus diesem Grund wurde an Gipsmembranen untersucht, wie der Laser mit diesen wechselwirkt, um eine optimale Parameterkombination zur Einbringung einer Struktur zu erreichen. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass bei der lokalen Einbringung von Energie diese nicht so groß ist, als dass die Poren des Gipses verschlossen würden und damit die Verwendung bei der EPD zunichte machten. Die aus OX50 in eine auf diese Art und Weise hergestellte Membran abgeschiedenen Geometrien waren ähnlich strukturtreu wie die, die in eine PES Membran abgeschieden wurden. Nachteilig waren jedoch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus dem Gips, die bei der Sinterung zur Kristallisation geführt haben. Aus diesem Grund wurde die Sinterung für diesen Fall nicht näher untersucht.

Zur Überprüfung der Eignung der EPD als Methode zur Herstellung Photonischer Kristalle wurde die mechanische Festigkeit untersucht. Dies geschah an Grünlingen mittels Ultraschalllaufzeitmessungen. Mithilfe der so gewonnenen mechanischen Kennwerte wurden FEM-Simulationen einer Prototypstruktur bzgl. ihrer Stabilität gegen Ausknicken untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Strukturen aufgrund ihrer Eigenschaften stabil genug sind, um hohe Aspektverhältnisse zu ermöglichen, so dass seitens der

Theorie eine Herstellung Photonischer Kristalle auf diesem Weg möglich ist.

Bei der Weiterentwicklung der EPD zum Rapid-Prototyping Verfahren unterstützten FEM-Simulationen der elektrischen Feldverteilung die Entwicklung einer Elektrodenanordnung, mit der ein Feld lokal beschränkt aufgebracht werden konnte. Dieser Ergebnisse führten zur Verwendung eines Koaxialkabels, welches durch die Abschirmung und den inneren Kern, an den die Abscheidespannung angelegt wurde, gekennzeichnet ist. Dazu wurden zuerst punktförmige Abscheidungen hergestellt, die mittels 3D-Oberflächenscans charakterisiert wurden. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Spannung und des Abstandes der beiden gegenüberliegenden Elektroden maßgeblichen Einfluss auf die Geometrie hat. Bei der Herstellung von Prototypstrukturen wurde die entwickelte Elektrodenanordnung mit einer CAM-Einheit ('Roboterarm') gekoppelt, so dass durch die translatorische Bewegung beliebige Strukturen auf der Membran abgeschieden wurden. Als Prototypstrukturen dienten dabei rechte Winkel und Kreise. Es zeigte sich, dass die Bewegungsart des Roboterarms einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Abscheidung hat. Nichtsdestotrotz wurden die positiven Ergebnisse der punktförmigen Abscheidung bestätigt, da sich auch bei der CAM-unterstützten EPD ein homogenes Höhenprofil im 3D-Scanner bestätigte.

Als Alternative zum CAM-Ansatz wurde außerdem der Array-Ansatz entwickelt. Dabei wird statt mit einer Elektrode, die durch eine CAM-Einheit bewegt wird, ein Array aus 4x4 einzeln schaltbaren Elektroden gefertigt. Daran wurden zuerst die Ergebnisse der punktförmigen Abscheidungen aus dem CAM-Ansatz bestätigt, bevor Formkörper gefertigt wurden. Diese wurden wiederum mit dem 3D-Scanner abgerastert, um ein Höhenprofil zu erhalten. Dabei zeigte sich, dass sich, je nach Parameterkombination die einzelnen Punkte in dem Array abbilden ließen, so dass eine weitere Verkleinerung des Arrays möglich war. Gleichzeitig wurden auch Probleme wie beispielsweise die Blasenbildung aufgezeigt, die zu Defekten in dem Grünling führten. Diese konnten jedoch durch eine weitere Optimierung gelöst werden. Unterstützt wurde die Entwicklung des Array-Ansatzes durch FEM-Simulationen des E-Feldes, wobei hier Wert darauf gelegt wurde, eine qualitative Aussage über die Wechselwirkung der Elektroden machen zu können. Wie bereits zuvor bestätigte sich auch hier der Nutzen dieser Simulationen bei der Verfahrensentwicklung.

# 7 Literaturverzeichnis

- [1] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004
- [2] BESRA, L. ; LIU, M.: A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). In: *Prog. Mater. Science* 20 (2007), S. 1–61
- [3] LEWIS, J. A.: Colloidal Processing of Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 10, S. 2341–2359
- [4] HELMHOLTZ, H.: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Ann. Phys. Chem.* 7 (1879), S. 337–382
- [5] CHAPMAN, D. L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. In: *Philos. Mag.* 25 (1913), S. 475–481
- [6] DERJAGUIN, B.: On the Repulsive Forces between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobic Sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215
- [7] VERWEY, E. J. W. ; OVERBEEK, J. Th. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles having an Electric Double Layer*. Amsterdam-New York : Elsevier Publishing Company, 1948
- [8] MULVANEY, P.: Zeta potential and colloid reaction kinetics. In: FENDLER, J. H. (Hrsg.): *Nanoparticles and nanostructured films - preparation, characterization and applications*. First. Weinheim, 1998, S. 275–306
- [9] ADAMCZYK, Z. ; WERONSKI, P.: Application of the DLVO theory for particle deposition problems. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 83 (1999), S. 137–226
- [10] HUNTER, R. J.: *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*. London, San Diego, New York, Berkeley, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto : Academic Press, 1981
- [11] HAIR, M. L. ; LANDHEER, D.: Particle charge in nonaqueous dispersions. In: *ACS Symp. Ser.* 199 (1982), S. 313–325
- [12] KOELMANS, H.: Suspensions in non-aqueous media. In: *Philips Res. Reports* 10 (1955), S. 161–193
- [13] KOELMANS, H. ; OVERBEEK, J. T. G.: Stability and electrophoretic deposition of suspension in non-aqueous media. In: *Discuss. Faraday Soc.* 18 (1954), S. 52–63

- [14] HAMAKER, H. C. ; VERWEY, E. J. W.: The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 180–185
- [15] LIU, S. ; HA, Z.: Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures. In: *Powder Technol.* 126 (2002), S. 283–296
- [16] VELAMAKANNI, B. V. ; LANGE, F. F.: Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991), Nr. 1, S. 166–172
- [17] MCGEARY, R. K.: Mechanical Packing of Spherical Particles. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961), Nr. 10, S. 513–522
- [18] REINSHAGEN, J. ; OBERACKER, R. ; HOFFMANN, M. J.: Auswirkung bimodaler Teilchengrößenverteilungen auf Struktur und Eigenschaften von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen und Druckgußkörpern. In: KRIEGESMANN, J. (Hrsg.): *Technische Keramische Werkstoffe*. Köln : DKG, 2001
- [19] GAUTHIER, F. G. R. ; DANFORTH, S. C.: Packing of bimodal mixtures of colloidal silica. In: *J. Mater. Sci.* 26 (1991), S. 6035–6043
- [20] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Near-Shape Manufacturing of Complex Silica Glasses by Electrophoretic Deposition of Mixtures of Nanosized and Coarser Particles. In: LARA-CURZIO, E. (Hrsg.) ; READY, M. J. (Hrsg.): *Ceramic Engineering and Science Proceedings, 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites: B Bd.* 25 (4). Cocoa Beach, Florida : The American Ceramic Society, 2004, S. 585–590
- [21] CHRONBERG, M. S. ; HÄNDLE, F.: Processes and equipment for the production of materials by electrophoresis ELEPHANT. In: *Interceram* 27 (1978), Nr. 1, S. 33–34
- [22] CLASEN, R.: *Herstellung sehr reiner Kieselgläser durch Sintern submikroskopischer Glasteilchen*, Fakultät Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften an der RWTH Aachen, Habilitationsschrift, 1989
- [23] CLASEN, R.: Forming of compacts of submicron silica particles by electrophoretic deposition. In: HAUSNER, H. (Hrsg.) ; MESSING, G. L. (Hrsg.) ; HIRANO, S. (Hrsg.): *2nd Int. Conf. on Powder Processing Science*. Berchtesgaden, 12.-14. 10. 1988 : Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1988, S. 633–640
- [24] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Manufacturing of advanced ceramic components via electrophoretic deposition. In: *Key Engineering Materials* 206-213 (2002), S. 397–400
- [25] TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses - applications. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), S. 803–811

- [26] TABELLION, J. ; CLASEN, R. ; SCHWERTFEGER, F.: *Elektrophoretisch nachverdichtete SiO<sub>2</sub>-Formkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwertung*. Patent: DE 10044163A1
- [27] OETZEL, C.: *Herstellung vollkeramischer Zahnkronen aus Zirkonoxid und Zirkonoxid-Aluminiumoxid mit Hilfe der elektrophoretischen Abscheidung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2005
- [28] BERGER, U.: Elektrophoretische Klarlackierung - Anwendungsmöglichkeiten für die dekorative Galvanotechnik. In: *mo* 52 (1998), Nr. 9, S. 682–684
- [29] LU, X. ; ZHU, R. ; HE, Y.: Electrophoretic deposition of MCrAlY overlay-type coatings. In: *Oxid. Met.* 43 (1995), Nr. 3/4, S. 353–362
- [30] NARISAWA, T. ; ARATO, T. ; KOGANEZAWA, N. ; SHIBATA, M. ; NONAKA, Y.: Formation of alumina insulation films for a CRT heater by constant current electrophoretic deposition method. In: *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995), Nr. 1, S. 53–57
- [31] PUT, S. ; VLEUGELS, J. ; ANNÉ, G. ; BIEST, O. van d.: Processing of hardmetal coatings on steel substrates. In: BOCCACCINI, A. R. (Hrsg.) ; BIEST, O. van d. (Hrsg.) ; TALBOT, J. B. (Hrsg.): *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications* Bd. 2002-21. Pennigton, N. J. (USA) : The Electrochemical Society, Inc., 2002, S. 183–190
- [32] HASEGAWA, K. ; TAYTSUMISAGO, M. ; MIHNAMI, T.: Preparation of Thick Silica Films by the Electrophoretic Sol-Gel Deposition Using a Cationic Polymer Surfactant. In: *Jp. Ceram. Soc.* 105 (1997), S. 621–624
- [33] KISHIDA, K. ; TATSUMISAGO, M. ; MINAMI, T.: Preparation of Thick Silica Films by Combined-Sol-Gel and Electrophoretic Deposition Methods. In: *J. Ceram. Sci. Jpn.* 102 (1994), Nr. 4, S. 334–338
- [34] NISHIMORI, H. ; HASEGAWA, K. ; TATSUMISAGO, M. ; MINAMI, T.: Preparation of Thick Silica Films in the Presence of Poly (Acrylic Acid) by Using Electrophoretic Sol-Gel Deposition. In: *J. Sol-Gel & Technol.* 7 (1996), S. 211–216
- [35] BOCCACCINI, A. R. ; CHO, J. ; ROETHER, J. A. ; THOMAS, B. J. C. ; MINARY, E. J. ; SHAFFER, M. S. P.: Electrophoretic Deposition of carbon nanotubes. In: *Carbon* 44 (2006), S. 3149–3160
- [36] ANNE, G. ; VANMEENSEL, K. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van D.: Electrophoretic Deposition as a Novel Near Net Shaping Technique for Functionally graded Biomaterials. In: *Mat. Sci. Forum* 492-493 (2005), S. 213–218
- [37] BIEST, O. v. d. ; GASIK, M. ; VLEUGELS, J.: *Functionally Graded materials VIII*. Uetikon-Zürich : Trans Tech Publikations, 2004
- [38] VANMEENSEL, K. ; ANNE, G. ; JIANG, D. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van D.: Processing of a graded ceramic cutting tool in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Ti(C,N) sytem by electrophoretic deposition. In: *Mat. Sci. Forum* 492-493 (2005), S. 705–710

- [39] PUT, S. ; ANNÉ, G. ; VLEUGELS, J. ; BIEST, O. Van d.: Advanced symmetrically graded ceramic and ceramic-metal composites. In: *J. Mater. Sci* 39 (2004), S. 881–888
- [40] BOTH, H. v. ; HAUSSELT, J.: Ceramic microstructures by electrophoretic deposition of colloidal suspensions. In: BOCCACCINI, A. R. (Hrsg.) ; BIEST, O. van d. (Hrsg.) ; TALBOT, J. B. (Hrsg.): *Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications* Bd. 2002-21. Pennigton, N. J. (USA) : The Electrochemical Society, Inc., 2002, S. 78–85
- [41] CLASEN, R.: *Verfahren zur Herstellung von rotationssymmetrischen Glaskörpern*. Patent: DE 3537972 A1 1987
- [42] OETZEL, C. ; CLASEN, R.: Preparation of zirconia dental crowns via electrophoretic deposition. In: *J. Mater. Sci.* (2006)
- [43] OETZEL, C. ; TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Manufacturing of ceramic dental components by means of electrophoretic deposition. In: LARA-CURZIO, E. (Hrsg.) ; READY, M. J. (Hrsg.): *Ceramic Engineering and Science Proceedings, 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites: B* Bd. 25 (4). Cocoa Beach, Florida : The American Ceramic Society, 2004, S. 565–570
- [44] BRAUN, A. ; CLASEN, R. ; OETZEL, C. ; WOLFF, M.: Hochleistungskeramik aus Nanopulvermischungen für optische und dentale Anwendungen. In: *Fortschrittsberichte der DKG, Beiheft cfi/Ber. DKG* 20 (2006), Nr. 1, S. 131–136
- [45] WOLFF, M. ; CLASEN, R.: Fabrication of transparent polycrystalline zirconia ceramics. In: *cfi/Ber. DKG* 82 (2005), Nr. 9, S. E49
- [46] WOLFF, M. ; GUISE, A. ; FALK, G. ; CLASEN, R.: Sintering conditions of translucent zirconia ceramics made of nanosized powders. In: *3rd International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering*. PennState University, USA, 2003
- [47] WOLFF, M.: *Untersuchungen zur Herstellung von transparentem Zirkonoxid*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2005
- [48] BRAUN, A. ; FALK, G. ; CLASEN, R.: Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electrophoretic Deposition. In: *cfi/Ber. DKG* 82 (2005), Nr. 13, S. 162–165
- [49] BRAUN, A. ; WOLFF, M. ; CLASEN, R.: Translucent polycrystalline ceramic compacts from doped alumina - sintering behaviour and microstructure development. In: *Second Balkan Conference on Glass Science and Technology 2* (2005)
- [50] JUNG, D. ; TABELLION, J. ; CLASEN, R.: Influence of dopants on the suspension properties and reactive electrophoretic deposition. In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 81–86
- [51] JUNG, D.: *Reaktive elektrophoretische Abscheidung zur Herstellung von dotierten Kieselgläsern*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2003

- [52] ZEINER, J. ; CLASEN, R.: Fabrication of colored silica glasses by incorporation of nano-sized colloids via reactive electrophoretic deposition (REPD). In: *Key Eng. Mat.* 314 (2006), S. 115–120
- [53] CLASEN, R.: Preparation of glasses and glass coatings by sintering nanoscaled glass powders. In: *Fundamentals of Glass Science and Technology 1997*. Växjö, Sweden : Glass Research Institute, SE-350 33 Växjö, Sweden, 1997, S. 166–173
- [54] WAGSTAFF, F. E.: Crystallization and melting kinetics of cristobalite. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969), Nr. 12, S. 650–654
- [55] TEPPER, T. ; BERGER, S.: Correlation between microstructure, particle size, dielectric constant, and electrical resistivity of nano-size amorphous SiO<sub>2</sub> powder. In: *NanoStructured Materials* 11 (1999), Nr. 8, S. 1081–1089
- [56] DORN, R. ; BAUMGÄRTNER, A. ; GUTU-NELLE, A. ; REHM, W. ; SCHNEIDER, R. ; HAUPT, H.: Glass fibres from mechanically shaped preforms (MSP). In: *IOOC-ECOC'85*, 1985, S. 69–72
- [57] SCHERER, G. W. ; LUONG, J. C.: Glasses from colloids. In: *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984), S. 163–172
- [58] MACCHESNEY, J. B. ; O'CONNOR, B.: *Optical fiber fabrication and resulting product*. Patent: US 4217027 1978
- [59] CLASEN, R.: *Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern*. Patent: DE 197585B1 1986
- [60] CLASEN, R.: Preparation of high-purity silica glasses by sintering of colloidal particles. In: *Glastechn. Ber.* 60 (1987), Nr. 4, S. 125–132
- [61] RABINOVICH, E. M.: Review: Preparation of glass by sintering. In: *J. Mater. Sci.* 20 (1985), S. 4259–4297
- [62] CLASEN, R.: Preparation and sintering of high-density green bodies to high purity silica glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987), S. 335–344
- [63] RABINOVICH, E. M.: Alkoxide and colloidal silica gels and glasses, a comparison. In: *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985), S. 187–193
- [64] ADCOCK, D. S. ; McDOWALL, I. C.: The mechanism of filter pressing and slip casting. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957), Nr. 10, S. 355–362
- [65] JUNG, B.: *Process for producing casting molds suitable for use in the ceramic industry*. Patent: US 3929685 1975
- [66] AKSAY, I. A. ; SCHILLING, C. H.: Mechanics of colloidal filtration. In: MANGELS, J. A. (Hrsg.) ; MESSING, G. L. (Hrsg.): *Forming of ceramics*. Bd. 9. Columbus, Ohio (USA) : Am. Ceramic Soc., Inc., 1983, S. 85–93

- [67] YOO, W. S. ; SWOPE, R. ; MORDO, D.: Plasma enhanced chemical vapor deposition and characterization of fluorine doped silicon dioxide films. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 pp (1997), S. 267–275
- [68] CLASEN, R.: *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Glaskörpern*. Patent: DE 0196719 1991
- [69] CLASEN, R.: Preparation of high-purity silica glass tubes by centrifugal casting of colloidal gel. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988), S. 477–478
- [70] BACHMANN, P. K. ; GEITTNER, P. ; KRAFCHYK, E. ; LYDTIN, H. ; ROMANOWSKI, G.: Shape forming of synthetic silica tubes by layerwise centrifugal particle deposition. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68 (1989), Nr. 10, S. 1826–1831
- [71] FLEMING, D. A. ; HUBBAUER, P. ; JOHNSON, D. W. ; MACCHESNEY, J. B. ; STOCKERT, T. E. ; WALZ, F. W.: *Process for fabriating silica article utilizing sol-gel extrusion*. 15.06.1998 2000
- [72] FLEMING, D. A. ; JR., D. W. J. ; HUBBAUER, P. ; MACCHESNEY, J. B. ; STOCKERT, T. E. ; JR., F. W. W.: *Process for fabricating silica article utilizing sol-gel extrusion*. 08.09.1998 1999
- [73] DORN, R. ; BAUMGÄRTNER, A. ; GUTU-NELLE, A. ; KOPPENBORG, J. ; REHM, W. ; SCHNEIDER, R. ; SCHNEIDER, S.: Low cost process for low loss single mode fibres. In: *OFC'88*. New Orleans, USA, 1988, S. PD6–1–PD6–4
- [74] DISLICH, H.: New Routes to Multicomponent Oxide Glasses. In: *Angew. Chemie* 10 (1971), Nr. 6, S. 363–370
- [75] SAKKA, S. ; KAMIYA, K.: Glasses from metal alcoholates. In: *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980), S. 403–422
- [76] ULRICH, D. R.: Prospects of sol-gel processes. In: *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), S. 174–193
- [77] SAKKA, S.: Gel Method for Making Glass. In: TOMOZAWA, M. (Hrsg.) ; DOREMUS, R. H. (Hrsg.): *Treatise on materials science and technology*. Bd. 22. 1982, S. 129–167
- [78] PUYANE, R. ; HARMER, A. L. ; GONZALES-OLIVER, C. J. R.: Optical fibre fabrication by the Sol-gel method. In: *8. ECOC C-24* (1982), S. 623–628
- [79] RABINOVICH, E. M. ; MACCHESNEY, J. B. ; JOHNSON, D. W. ; SIMPSON, J. R. ; MEAGHIER, B. W. ; DIMARCELLO, F. V. ; WOOD, D. L. ; SIGETY, E. A.: Sol-gel preparation of transparent silica glass. In: *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984), S. 155–161
- [80] BAIK, Y. M. ; YOON, Y. S. ; KIM, S. U. ; JUN, M. C.: *High-purity silica glass fabricating method using sol-gel process*. Patent: US 5912397 1998

- [81] MORI, T. ; TOKI, M. ; IKEJIRI, M. ; TAKEI, M. ; AOKI, M. ; UCHIYAMA, S. ; KANBE, S.: Silica glass tubes by new sol-gel method. In: *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), S. 523–525
- [82] TOHGE, N. ; ASUKA, M. ; MINAMI, T.: Doping of CdS semiconductor crystallites to SiO<sub>2</sub> glasses by the Sol-Gel Process. In: *Chem. Express* 5 (1990), Nr. 7, S. 521–524
- [83] COFFER, J. L. ; BEAUCHAMP, G. ; ZERDA, T. W.: Porous silica glasses doped with quantum-confined cadmium selenide. In: *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992), S. 208–214
- [84] BOURELL, D. L. ; PARIMAL: Sol-Gel Synthesis of Nanophase Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia and Densification Behavior below 1600 K. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), Nr. 3, S. 705–711
- [85] DISLICH, H.: Thin films from the sol-gel process. In: KLEIN, L. C. (Hrsg.): *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. New Jersey : Noyes Publ., 1988
- [86] BRINKER, C. J. ; HURD, A. J. ; SCHUNK, P. ; FRYE, G. C. ; ASHLEY, C. S.: Review of sol-gel thin film formation. In: *J. Non-Cryst. Solids* 147 & 148 (1992), S. 424–437
- [87] PRASADARAO, S. V. ; SELVARAJ, U. ; KOMARNENI, S.: Fabrication of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films by sol-gel processing. In: *J. Mater. Res.* 10 (1995), Nr. 3, S. 704–707
- [88] SHYU, J.-J. ; LEE, P.-C.: Sol-Gel Derived Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films: Effects of PbTiO<sub>3</sub> Interlayer. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996), S. 3954–3959
- [89] BAUMEISTER, G. ; RUPRECHT, R. ; HAUSSELT, J.: Microcasting of parts made of metal alloys. In: *Microsys. Technol.* 10 (2004), S. 261–264
- [90] BAUMEISTER, G. ; MUELLER, K. ; RUPRECHT, R. ; HAUSSELT, H.J.: Production of metallic high aspect ratio microstructures by microcasting. In: *Microsys. Technol.* 8 (2002), S. 105–108
- [91] BAUER, W. ; RITZHAUPT-KLEISSEL, H.-J. ; HAUSSELT, J.: Shaping of high aspect ratio ceramics by centrifugal casting. In: *Proceedings of the International Conference and Exhibition Micro and Materials GW* (1997), S. 1227–1229
- [92] BAUER, W. ; RITZHAUPT-KLEISSEL, H.-J. ; HAUSSELT, J. H.: Slip casting of ceramic microcomponents. In: *Microsys. Technol.* 4 (1998), S. 125–127
- [93] MERZ, L. ; RATH, S. ; PIOTTER, V. ; RUPRECHT, R. ; HAUSSELT, J.: Powder injection molding of metallic and ceramic microparts. In: *Microsys. Technol.* 10 (2004), S. 202–204
- [94] PIOTTER, V. ; BENZLER, T. ; HANEMANN, T. ; WÖLLMER, H. ; RUPPRECHT, R. ; HAUSSELT, J.: Innovative Molding Technologies for the Fabrication of Components Microsystems. In: *Proceedings of the Symposium on Design, Test and*

- Microfabrication of MEMES and MOEMS* Bd. 3680. Paris, France : SPIE, 1999, S. 456–463
- [95] PIOTTER, V. ; HANEMANN, T. ; RUPRECHT, R. ; HAUSSELT, J.: Injection molding and related techniques for fabrication of microstructures. In: *Microsys. Technol.* 4 (1997), Nr. 1, S. 129–133
- [96] PFEFFERKORN, T. ; MICHAELI, W.: Analyse des Keramikspritzgiessprozesses für komplexe Bauteilgeometrien. In: *Keram. Z.* 4 (2006), S. 262–266
- [97] STERZEL, H.-J.: Spritzgießen keramischer Bauteile. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 28 (1997), S. 534–542
- [98] GIETZELT, T. ; PIOTTER, V. ; RUPRECHT, R. ; HAUSSELT, J.: Manufacturing of isolated ceramic microstructures. In: *Microsys. Technol.* 9 (2002), S. 99–103
- [99] RAK, Z. S.: New trends in powder injection moulding. In: *Pow. Metall. Met. Ceram. (Poroshkovaya Metalurgiya)* 38 (1999), S. 126–132
- [100] DAKSKOBLER, A. ; JEVNIKAR, P. ; OBLAK, C. ; KOSMAC, T.: The processing-related fracture resistance and reliability of root dental posts made from Y-TZP. In: *J. Europ. Ceram. Soc.* 27 (2007), S. 1565–1570
- [101] PIOTTER, V.: Micro injection molding of polymers, metals and ceramics. In: *Injection Molding 2002*. Copenhagen, Denmark, 2002 (Collected papers of the 3rd annual European conference and seminar), S. 72–79
- [102] KUKLA, C. G.: PIM of micro-parts. In: FERGUSON, H. (Hrsg.): *International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials*. NY City : Metal Powder Industries Federation, 2000, S. 4–163 – 164–172
- [103] RATH, S. ; MERZ, L. ; PLEWA, K. ; HOLZER, P. ; GIETZELT, T. ; HAUSSELT, J.: Isolated Metal and Ceramic Micro Parts in the Sub-Millimeter Range Made by PIM. In: *Adv. Eng. Mat.* 7 (2005), Nr. 7, S. 619–622
- [104] YOKOO, A. ; NAKAO, M. ; MASUDA, H. ; TAMAMURA, T.: Direct technology and its application to nanostructure fabrication. In: *LEOS 2* (2000), S. 417–418
- [105] YOSHINO, M. ; ARAVINDAN, S.: Nanosurface Fabrication of Hard Brittle Materials by Structured Tool Imprinting. In: *J. Manuf. Sci. Eng.* 126 (2004), Nr. 4, S. 760–765
- [106] BECKER, E.-W. ; EHRFELD, W. ; BIER, W. ; KRIEG, G.: *Verfahren zum Herstellen von Platten für den Aufbau von Trenndüsenelementen*. Patent: DE 2922642 1979
- [107] TAY, B. Y. ; EVANS, J. R. G. ; EDIRISINGHE, M. J.: Solid Freeform Fabrication of ceramics. In: *Int. Mater. Rev.* 48 (2003), Nr. 6, S. 341–370
- [108] HOPKINSON, N. ; DICKENS, P.: Rapid Prototyping for direct manufacture. In: *Rapid Prototyping J.* 7 (2001), Nr. 4, S. 197–202

- [109] KNITTAR, R. ; BAUER, W. ; GÖHRING, D. ; RISTHAUS, P.: RP process chains for ceramic microcomponents. In: *Rapid Prototyping J.* 8 (2002), Nr. 2, S. 76–82
- [110] SEN, S.: Nanoprinting with Nanoparticles: Concept of a Novel Inkjet Printer with Possible Applications in Invisible Tagging of Objects. In: *J. Disp. Sci. Tech.* 25 (2004), Nr. 4, S. 523–528
- [111] HEINRICH, J. G.: New Developments in the Solid Freeform Fabrication of Ceramic Components. In: *cfi/Ber. DKG* 76 (1999), S. 29–35
- [112] KRUTH, J. P.: Material Incess Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques. In: *Annals of the CIRP* 40 (1991), Nr. 2, S. 603–614
- [113] SUMEEL, J. ; LEWIS, J. ; DORAISWAMY, A. ; DERAVI, L. F. ; SEWELL, S. L. .. ; GERDON, A. E. ; WRIGHT, D. W. ; NARAYAN, R. J.: Piezoelectric ink jet processing of materials for medical and biological applications. In: *Biotechnol. J.* 1 (2006), Nr. 9, S. 976–987
- [114] EDIRISINGHE, M. J.: Solid Freeform Fabrication of Ceramics. In: SRIVATSAN, T. S. (Hrsg.) ; KHOR, K. A. (Hrsg.): *Processing and Fabrication of Advanced Materials VII*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, S. 139–149
- [115] BLAZDELL, P. F. ; EVANS, J. R. G. ; EDIRISINGHE, M. J. ; SHAW, P. ; BINSTED, M. J.: The computer aided manufacture of ceramics using multilayer jet printing. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995), S. 1562–1565
- [116] SACHS, E. ; VEZZETTI, E.: Numerical Simulation of deposition process for a new 3DP printhead design. In: *J. Mater. Process. Technol.* 161 (2005), S. 509–515
- [117] MOTT, M. ; EVANS, J. R. G.: Zirconia/Alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. In: *Mater. Sci. Eng. A* 271 (1999), S. 344–352
- [118] TANG, W. D. ; EDIRISINGHE, M. J.: Development of Ceramic Inks for Direct Continuous Jet Printing. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998), Nr. 4, S. 1033–1036
- [119] CALVERT, P. ; YOSHIOKA, Y. ; JABBOUR, G.: Inkjet printing for biomimetic and biomedical materials. In: REIS, R. L. (Hrsg.) ; WEINER, S. (Hrsg.): *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Learning Bd. Learning from nature how to design new implantable biomaterials: from biomineralization fundamentals to biomimetic materials and processing routes*, 2004, S. 169–180
- [120] SACHS, E. M. ; HAGGERTY, J. ; CIMA, M. J. ; PAUL, P.: *Three-dimensional printing techniques*. Patent: US 5204055 1993
- [121] RUSSEL, D. ; HERNANDEZ, A. ; KINSLEY, J.: *Methods and Apparatus for 3D Printing*. Patent: WO 2005/097476A3 2005
- [122] CURODEAU, A. ; SACHS, E. ; CALDARISE, S.: Design and Fabrication of Cast Orthopedic Implants with Freeform Surface Textures from 3-D Printed Ceramic Shell. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 53 (2000), Nr. 5, S. 525–535

- [123] CIMA, M. J. ; YOO, J. ; RYNERSON, M. ; NAMMOUR, D. ; GIRITLIOGLU, B. ; GRAU, J. ; SACHS, E. M.: Structural Ceramic Components by 3D Printing. In: *Proceedings of the Symposium on Solid Freeform Fabrication*. Austin, Texas, USA, 1995 (Proceedings of the Symposium on Solid Freeform Fabrication), S. 479–488
- [124] SEITZ, H. ; RIEDER, W. ; IRSEN, S. ; LEUKERS, B. ; TILLE, C.: Three-Dimensional Printing of Porous Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 74B (2005), Nr. 2, S. 782–788
- [125] LEUKERS, B. ; GÜLKAN, H. ; IRSEN, S. H. ; MILZ, S. ; TILLE, C. ; SEITZ, H. ; SCHIEKER, M.: Biocompatibility of ceramic scaffolds for bone replacement made by 3D printing. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.* 36 (2005), Nr. 12, S. 781–787
- [126] JONGPAIBOONKIT, L. ; HALLORAN, J. W. ; HOLLISTER, S. J.: Internal Structure Evaluation of Three-Dimensional Calcium Phosphate Bone Scaffolds: A Micro-Computed Tomographic Study. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 10, S. 3176–3181
- [127] BOURELL, D. L. ; MARCUS, H. L. ; BARLOW, J. W. ; BEAMAN, J. J.: Selective Laser Sintering of Metals and Ceramics. In: *Int. J. Powder Metall.* 28 (1992), Nr. 4, S. 369–381
- [128] SUBRAMANIAN, P. K. ; MARCUS, H. L.: Selective Laser Sintering of Alumina Using Aluminium Binder. In: *Materials Manufacturing Processes* 10 (1995), Nr. 4, S. 689–706
- [129] HEINRICH, J. G. ; RIES, C. ; GÖRKE, R. ; KRAUSE, T.: Lasersintern keramischer Werkstoffe. In: *Werkstoffwoche 98, Symposium 9 Keramik* (1999), S. 51–56
- [130] LORRISON, J. C. ; DALGARNO, K. W. ; WOOD, D. J.: Processing of an apatite-mullite glass-ceramic and an hydroxyapatite/phosphate glass composite by selective laser sintering. In: *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine* 16 (2005), S. 775–781
- [131] GÜNSTER, J. ; ENGLER, S. ; HEINRICH, J. G.: Forming of Complex Shaped Ceramic Products via Laser-wise Slurry Deposition (LSD). In: *Bulletin of ECerS* 1 (2003), S. 25–28
- [132] GAHLER, A. ; HEINRICH, J. G.: Direct Laser Sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Dental Ceramic Components by Layer-Wise Slurry Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 10, S. 3076–3080
- [133] GETTELMAN, K. M.: Stereolithography: Fast Model Making. In: *Modern Machine Shop* 62 (1989), Nr. 5, S. 100–107
- [134] DEITZ, D.: Stereolithography Automates Prototyping. In: *Mech. Eng.* 112 (1990), Nr. 2, S. 34–39
- [135] GRIFFITH, M. L. ; HALLORAN, J. W.: Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996), Nr. 10, S. 2601–2608

- [136] GRIFFITH, M. I. ; HALLORAN, J. W.: Stereolithography of Ceramics. In: MARTINEZ, R. J. (Hrsg.): *International SAMPE Technical Conference* Bd. 27. Albuquerque, New Mexico, 1995, S. 970–979
- [137] UZIEL, Y.: StereoLithography - A View Of The Future. In: *National Conference on Rapid Prototyping*. Center of Advanced Manufacturing, University of Dayton, Ohio, 1990, S. p. 3–4
- [138] SANGHERA, B. ; NAIQUE, S. ; PAPA HARILAOU, Y. ; AMIS, A.: Preliminary study of rapid prototype medical models. In: *Rapid Prototyping J.* 7 (2001), Nr. 5, S. 275–284
- [139] WEBB, P. A.: A review of rapid prototyping (RP) techniques in the medical and biomedical sector. In: *J. Med. Eng. Technol.* 24 (2000), Nr. 4, S. 149–153
- [140] ZHANG, Y. ; HE, X. ; HAN, J. ; DU, S. ; ZHANG, J.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics Preparation by LOM (Laminated Object Manufacturing). In: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* (2001), S. 4
- [141] CRAWLEY, J. D.: Computer-Aided Manufacturing Of Laminated Engineering Materials (CAM-LEM) And Its Application To The Fabrication Of Ceramic Components Without Tooling. In: *International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*. Orlando, Florida : The American Society of Mechanical Engineers, 1997, S. Paper 97–GT–534
- [142] WEISENSEL, L. ; TRAVITZKY, N. ; SIEBER, H. ; GREIL, P.: Laminated Object Manufacturing (LOM) of SiSiC Composites. In: *Adv. Eng. Mat.* 6 (2004), Nr. 11, S. 899–903
- [143] GRIFFITH, E. A. ; MUMM, D. R. ; MARSHALL, D. B.: Rapid Prototyping of Functional Ceramic Composites. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 75 (1996), Nr. 7, S. 65–68
- [144] CRAWLEY, J. D. ; HEUER, A. H. ; NEWMAN, W. S. ; MATHEWSON, B. B.: Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 75 (1996), Nr. 5, S. 75–79
- [145] GIBSON, I. ; KVAN, T. ; MING, L. W.: Rapid Prototyping for architectural models. In: *Rapid Prototyping J.* 8 (2002), Nr. 2, S. 91–99
- [146] PILLEUX, M. E. ; ALLAHVERDI, M. ; CHEN, Y. ; LU, Y. ; SAFARI, M. A. ; SAFARI, A.: 3-D photonic bandgap structures in the microwave regime by fused deposition of multimaterials. In: *Rapid Prototyping J.* 8 (2002), Nr. 1, S. 46–52
- [147] REKOW, D.: Computer-aided design and manufacturing in dentistry: A review of the state of the art. In: *J. Prosth. Dent.* 58 (1987), Nr. 4, S. 512–516
- [148] REKOW, E. D.: Dental CAD-CAM Systems - What is the state of the art? In: *J. Am. Dent. Assoc.* 122 (1991), S. 43–48
- [149] DURET, F.: The Practical Dental CAD/CAM in 1993. In: *J. Can. Dent. Assoc.* 59 (1993), Nr. 5, S. 445–453

- [150] DURET, F. ; BLOUIN, J.-L. ; DURET, V.: CAD-CAM in dentistry. In: *J. Am. Dent. Assoc.* 117 (1988), S. 715–720
- [151] GEORGIADIS, C. ; SERGEEV, E.: Dry High Speed Milling as a new Machinig Technology of Ceramics for Biomedical and other Applications. In: *29th International Conference an Advanced ceramics and Composites* Bd. 26. Cocoa Beach, FL, USA, 2005 (Advances in Bioceramics and Biocomposites), S. 41–51
- [152] GEORGIADIS, A. ; SERGEEV, E.: Dry high speed milling as a new machining technology of ceramics for biomedical and other applications. In: *Ceramic Engineering & Science Proceedings* 26 (2005), S. 41–51
- [153] WITTEMAN, W. J.: Laser Processes in CO<sub>2</sub>. In: *The CO<sub>2</sub> Laser*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo : Springer, 1987, S. 53–80
- [154] DULEY, W. W.: Physics, chemistry, and laser microprocessing. In: *J. Laser Appl.* 16 (2004), Nr. 1, S. 52–54
- [155] QUINTERO, F. ; POU, J. ; LUSQUINOS, F. ; BOUTINGUIZA, M. ; SOTO, R. ; PEREZ-AMOR, M. ; WAGNER, F.: Comprehensive assessment of the CO<sub>2</sub> laser cut quality of ceramics with different assist gas injection systems. In: *J. Laser Appl.* 16 (2004), Nr. 4, S. 212–220
- [156] WARNER, B. E. ; DRAGON, E. P. ; CHANG, J. J. ; CEGLIO, N. M.: Laser Ablative Cutting of Ceramics for Electronics Applications. In: *Office of Scientific and Technical Information (www.osti.gov)* UCRL-ID-123677 (1996), S. 1–16
- [157] TOEBAERT, D. ; WAGENAAR, W.: High-power CO<sub>2</sub> laser design 'from resonator end mirror to cutting lens focal point'. In: *J. Laser Appl.* 16 (2004), Nr. 2, S. 100–110
- [158] DULEY, W. W.: Thermodynamics and laser material processing. In: *J. Laser Appl.* 17 (2005), Nr. 1, S. 15–20
- [159] CHEN, Y.-T. ; MA, K.-J. ; ZHOU, J. G. ; TSENG, A. A.: Excimer laser ablation of glass-based arrayed microstructures for biomedical, mechanical, and optical applications. In: *J. Laser Appl.* 17 (2005), Nr. 1, S. 38–46
- [160] MANOHAR, M.: CO<sub>2</sub> laser beam cutting of steels: Material issues. In: *J. Laser Appl.* 18 (2006), Nr. 2, S. 101–112
- [161] GROENENDIJK, M. ; MEIJER, J.: Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation. In: *J. Laser Appl.* 18 (2006), Nr. 3, S. 227–235
- [162] VEIKO, V. P. ; KIEU, Q. K. ; NIKONOROV, N. V.: Laser Modification of Structure and Properties of Glass-Ceramics. Bellingham, WA, USA : Proc. of SPIE, 2004, S. 250–257
- [163] IHLEMANN, J. ; SCHULZ-RUHTENBERG, M. ; FRICKE-BEGEMANN, T.: UV-Laserablation von Quarzglas zur Herstellung diffraktiver optischer Elemente. In: *105. Tagung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Optik e.V., DGaO e.V., www.dgao-proceedings.de*, 2004, S. Vortrag: B32

- [164] LASAGNI, A. ; NEJATI, M. ; CLASEN, R. ; MÜCKLICH, F.: Periodical surface structuring of metals by laser interference metallurgy as a new fabrication method of textured solar selective absorbers. In: *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006), S. 580–584
- [165] YABLONOVITCH, E.: Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), Nr. 20, S. 2059–2062
- [166] JOHN, S.: Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), Nr. 23, S. 2486–2489
- [167] HILLEBRAND, R.: Photonische Kristalle: Strukturen zur Streuung des Lichts. In: *Naturwissenschaftl. Rundschau* 55 (2002), Nr. 3, S. 125–133
- [168] CHOW, E. ; LIN, S.Y. ; WENDT, J.R. ; JOHNSON, S.G. ; JOANNOPOULOS, J.D.: Quantitative analysis of bending efficiency in photonic-crystal waveguide bends at  $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$  wavelengths. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), Nr. 5, S. 286–288
- [169] INOUE, K. ; SUGIMOTO, Y. ; IKEDA, N. ; TANAKA, Y. ; ASAKAWA, K.: Ultra-Small Photonics-Crystal-Waveguide-Based Y-Splitters Useful in the Near-Infrared Wavelength Region. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004), Nr. 4A, S. L446–L448
- [170] ARSENAULT, A. ; FOURNIER-BIDOZ, S. ; HATTON, B. ; MIGÚEZ, H. ; TÉTREULT, N. ; VEKRIS, E. ; WONG, S. ; YANG, S. M. ; KITAEV, V. ; OZIN, G. A.: Towards the synthetic all-optical computer: science fiction or reality? In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 781–794
- [171] TÉTREULT, N. ; MÍGUEZ, H. ; OZIN, G. A.: Silicon Inverse Opal - A Platform for Photonic Bandgap Research. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), Nr. 16, S. 1471–1476
- [172] HILLEBRAND, R. ; GÖSELE, U.: Woodpiles for Photons. In: *Science* 305 (2004), S. 187–188
- [173] STEEL, M. J. ; GROTE, B.: Simulationsprogramme zur Berechnung der Bandstruktur photonischer Kristalle. In: *Photonik* 1 (2004), S. 50– 52
- [174] JOHNSON, S. G. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Block-iterative frequency-domain methods for Maxwell's equations in a planewave basis. In: *Optics Express* 8 (2001), Nr. 3, S. 173–190
- [175] MAKA, T. ; CHIGRIN, D. N. ; ROMANOV, S. G. ; TORRES, C. M. S.: Three Dimensional Photonic Crystals In The Visible Regime. In: *PIER* 41 (2003), S. 307–335
- [176] GAJIC, R. ; KUCHAR, F. ; MEISELS, R. ; RADOVANOVIC, J. ; HINGERL, K. ; ZARBAKSH, J. ; STAMPFL, J. ; WOESZ, A.: Physical and materials aspects of photonic crystals for microwaves and millimetre waves. In: *Z. Metallkd.* 95 (2004), Nr. 7, S. 618–623
- [177] HOLGADO, M. ; GARCIA-SANTAMARIA, F. ; BLANCO, A. ; IBISATE, M. ; CINTAS, A. ; MIGUEZ, H. ; SERNA, C. J. ; MOLPECERES, C. ; REQUENA, J. ; MIFSUD, A. ; MESEGUER, F. ; LOPEZ, C.: Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 4701–4704

- [178] MASUDA, Y. ; ITOH, T. ; ITOH, M. ; KOUMOTO, K.: Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 5588–5592
- [179] DZIOMKINA, N. V. ; HEMPENIUS, M. A. ; VANCOSO, G. J.: Symmetry Control of Polymer Colloidal Monolayers and Crystals by Electrophoretic Deposition onto Patterned Surfaces. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), Nr. 2, S. 237–240
- [180] WINKLEMAN, A. ; GATES, B. D. ; MCCARTY, L. S. ; WHITESIDES, G. M.: Directed Self-Assembly of Spherical Particles on Patterned Electrodes by an Applied Electric Field. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 1507–1511
- [181] ROGACH, A. L. ; KOTOV, N. A. ; KOKTYSH, D. S. ; OSTRANDER, J. W. ; RAGOISHA, G. A.: Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2721–2726
- [182] MEI, D. ; LIU, H. ; CHENG, B. ; LI, Z. ; ZHANG, D. ; DONG, P.: Visible and near-infrared silica colloidal crystals and photonic gaps. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 1, S. 35–38
- [183] FEIERTAG, G. ; EHRFELD, W. ; FREIMUTH, H. ; KOLLE, H. ; LEHR, H. ; SCHMIDT, M.: Fabrication of photonic crystals by deep x-ray lithography. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), Nr. 11, S. 1441–1443
- [184] FERRAND, P. ; EGEN, M. ; GRIESEBOCK, B. ; AHOPELTO, J. ; MÜLLER, M. ; ZENTEL, R. ; ROMANOV, S. G. ; TORRES, C. M. S.: Self-assembly of three-dimensional photonic crystals on structured silicon wafers. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), Nr. 15, S. 2689–2691
- [185] SHARP, D. N. ; CAMPBELL, M. ; DEDMAN, E. R. ; HARRISON, M. T. ; DENNING, R. G. ; TURBERFIELD, A. J.: Photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. In: *Opt. Quantum Electron.* 34 (2002), S. 3–12
- [186] DUNEAU, M. ; DELYON, F. ; AUDIER, M.: Holographic method for a direct growth of three-dimensional photonic crystals by chemical vapor deposition. In: *J. Appl. Phys.* 96 (2004), Nr. 5, S. 2428–2436
- [187] VENKATARAMAN, S. ; MURAKOWSKI, J. ; SCHNEIDER, G. ; PRATHER, D.: Fabrication of 3D silicon photonic crystal structures using conventional micromachining technology. In: *SPIE* 5347 (2004), S. 195–204
- [188] YIN, H. ; KIRIHARA, S. ; MIYAMOTO, Y.: Fabrication of Ceramic Photonic Crystals with Diamond Structure for Microwave Applications. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004), Nr. 4, S. 598–601
- [189] BUCK, J.: Potential der 3D-Röntgen-Computertomographie zur Visualisierung volumetrischer Fehler in Werkstoffen und Bauteilen. In: *DGZFP Berichtsband 50* (1995), 27.11.-28.11., S. 93–100

- [190] HAMAGAMI, J.-i. ; HASEGAWA, K. ; KANAMURA, K.: Assembly of Monodisperse Silica Spheres by Micro-Electrophoretic Deposition Process. In: *Pub. Ceram. Soc. Jap.* 12 (2004), S. 169–172
- [191] CHIN, M. K. ; HO, S. T.: Nano-Photonics: Devices and Applications. In: JUTAMULIA, S. (Hrsg.): *SPIE Conference on Far- and Near-Field Optics: Physics and Information Processing* Bd. 3467. San Diego, 1998, S. 174–185
- [192] BORRELLI, N. F. ; J. F. WIGHT, Jr. ; WUSIRIKA, R. R.: *Method of fabricating photonics glass structures by extruding, sintering and drawing.* 17.07.2001 2001
- [193] TANAKA, T. ; AKAZAWA, M. ; SANO, E.: Terahertz Wave Filter from Cascaded Thin-Metal-Film Meshes with a Triangular Array of Hexagonal Holes. In: *Jap. J. Appl. Phys.* 43 (2004), Nr. 2B, S. L287–L289
- [194] BABA, T. ; MATSUMOTO, T. ; ECHIZEN, M.: Finite difference time domain study of high efficiency photonic crystal superprisms. In: *Optics Express* 12 (2004), Nr. 19, S. 4608–4613
- [195] CUBUKCU, E. ; AYDIN, K. ; OZBAY, E. ; FOTEINOPOLOU, S. ; SOUKOULIS, C. M.: Subwavelength Resolution in a Two-Dimensional Photonic-Crystal-Based Superlens. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 20, S. 207401–207401 – 207401–207404
- [196] FURUYA, K. ; YAMAMOTO, N. ; WATANABE, Y. ; KOMORI, K.: Novel Ring Waveguide Device in a 2D Photonic Crystal Slab - Transmittance Simulated by Finite-Difference Time-Domain Analysis. In: *Jap. J. Appl. Phys.* 43 (2004), Nr. 4B, S. 1995–2001
- [197] BURG, K. ; HAF, H. ; WILLE, F.: Höhere Mathematik für Ingenieure. Band V: Funktionalanalysis und Partielle Differenzialgleichungen. In: *Höhere Mathematik für Ingenieure. Band V: Funktionalanalysis und Partielle Differenzialgleichungen.* Stuttgart : Teubner Verlag, 1993, S. 280–317
- [198] KUHLE, D. ; MESCHKE, G.: Finite Elemente Methoden I & II / Lehrstuhl für Statik und Dynamik, Ruhr Universität Bochum. 2002. – Vorlesungsskript
- [199] RIPPLINGER, W.: Einführung in die Finite-Elemente-Methode I / Lehrstuhl für Technische Mechanik, Universität des Saarlandes. 2002. – Vorlesungsskript WS 2002/03
- [200] ZEINER, J.: *Modeling and numerical simulation of the viscoplastic behavior of a transversely isotropic polymer foam*, Lehrstuhl für Technische Mechanik, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2003
- [201] ISMAR, H. ; SCHRÖTER, F. ; STREICHER, F.: Influence of the fiber volume fraction and the fiber Weibull modul on the behavior of 2D woven SiC/SiC - a finite element simulation. In: *Acta Mech.* 149 (2001), S. 41–54
- [202] ISMAR, H. ; STREICHER, F.: Modelling and simulation of the mechanical behavior of ceramic matrix composites as shown by the example of SiC/SiC. In: *Comp. Mat. Sci* 16 (1999), S. 17–24

- [203] WILLIAMSON, W. O.: Strength and Microstructures of Dried Clay Mixtures. In: ONADA, G. J. (Hrsg.) ; HENCH, L. L. (Hrsg.): *Ceramic processing before firing*. New York : J. Wiley & Sons, 1978
- [204] DEGUSSA: Grundlagen und Anwendungen von AEROSIL. In: *Schriftenreihe Pigmente* (1991), Nr. 11, S. 81
- [205] DEGUSSA: Basic Characteristics of AEROSIL / Degussa AG, Frankfurt/Main. 1997 (11). – Technical Bulletin
- [206] DUKHIN, A. S. ; GOETZ, P. J.: Acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions and emulsions. In: *Adv. Coll. Int. Sci.* 92 (2001), S. 73–132
- [207] WASHBURN, E. W.: Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. In: *Proc. Nat. Acad. Sci.* 7 (1921), S. 115
- [208] CARNHEIM, T. J. ; GREEN, D. J. ; BHARDWAJ, M. C.: Noncontact Ultrasonic Characterization of Green Bodies. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* April (1999), S. 88–94
- [209] KUPPERMAN, D. S. ; KARPLUS, H. B.: Ultrasonic Wave Propagation Characteristics of Green Ceramics. In: *Ceram. Bull.* 63 (1984), Nr. 12, S. 1505–1509
- [210] TIMOSHENKO, S. P. ; GERE, J. M.: In: *Theory of Elastic Stability*. New York, Toronto, London : McGraw-Hill Book Company, Inc., 1961, S. 1–107

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Continuous Flow (CF) . . . . .	17
2.2	Schematische Darstellung des Drop on Demand (DoD) . . . . .	17
2.3	Schematische Darstellung des 3D Printings [122] . . . . .	19
2.4	Schematische Darstellung des selektiven Lasersinterns (SLS) . . . . .	20
2.5	Schematische Darstellung der Stereolithografie (SL) . . . . .	22
2.6	Schematische Darstellung des Laminated Object Manufacturing (LOM) . . . . .	24
2.7	Schematische Darstellung des Fused Deposition Modeling (FDM) . . . . .	25
3.1	Schematische Darstellung der verwendeten EPD-Zelle . . . . .	38
3.2	Schematische Darstellung der beim Array-Ansatz verwendeten Zelle . . . . .	43
4.1	Ergebnisse der XRD-Messung an OX50 und A380 im Vergleich zu Quarz . . . . .	46
4.2	TEM-Aufnahme von a) A380 und b) OX50 . . . . .	46
4.3	$\zeta$ -Potenzial von OX50, A380 und deren Pulvermischung in Abhängigkeit des pH . . . . .	47
4.4	Viskosität von OX50 Suspensionen mit verschiedenen Füllgraden nach Ultraschall und mechanischer Dispergierung . . . . .	49
4.5	Messung der Partikelgröße: Schallschwächung einer OX50-Suspension . . . . .	50
4.6	Partikelgrößenverteilung in OX50 Suspensionen in Abhängigkeit der Dispergierart . . . . .	51
4.7	Einfluss der Dispergierung auf die Viskosität 40 Gew.-%iger OX50-A380 Suspensionen . . . . .	52
4.8	Schalldämpfung von OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen Füllgraden . . . . .	53
4.9	Kumulierte Partikelgröße von OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen . . . . .	54
4.10	Partikelgrößenverteilung in OX50-A380 Suspensionen mit unterschiedlichen A380 Gehalten . . . . .	54
4.11	ATR Stabilität von Suspensionen aus OX50/A380 Pulvermischungen . . . . .	55
4.12	Abscheiderate aus OX50-Suspensionen in Abhängigkeit des Füllgrades bei verschiedenen Dispergierarten . . . . .	57
4.13	Relative Dichte der OX50 Grünlinge in Abhängigkeit des Füllgrads der Suspension . . . . .	58
4.14	Mittlere Porengröße der OX50 Grünlinge bei verschiedenen Füllgraden . . . . .	59

4.15 Abscheiderate bei der Verwendung von OX50-A380 Pulvermischungen in Abhängigkeit des A380-Gehalts . . . . .	60
4.16 Dichte der OX50-A380 Grünkörper in Abhängigkeit des A380-Gehalts . . . . .	60
4.17 Porengrößenverteilung der OX50-A380 Grünkörper für verschiedene Dispergierarten und A380 Gehalte . . . . .	61
4.18 Vergleich der relativen Dichte von Grünkörpern aus OX50-A380 Pulvermischungen . . . . .	62
4.19 E-Modul von Grünkörpern, die aus 50 Gew.-%igen OX50-A380 Suspensionen mittels EPD oder Schlickerguss hergestellt werden . . . . .	63
4.20 E-Modul von Grünkörpern, die aus 40 Gew.-%igen OX50-A380 Suspensionen mittels EPD oder Schlickerguss hergestellt wurden . . . . .	64
4.21 Ultraschallschwächung (longitudinal) in Abhängigkeit des A380-Gehaltes . . . . .	65
4.22 Entwicklung des spez. Porenvolumens eines OX50 Grünlings, der aus einer mechanisch dispergierten Suspension hergestellt wurde ( $T_{\text{sinter}} = 900 \dots 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ )	66
4.23 Entwicklung des spez. Porenvolumens eines OX50 Grünlings, der aus einer ultraschalldispergierten Suspension hergestellt wurde ( $T_{\text{sinter}} = 900 \dots 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ )	67
4.24 Relative Dichte nach Sinterung bei $1200^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des A380-Gehalts	68
4.25 Relative Dichte nach Sinterung bei $1300^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des A380-Gehaltes	69
4.26 Untersuchte Geometrien bei der Abscheidung in eine strukturierte Elektrode (FEM-Vernetzung) . . . . .	70
4.27 Feldverteilung im Inneren einer Struktur bei der Abscheidung auf die Elektrode	71
4.28 Untersuchte Geometrien bei der Membran-EPD (FEM-Vernetzung) . . . . .	73
4.29 Feldverteilung im Inneren einer Struktur bei der Abscheidung in eine strukturierte Membran . . . . .	74
4.30 a) REM-Aufnahme der Mikrostruktur der PES-Membran mit b) Vergrößerung . . . . .	75
4.31 a) REM-Aufnahme der Kanäle in der PES-Membran mit b) Vergrößerung . . . . .	76
4.32 Porengrößenverteilung der Gipsmembran aus Cehalit Z . . . . .	77
4.33 EDX-Aufnahme einer Cehalit Z Gipsmembran . . . . .	77
4.34 Reflexion und Transmission des verwendeten Gipses als Funktion der Wellenlänge des eingestrahltten Lichts . . . . .	78
4.35 Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit $v = 62,5 \text{ mm/s}$ laserstrukturierten Membran: a) $p = 10 \%$ , b) $p = 70 \%$ . . . . .	79
4.36 Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit $v = 250 \text{ mm/s}$ laserstrukturierten Membran: a) $p = 10 \%$ , b) $p = 70 \%$ . . . . .	80
4.37 Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer mit $v = 500 \text{ mm/s}$ laserstrukturierten Membran: a) $p = 10 \%$ , b) $p = 70 \%$ . . . . .	80
4.38 Aufnahmen (Digitalkamera) mit $p = 30 \%$ laserstrukturierter Membranen : a) $v = 250 \text{ mm/s}$ , b) $v = 500 \text{ mm/s}$ . . . . .	81

4.39 Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Mikrostruktur ( $p=30\%$ ): a) $v = 250$ mm/s, b) $v = 500$ mm/s . . . . .	82
4.40 Lichtmikroskopische Aufnahme der Gipsformen a) Linienstruktur, b) konzentrische Kreise: $v= 750$ mm/s, $p= 30\%$ . . . . .	82
4.41 EDX Aufnahme einer OX50 Struktur mit Gipsverunreinigung . . . . .	83
4.42 EDX-Aufnahme der Verschmutzung einer Abscheidung mit optimierten Parametern . . . . .	83
4.43 a) REM Aufnahme einer Adlerzehe auf der deutschen 2 Euro Münze und b) deren Kopie aus SE15 . . . . .	84
4.44 a) REM Aufnahme des Adlerfußes auf der deutschen 1 Euro Münze und b) der Schwanzfedern . . . . .	85
4.45 a) Grünkörper des Fußes (60/40) mit Darstellung der Defekte und b) Grünkörper der Schwanzfeder (60/40) . . . . .	86
4.46 a) Gesinterter Adlerfuß (50/50 Mischung) und b) Darstellung des Defekts . . . . .	86
4.47 a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Linienstruktur, b) REM-Aufnahme der konzentrischen Kreise . . . . .	87
4.48 Maximal mögliche Aspektverhältnisse eines $\text{SiO}_2$ -Knickstabs unter Eigenlast . . . . .	89
4.49 a) Modellierter Zweilagkristall , b) Geometrische Vereinfachung für die numerische Rechnung . . . . .	90
4.50 Zweidimensionales Modell des Elektrodenaufbaus mit Vernetzung . . . . .	92
4.51 Simulation des elektrischen Potenzials bei Elektroden ohne Abschirmung . . . . .	93
4.52 Simulation des elektrischen Potenzials bei Elektroden mit Abschirmung . . . . .	94
4.53 Simulation des elektrischen Potenzials bei eingezogener Elektrode mit Abschirmung . . . . .	95
4.54 Entwickelte Elektroden für RP mittels EPD: a) Koaxialelektrode b) Feinelektrode . . . . .	96
4.55 Aspektverhältnis in Abhängigkeit der Zeit für die Feinelektrode bei $U=150$ V . . . . .	97
4.56 Höhe der Abscheidekörper als Funktion der Zeit für verschiedene Elektrodengeometrien . . . . .	97
4.57 Ausgewählte punktförmige Abscheidungen (Draufsicht) . . . . .	98
4.58 Ausgewählte punktförmige Abscheidungen (Ansicht Querschnitte) . . . . .	98
4.59 3D-Scan einer linienförmigen Abscheidung: a) $U = 100$ V, $v=1$ cm/min; b) $U = 200$ V, Rest analog . . . . .	100
4.60 3D-Scan einer linienförmigen Abscheidung, a) $U = 200$ V, $v=1$ cm/min, Elektrodenabstand 3 mm; b) eingezogene Feinelektrode , $U= 150$ V, Elektrodenabstand 3 mm, Rest analog . . . . .	101
4.61 3D-Scan einer Abscheidung mit $90^\circ$ Winkel ( $U = 150$ V, $v = 1$ cm/min, Elektrodenabstand 4 mm) . . . . .	102
4.62 3D-Scan einer kreisförmigen Abscheidung . . . . .	102

4.63 Geometrie und Ergebnisse der Simulation der E-Feldverteilung bei Einfluss einer benachbarten Elektrode . . . . .	104
4.64 Simulationsergebnis der Berechnung des Einflusses eines angelegten Gegenpotenzials auf die E-Feldverteilung . . . . .	105
4.65 Abmessungen einer Elektrode des Arrays . . . . .	106
4.66 a) Aufbau und b) Schaltplan des Arrays . . . . .	106
4.67 Schaltplan zur Herstellung verschiedener Geometrien . . . . .	107
4.68 Geometrische Abmessungen des kleinsten Arrays . . . . .	107
4.69 Mögliche Geometrien bei der Herstellung punktförmiger Abscheidungen bei Verwendung des Arrays . . . . .	108
4.70 Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei $U = 20$ V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	109
4.71 Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei $U = 20$ V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	109
4.72 Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei $U = 100$ V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	110
4.73 Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei $U = 100$ V für verschiedene Elektrodenabstände in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	111
4.74 Höhe der Punktabscheidung mit dem Array bei $d_1 = 3$ mm, $d_2 = 2$ mm für verschiedene Spannungen in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	112
4.75 Erzielte Aspektverhältnisse mit dem Array bei $d_1 = 3$ mm und $d_2 = 2$ mm für verschiedene Spannungen in Abhängigkeit der Abscheidezeit . . . . .	113
4.76 Einfluss eines an die Abschirmung angelegten Gegenpotenzials auf die Abscheideform . . . . .	114
4.77 Aspektverhältnis als Funktion des angelegten Gegenpotenzials . . . . .	115
4.78 Kleinste hergestellte Punktabscheidung . . . . .	115
4.79 Oberflächenscans der L und T-Abscheidungen für verschiedene EPD-Parameter	116
4.80 Aufnahmen der L,P und T-Abscheidung, die mit dem Elektrodenarray hergestellt wurden . . . . .	117
4.81 Oberflächenscans der X-Abscheidungen für ausgewählte Parameter . . . . .	118
4.82 Aufnahme einer Abscheidung des Linienarrays . . . . .	119
4.83 Mit dem Linienarray erzielte Aspektverhältnisse in Abhängigkeit der Zeit . . . . .	119