

**Experimentelle Untersuchungen zum
Benetzungsverhalten fester und elastischer linearer
Grabenstrukturen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Carsten Martin Herrmann

Saarbrücken

(2015)

Tag des Kolloquiums: 23.02.2016

Dekan: Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender : Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

Erstgutachter: Prof. Dr. Ralf Seemann

Zweitgutachter: Jun.-Prof. Dr. Franziska Lautenschläger

Akademischer Mitarbeiter: PD Dr. Frank Müller

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

Unterschrift

Kurzzusammenfassung

Es wurden Benetzungsstudien durchgeführt, um das Wachstumsverhalten von Tropfen auf festen linearen Mikrostrukturen verschiedener Querschnitte zu verstehen. Ziel war neben der Aufklärung des grundsätzlichen Spreitverhaltens auch die Etablierung einer vereinheitlichten theoretischen Beschreibung von topographisch und chemisch strukturierten Substraten. Die grundlegenden Mechanismen und Benetzungsregime wurden zunächst am Beispiel V-förmiger Gräben eingehend untersucht. Beim Spreiten zeigte sich eine anisotrope Tropfenform, die mit dem Wenzel oder Cassie-Gesetz nicht zu erklären ist. Für Materialkontaktwinkel unterhalb einer kritischen Schwelle benetzten Tropfen lineare Mikrostrukturen in Form von Filamenten, deren Größe lediglich in Grabenrichtung zunahm. Für höhere Materialkontaktwinkel oberhalb dieses Schwellwertes wurde ein Übergang zu einem skaleninvarianten Wachstumsmodus beobachtet. Die experimentellen Resultate wurden anschließend im Rahmen einer Parameterstudie bezüglich Geometrie und Benetzbarkeit mit einer expliziten numerischen Simulation verglichen. Es zeigte sich eine sehr genaue Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulation. Die Ergebnisse konnten übereinstimmend auf das Benetzungsverhalten von chemisch strukturierten Oberflächen abgebildet werden und damit beide Beschreibungen vereinheitlicht werden.

Weiterhin wurde das Benetzungsverhalten in viskoelastischen Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt untersucht. Bei der Benetzung solcher elastischer Strukturen findet eine beiderseitige Wechselwirkung zwischen dem benetzenden Fluid und dem Substrat statt, was sich in einer homogenen, wellenförmigen Deformation des Substrats und einer Benetzung in Form isolierter „Tropfenketten“ äußert. Es wurden Methoden entwickelt, um die auftretende Ordnung zu charakterisieren und der Mechanismus untersucht, der für die Ausbildung dieser Ordnung verantwortlich ist.

Abstract

To study growth mechanisms on linear micro-structured surfaces with various cross sections, wettability studies were performed. The aim was to establish a unified theoretical description of topographically as well as chemically structured substrates and to understand the basic spreading behavior. Initially, basic mechanisms and spreading behavior were exemplarily investigated on v-grooved structures. Spreading showed anisotropic droplet shapes that could not be explained by Wenzel's or Cassie's law. For material contact angles below a critical threshold, liquid is wetting linear microstructures as elongated filaments that only grow along the groove direction. For higher material contact angles a crossover to a scale invariant growth regime was found. A parameter study considering geometry and wettability was used to compare both, experimental results and an explicit numerical simulation. A very good agreement between experiment and simulation was found. Results could be mapped on the wetting behavior of chemically structured surfaces, so both models could be unified.

Additionally, wetting studies in linear viscoelastic grooves with a rectangular cross section were performed. Wetting of a viscoelastic structure leads to a mutual interaction between a wetting fluid and an elastic substrate, which leads to a homogenous, wave-like deformation of the substrate and a linear chain of droplets sitting at widened locations of the grooves. Methods were established to characterize the apparent droplet order and mechanisms leading to the regular substrate deformation and the ordering were explored.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1: Einleitung	9
Kapitel 2: Physikalische Grundlagen	11
2.1 Die Oberflächenspannung	11
2.2 Kontaktwinkel und Benetzung	13
2.3 Der Pinning-Effekt	16
2.4 Wenzel- und Cassie Baxter Gleichung	18
2.5 Der Kapillareffekt	21
2.6 Die elasto-kapillare Länge	23
Kapitel 3: Stand der Forschung	25
Kapitel 4: Methoden	29
4.1 Feste Substrate als primäre Abgussform	29
4.1.1 Herstellung der Substrate	29
4.1.2 Silanisierung	30
4.1.3 Geometrien der festen Substrate	32
4.2 Polymersubstrate	35
4.2.1 Polydimethylsiloxan	35
4.2.2 Oberflächencharakterisierung und Kontaktwinkelmodifikation der Polydimethylsiloxansubstrate	36
4.2.3 Abgussverfahren und Probenpräparation	38
4.3 Versuchsaufbau und -durchführung	41
Kapitel 5: Anisotrope Benetzung linearer Mikrostrukturen	47
5.1 Stand der Forschung	47
5.2 Resultate und Diskussion	50
5.2.1 Datenauswertung	50
5.2.2 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion	52
5.3 Zusammenfassung und Fazit	73
Kapitel 6: Be- und Entnetzungsexperimente in linearen viskoelastischen Gräben	75
6.1 Stand der Forschung	75
6.2 Resultate und Diskussion	82
6.2.1 Experimente mit kleinen Kontaktwinkeln	82
6.2.2 Experimente mit großen Kontaktwinkeln	93

6.2.3 Musterbildung im Falle großer Kontaktwinkel: Korrelationen in Grabenrichtung und Wachstumsmechanismus der Musterbildung.....	99
6.2.4 Musterbildung im Falle großer Kontaktwinkel: Korrelationen in alle Raumrichtungen	105
6.5 Zusammenfassung und Ausblick.....	124
Anhang	126
A Anleitung zur Herstellung einer Silizium-Gussform im Reinraum	126
B Matlab Skript: Auswertung von Tropfenpositionen und Winkelkorrelationen	127
C Matlabskript zur Integration der Intensitäten	130
D Farbkontourplots.....	131
E Stapeldiagramme	134
F Histogramme zu den Winkelkorrelationen.....	140
Abbildungsverzeichnis	144
Tabellenverzeichnis.....	155
Literaturverzeichnis	156
Danksagung.....	164

Kapitel 1: Einleitung

Ein jeder von uns kommt tagtäglich bewusst oder unbewusst mit einer Vielzahl von Benetzungsphänomenen in Berührung. Dies beginnt bereits früh morgens unter der Dusche: Sobald menschliches Haar feucht wird, klebt es sofort büschelweise zusammen und zeigt vollkommen andere Eigenschaften als im trockenen Zustand. Diabetiker müssen unter Umständen noch vor der ersten Mahlzeit ihren Blutzuckerwert bestimmen. Dazu reicht heutzutage ein einziger Tropfen Blut aus, dieser wird in einem Mikrobaustein (einem sogenannten „Lab-On-A-Chip“) sekundenschnell zu einer Reaktionskammer transportiert und dort analysiert. Weiter geht es am Frühstückstisch, wer sein Brötchen mit Butter und Honig bestreicht, kann nach relativ kurzer Zeit beobachten, wie der dünne Honigfilm wieder aufreißt. All diese Phänomene beruhen auf Benetzungseigenschaften der verschiedenen Oberflächen in Kontakt mit dem jeweiligen Fluid. In der Natur findet sich das wahrscheinlich bekannteste Benetzungsphänomen: Die Selbstreinigungseigenschaften der Blätter einer Lotuspflanze. Egal, wie viel Staub oder Schmutz auf deren Blättern liegt, nach einem Regenschauer sind die Blattoberflächen wieder sauber. Die Regentropfen rollen als nahezu perfekte Kugeln vom Blatt ab und reißen jeglichen Schmutz mit sich. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einer Kombination aus einer wachsartigen Substanz, die diese Blätter bilden und absondern, und einer feinen Mikrostruktur, vorstellbar als eine Art „feine Härchen“. Erst durch diese Mikrostruktur wird das typische, in der Fachsprache superhydrophob genannte Benetzungsverhalten der Lotusblätter ermöglicht. In jedem, der Lotusblätter schon einmal im Regen beobachten konnte, dürfte früher oder später einmal der Wunsch aufgekommen sein, ein solches Verhalten zu kopieren und auch für andere Bereiche nutzbar zu machen: Eine Beschichtung mit einer gerichteten Abflussrichtung für Regenwasser auf Fensterscheiben oder anderen Flächen, die der Witterung ausgesetzt sind, erscheinen als verlockende Ziele. Bevor künstlich hergestellte Oberflächen allerdings gezielt und richtungsabhängig in ihrer Benetzbarkeit manipuliert werden können, muss zunächst einmal ein grundlegendes Verständnis für die Benetzungsphysik linear mikrostrukturierter Oberflächen erlangt werden. Auf einer Größenskala im Mikrometerbereich dominieren ganz andere Kräfte das Verhalten der Flüssigkeit als in unserer gewohnten, makroskopischen Welt: Auf sehr kleinen Längenskalen können Kapillar- und Oberflächenkräfte über Gravitationseffekte dominieren und so zu – auf den ersten Blick – erstaunlichem Verhalten der Flüssigkeit führen. In dieser Arbeit wird nachfolgend das Benetzungsverhalten auf linear anisotropen Mikrostrukturen untersucht: Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine Mikrostruktur aus langen, geraden, parallelen Mikrogräben aufgebracht, so lässt sich typischerweise bereits mit dem bloßen Auge eine elongierte Tropfenform feststellen. Wer keine passende Mikrostruktur zur Hand hat, kann auch einen kleinen Wassertropfen auf die Rillen einer Schallplatte aufsetzen, dort lassen sich analoge Beobachtungen machen. Wird die Schallplatte mit

dem aufgesetzten Tropfen dann leicht gegen die Horizontale verkippt, so lässt sich beobachten, dass auch die Schallplatte eine gerichtete Abflussrichtung besitzt: Der aufgesetzte Tropfen läuft ausschließlich in Richtung der Rillen der Schallplatte ab.

Bei Lab-On-A-Chip Systemen wie der eingangs genannten Blutzuckermessung müssen nicht Tropfen *auf* einer mikrostrukturierten Oberfläche, sondern vielmehr kleinste Flüssigkeitsvolumina *in* Mikrokanälen präzise kontrolliert werden. In diesen Systemen ist die Funktionalität eines kompletten Labors in einem Bauteil zusammengefasst, das nur wenige Zentimeter groß ist. Die Blutzuckermessung ist nur eine von zahlreichen biologischen, chemischen und medizinischen Anwendungen solcher Lab-On-A-Chip Systeme. Lab-On-A-Chip Systeme können mit zahlreichen Vorteilen, verglichen mit herkömmlichen Laboranalysemethoden, aufwarten: Es sind wesentliche geringere Probenvolumina nötig, folglich kann ein Analysevorgang auch wesentlich schneller ablaufen als im herkömmlichen Labor. Die Größe der Bausteine ermöglicht eine sehr hohe Flexibilität und Mobilität, darüber hinaus sind solche Bausteine heutzutage sehr kostengünstig herzustellen und überall problemlos verfügbar. Die geschlossenen Kanäle solcher Systeme bringen allerdings auch einige Nachteile mit sich, die sich durch Verwendung offener Kanäle vermeiden lassen: Ein Vorteil offener Mikrofluidik liegt zunächst einmal darin, dass einem System Flüssigkeitsvolumen sehr einfach und schnell zuzuführen oder aus ihm zu entfernen ist. Weiterhin lassen sich offene Systeme wesentlich leichter reinigen und in ihren Benetzungseigenschaften modifizieren als herkömmliche, geschlossene Systeme. Eine denkbare Methode, um Flüssigkeitsvolumina in einem offenen Mikrofluidiksystem präzise bewegen und kontrollieren zu können, stellen elastisch verformbare Kanalgeometrien dar, bei denen der Kanalquerschnitt nach Bedarf variiert werden kann. Um die Benetzungseigenschaften solcher Systeme besser verstehen zu können, beschäftigt sich diese Arbeit im weiteren Verlauf mit Be- und Entnetzungsexperimenten in linearen, viskoelastischen Gräben.

Kapitel 2: Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen. Zunächst wird der Begriff der Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung eingeführt, anschließend wird im Kapitel Kontaktwinkel und Benetzung das idealisierte Konzept des Young'schen Kontaktwinkels vorgestellt und im Rahmen dieses Konzeptes mögliche Benetzungsszenarien diskutiert. Da das Young'sche Kontaktwinkelkonzept nur Gültigkeit für perfekt glatte und homogene Oberflächen besitzt, wird anschließend der Übergang vom idealisierten zum realen System diskutiert. Dies geschieht durch die Betrachtung von rauen und chemisch inhomogenen Substraten, auf denen der sogenannte Pinning-Effekt auftritt. Im nächsten Schritt wird zunächst die Wenzelgleichung diskutiert, welche eine gemittelte Oberflächenrauigkeit eines Substrats berücksichtigt, und anschließend die Cassie-Baxter-Gleichung, in die auch chemische Inhomogenitäten eines Substrats mit eingehen. Anschließend werden der Kapillareffekt sowie die Kapillarlänge vorgestellt, die eine Abschätzung für den Einfluss von Gravitationseffekten auf Flüssigkeitsmorphologien darstellt. Zur Beschreibung der Einflüsse eines benetzenden Flüssigkeitsfilmes auf ein elastisches Substrat wird die elasto-kapillare Länge eingeführt, diese vergleicht die Biegesteifigkeit eines Materials mit der Oberflächenspannung einer benetzenden Flüssigkeit.

2.1 Die Oberflächenspannung

Der Effekt der Oberflächenenergie oder auch Oberflächenspannung ist eine intrinsische Eigenschaft aller Flüssigkeiten. Wie alle physikalischen Systeme streben auch Flüssigkeiten stets eine Energieminimierung an. Zwischen nächsten Nachbarn innerhalb einer Flüssigkeit wirken attraktive Kohäsionskräfte, diese bewirken einen Zusammenhalt zwischen den Molekülen. Solange ein Molekül sich innerhalb des Flüssigkeitsvolumens aufhält, wechselwirkt es gleichmäßig verteilt in allen Raumrichtungen mit seinen Nachbarmolekülen und es erfährt somit, wie in Abbildung 1 zu sehen, keine resultierende Kraft. An der Oberfläche der Flüssigkeit fehlen jedoch in Richtung der Grenzfläche diese nächsten Nachbarmoleküle. Dadurch wirkt auf dieses Molekül eine von der Grenzfläche weg in Richtung des Flüssigkeitsvolumens gerichtete, resultierende Kraft, siehe Abbildung 1 [1].

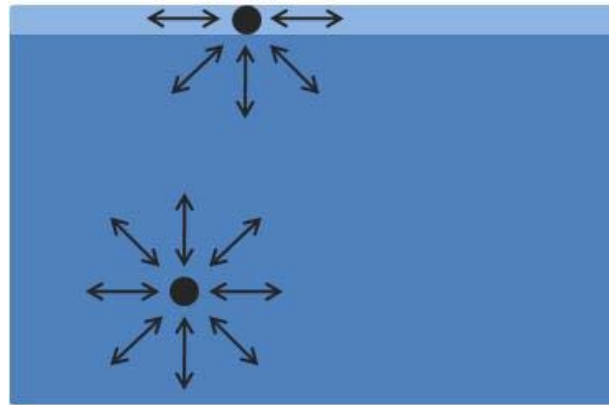


Abbildung 1: Zur Oberflächenspannung: Vergleich eines Moleküls im Flüssigkeitsvolumen mit einem Molekül an der Oberfläche der Flüssigkeit, die jeweiligen Bindungen werden durch Pfeile symbolisiert [1].

Sobald bei konstant gehaltenem Volumen die Oberfläche der Flüssigkeit vergrößert wird, müssen immer mehr Moleküle aus dem Flüssigkeitsvolumen heraus an die Oberfläche gelangen. Es müssen also Bindungen zwischen denjenigen Atomen, die an die Oberfläche wandern und deren nächsten Nachbarn aufgebrochen werden. Dazu ist eine Energiezufuhr von außen in das System erforderlich, es muss Arbeit verrichtet werden, um die Oberfläche einer Flüssigkeit bei konstantem Volumen zu vergrößern. Diese Arbeit bzw. Energie äußert sich in der sogenannten Grenzflächenenergie der Flüssigkeit. Die Grenzflächenenergie oder Oberflächenspannung σ zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist definiert als die Arbeit, die pro Flächenzuwachs zur Oberflächenvergrößerung aufgewendet werden muss. Somit hat die Oberflächenenergie die Einheit Energie pro Fläche [J/m^2]. Alternativ lässt sich die Oberflächenenergie auch als eine Kraft pro Länge [N/m] auffassen, aus dieser Betrachtungsweise entstammt der Begriff der Oberflächenspannung. Der energetisch günstigste Zustand für eine Flüssigkeit ist deshalb immer jeweils derjenige mit der kleinsten Oberfläche für das vorgegebene Volumen. Da ein physikalisches System wie eingangs beschrieben stets dem Zustand minimaler Energie entgegenstrebt und die Kugelform unter allen geometrischen Formen diejenige mit kleinster Oberfläche bei einem gegebenen Volumen darstellt, ist ein Flüssigkeitstropfen stets bestrebt, eine Kugelform anzunehmen [1].

Durch die Oberflächenspannung und die Krümmung der Oberfläche entsteht innerhalb eines Flüssigkeitstropfens ein erhöhter Druck im Vergleich zur Umgebung, diesen Druck nennt man Laplacedruck. Er lässt sich für beliebige Oberflächen schreiben als [2]:

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

In dieser Formel entsprechen r_1 und r_2 den Hauptkrümmungsradien des Tropfens und σ der Oberflächenspannung der Flüssigkeit [2].

2.2 Kontaktwinkel und Benetzung

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf ein festes, ebenes Substrat aufgebracht, so bildet der Tropfen die Form einer Kugelkappe aus und es entsteht zusätzlich zur Luft-Flüssig-Grenzfläche eine weitere Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Insgesamt wirken in dem System eines Tropfens auf einer festen Unterlage also drei Grenzflächenenergien: Die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase („ σ_{SL} “), flüssiger und gasförmiger Phase („ σ_{LV} “) und fester und gasförmiger Phase („ σ_{SV} “).

Beim Aufbringen eines Tropfens auf das Substrat bildet sich entlang der äußeren Berandung der Kontaktfläche zwischen der flüssigen, der festen und der Gasphase die sogenannte Dreiphasenkontaktlinie. Diese hat bei einem Tropfen auf einer perfekt glatten und homogenen Oberfläche die Form eines Kreises. Der sogenannte Kontaktwinkel θ wird in diesem System als derjenige Winkel definiert, den ein Tropfen mit der Oberfläche des Substrats entlang dieser Dreiphasenkontaktlinie im mechanischen Gleichgewicht einschließt. Abbildung 2 veranschaulicht den Kontaktwinkel und die Lagebeziehungen der Grenzflächenspannungen zueinander.

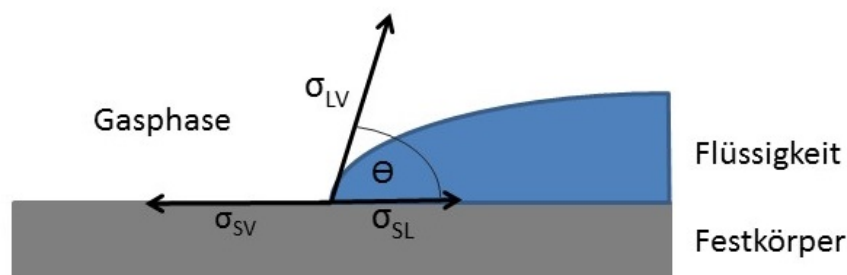


Abbildung 2: Kontaktwinkel nach Young. Dabei beschreibt θ den Kontaktwinkel, σ_{LV} bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und Gasphase, σ_{SV} die Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase und σ_{SL} die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase.

Bereits im Jahre 1805 verknüpfte Thomas Young als Erster den Kontaktwinkel θ mit den Grenzflächenspannungen aus Abbildung 2 [3]. Wird im Querschnitt durch die Anordnung im Punkt der Dreiphasenkontaktlinie das horizontale Gleichgewicht zwischen den drei Grenzflächenspannungen betrachtet, so folgt:

$$\sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta) = 0$$

Aus dieser Bedingung folgt nach Auflösen nach dem Kontaktwinkel die sogenannte Young'sche Gleichung für den Kontaktwinkel Θ :

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}$$

Diese Beziehung gilt vom makroskopischen Standpunkt aus gesehen ausschließlich für den Fall perfekt glatter, topografisch wie chemisch homogener Oberflächen und aufgrund der Herleitung auch ausschließlich für den Fall des mechanischen Kräftegleichgewichts.

Je nachdem, in welchem Verhältnis die einzelnen Grenzflächenenergien zueinander stehen, können drei grundsätzlich verschiedene Benetzungsszenarien auftreten. Diese sind in Abbildung 3 a) bis c) beschrieben.

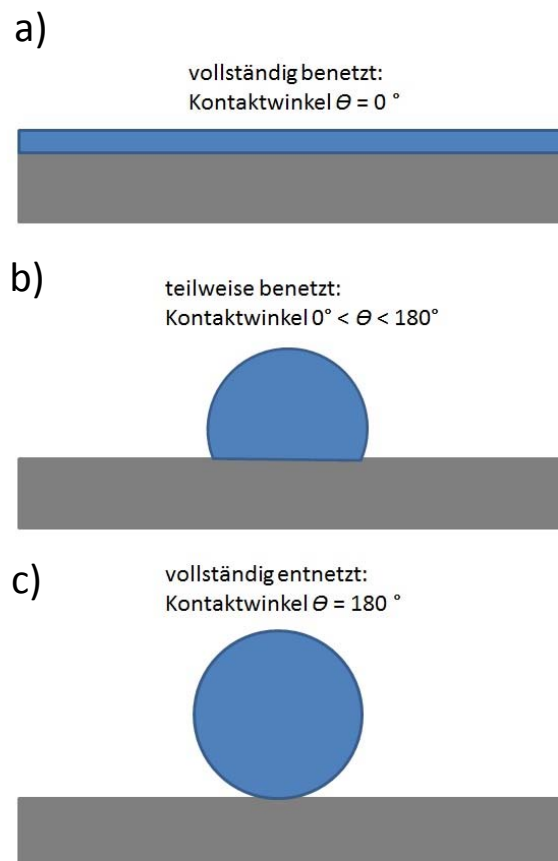


Abbildung 3 a)-c): Benetzungszustände im Abhängigkeit vom Kontaktwinkel Θ zwischen Substrat und Flüssigkeit: a) Bei einem Kontaktwinkel von 0° tritt der Fall vollständiger Benetzung auf. b) Bei einem Kontaktwinkel zwischen 0° und 180° liegt teilweise bzw. partielle Benetzung vor. c) Bei einem Kontaktwinkel von 180° liegt der Fall vollständiger Entnetzung vor.

Beträgt der Kontaktwinkel zwischen Substrat und Flüssigkeit konstant 0° , so spricht man von vollständiger Benetzung, dieser Fall ist in Abbildung 3 a) gezeigt. Bildet ein Tropfen mit kugelförmiger Kappe dagegen einen Kontaktwinkel zwischen 0° und 180° aus, so spricht man von teilweiser oder partieller Benetzung, dieser Fall ist auf Abbildung 3 b) zu erkennen. Bei einem Kontaktwinkel von 180° zwischen Tropfen und Substrat liegt eine vollständige Entnetzung vor, der Tropfen nimmt in diesem Fall eine perfekte Kugelform an, siehe Abbildung 3 c).

2.3 Der Pinning-Effekt

In realen Systemen stößt das Konzept des Kontaktwinkels nach Young schnell an seine Grenzen: Sobald die Oberflächen, mit denen ein Flüssigkeitstropfen in Kontakt kommt, chemisch inhomogen, rau bzw. topographisch strukturiert sind, spielt ein weiterer Effekt für die Einstellung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer solchen Oberfläche eine wichtige Rolle: Der sogenannte Pinning-Effekt. Darunter versteht man die Immobilisierung (das „Pinning“) der Dreiphasenkontaktlinie an der Kante einer topographischen Struktur oder an der Grenzfläche zwischen chemisch unterschiedlichen Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächenenergien.

Solange sich eine Flüssigkeitsfront auf einer chemisch homogenen, perfekt glatten Oberfläche bewegt, ist der Kontaktwinkel θ wohldefiniert und die Dreiphasenkontaktlinie folglich frei beweglich. Sobald die Dreiphasenkontaktlinie allerdings eine topographische Kante oder einen Übergang zwischen zwei Bereichen unterschiedlicher Benetzbarkeit erreicht, ist der Kontaktwinkel an dieser Stelle nicht länger wohldefiniert: Es existiert ein (in der nachfolgenden Abbildung rot schraffierter) Bereich, innerhalb dessen sich der Kontaktwinkel frei einstellen kann. Dies ist in Abbildung 4 a) für den Fall einer topografischen Kante [4] und in b) für den Fall chemischer Inhomogenität [5] zu sehen.

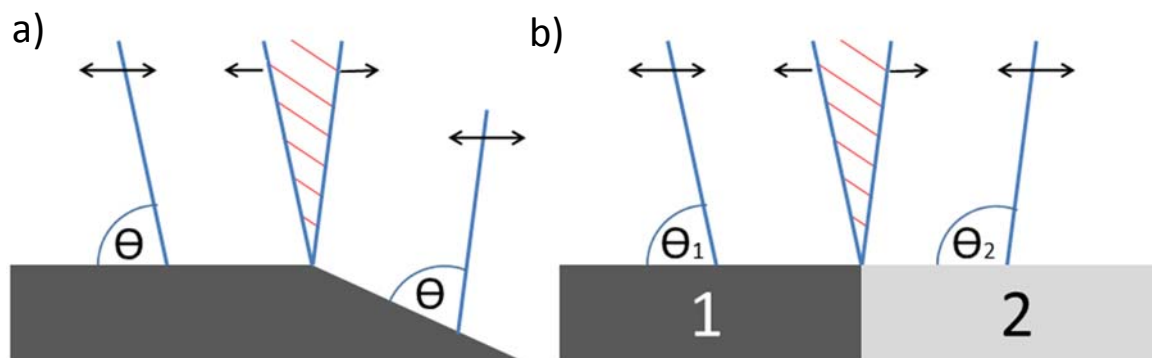


Abbildung 4: a) Skizze einer Flüssigkeitsfront, die sich über eine topographische Kante auf einem ansonsten perfekt glatten und chemisch homogenen Material bewegt. Bei einer Bewegung von links nach rechts über das Substrat kann sie sich so lange frei bewegen, bis sie die Kante erreicht hat. An der Kante kann sich der Kontaktwinkel innerhalb des rot schraffierten Bereichs frei einstellen. Die Dreiphasenkontaktlinie wird an dieser Stelle so lange gepinnt, bis die Flüssigkeitsfront auf der rechten Seite der Kante wieder denselben Kontaktwinkel θ mit dem Substrat bildet wie vor der Kante auf der linken Seite [4]. b) Bewegt sich die Dreiphasenkontaktlinie von links nach rechts über den Übergang zwischen zwei chemisch verschiedenen, topografisch aber homogenen Materialien mit Kontaktwinkeln θ_1 und θ_2 hinweg, so bleibt sie auch in diesem Fall am Übergang gepinnt, solange die Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche in dem rot schraffierten Bereich zwischen θ_1 und θ_2 liegt. Sie bewegt sich erst dann wieder weiter, wenn der Kontaktwinkel im Bereich 2 den Wert θ_2 erreicht hat [5].

Wenn sich die Dreiphasenkontaktlinie in Abbildung 4 a) bzw. b) jeweils von links nach rechts fortbewegt, kann sie sich so lange frei bewegen, bis sie die jeweilige Inhomogenität

erreicht hat. Die Dreiphasenkontaktlinie wird an dieser Inhomogenität anschließend so lange gepinnt, bis der Kontaktwinkel wieder einen wohldefinierten Wert angenommen hat. Erst danach bewegt sie sich nach rechts weiter [4], [5].

In realen Systemen ist in der Regel eine Kombination aus beiden vorgestellten Mechanismen zu erwarten, da reale Proben weder perfekt glatt noch absolut chemisch homogen vorliegen. Der Pinning Effekt hat weitreichende Konsequenzen für reale Systeme, er ist die Ursache für die sogenannte Kontaktwinkelhysterese, die auf realen Oberflächen gemessen wird. Sie ist definiert als:

$$\Delta\theta = \theta_{vor} - \theta_{rück}$$

Die Differenz zwischen vorschreitendem Kontaktwinkel θ_{vor} und rückschreitendem Kontaktwinkel $\theta_{rück}$ wird Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ genannt.

2.4 Wenzel- und Cassie Baxter Gleichung

Im vorherigen Kapitel wurde bereits der Übergang vom idealisierten Young'schen Kontaktwinkel, der nur auf perfekt homogenen Oberflächen Gültigkeit besitzt, hin zu inhomogenen Oberflächen vollzogen. Dabei ging es vor allem um die quasistatische Bewegung einer Dreiphasenkontaktlinie auf einem inhomogenen Substrat. In diesem Kapitel wird nun der Einfluss von über das gesamte Substrat gemittelten Inhomogenitäten auf den statischen Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und dem Substrat untersucht. Die Wenzelgleichung beschreibt topografische Inhomogenitäten, chemische Inhomogenitäten werden durch die Cassie-Baxter Gleichung beschrieben. Natürlich ist auch eine Kombination aus beiden Fällen denkbar.

Wenzel untersuchte den Einfluss rauer Oberflächen auf Benetzungsverhalten und scheinbaren Kontaktwinkel („Wenzel-Kontaktwinkel“) zunächst unter Beibehaltung der chemischen Homogenität [6]: Er führte dazu einen Rauigkeitsfaktor r als Quotient aus gesamter Oberfläche der rauen Struktur und der Projektion dieser Oberfläche auf eine waagerechte Ebene ein:

$$r = \frac{\textit{gesamte Oberfläche}}{\textit{projizierte Oberfläche}}$$

Da die gesamte Oberfläche bei rauen Substraten immer größer ist als die projizierte Oberfläche, muss der Rauigkeitsfaktor r immer größer als eins sein.

Zum Wenzelkontaktwinkel $\theta_{\textit{Wenzel}}$ auf einem rauen Substrat gelangt man, indem die Änderung der Energie einer Oberfläche G bei Verschiebung der Dreiphasenkontaktlinie um ein Wegstück dx betrachtet wird, siehe nachfolgend Abbildung 5.

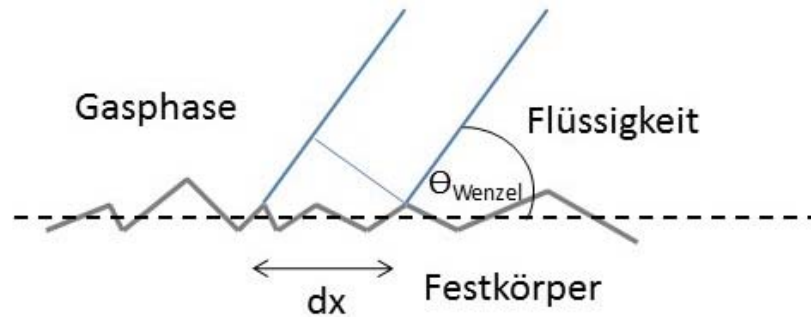


Abbildung 5: Skizze zur Herleitung der Wenzelgleichung aus der Oberflächenenergie: Infinitesimale Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie um eine Strecke dx auf einer rauhen Oberfläche.

Die Änderung dieser Energie dG berechnet sich zu [7]:

$$dG = r (\sigma_{LS} - \sigma_{SV})dx + \sigma_{LV} dx \cos \theta_{Wenzel}$$

Das System versucht seine Oberflächenenergie G zu minimieren, um so einen stabilen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Wird daher dG gleich null und die Younggleichung für $(\sigma_{LS} - \sigma_{SV})$ eingesetzt, so ergibt sich die sogenannte Wenzelgleichung für den Zusammenhang zwischen dem Young'schen Materialkontaktwinkel θ und dem Wenzelkontaktwinkel θ_{Wenzel} auf rauhen Oberflächen:

$$\cos \theta_{Wenzel} = r \cos \theta$$

Da der Rauigkeitsfaktor r immer größer als eins ist, bewirkt eine Rauigkeit nach dieser Gleichung bei einem System mit Materialkontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ stets eine Verkleinerung des Wenzelkontaktwinkels θ_{Wenzel} im Vergleich zum Young'schen Materialkontaktwinkel θ . Bei Systemen mit $\theta > 90^\circ$ wird dagegen stets eine Vergrößerung des Wenzelkontaktwinkels θ_{Wenzel} im Vergleich zum Young'schen Materialkontaktwinkel θ bewirkt. Damit bleibt festzustellen, dass die Benetzungseigenschaften von Systemen mit Materialkontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ durch den Einfluss einer Rauigkeit verbessert und in Systemen mit Materialkontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ verschlechtert werden [7].

Cassie und Baxter erweiterten diese Theorie auf Kompositmaterialien, also Materialien die aus mehreren chemisch verschieden zusammengesetzten Materialien bestehen [8]. Es wurde der Einfluss solcher Materialien auf den sogenannten Cassiekontaktwinkel θ_{Cassie} beschrieben: Bei der Benetzung rauher/strukturierter Substrate können sich beispielsweise Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Flüssigkeitstropfen bilden. Zur Beschreibung des Einflusses solcher Lufteinschlüsse auf den Cassiewinkel θ_{Cassie} wird im einfachsten Fall von

einer grabenförmigen Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt ausgegangen wie in Abbildung 6 zu sehen.

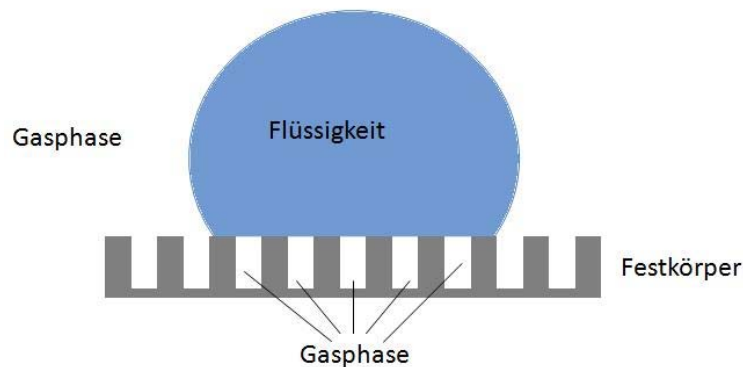


Abbildung 6: Bildung von Luftpools zwischen einem Tropfen im Cassiezustand und einem rauhen Substrat.

Analog zur Wenzelgleichung wird wieder eine Verschiebung der Dreiphasenkontaktlinie um ein Stück dx parallel zur strukturierten Oberfläche betrachtet. Die Änderung der Oberflächenenergie G beträgt in diesem Fall [7]:

$$dG = \phi_S (\sigma_{LS} - \sigma_{SV})dx + (1 - \phi_S)\sigma_{LV}dx + \sigma_{LV}dx \cos \theta_{Cassie}$$

ϕ_S beschreibt in dieser Formel den vom Festkörper eingenommenen Anteil an der Gesamtoberfläche, somit ist ϕ_S also immer kleiner als eins.

Für den Fall großer Tropfen (bei denen die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substrat viel größer als die typische Strukturgröße ist) kann die flüssig – gasförmig Grenzfläche im Bereich der Luftpools in diesem Modell als Gerade betrachtet werden. Um nun einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, muss das System seine Energie minimieren: Wird dG analog zur Wenzelgleichung gleich null gesetzt und die erneut die Younggleichung für $(\sigma_{LS} - \sigma_{SV})$ eingesetzt, so ergibt sich die sogenannte Cassie-Baxter-Gleichung, die den Zusammenhang zwischen dem Cassiekontaktwinkel θ_{Cassie} eines Flüssigkeitstropfens auf einer strukturierten Oberfläche mit Luftpools und dem Young'schen Materialkontaktwinkel θ beschreibt [7]:

$$\cos \theta_{Cassie} = -1 + \phi_S (\cos \theta + 1)$$

2.5 Der Kapillareffekt

Wird ein dünnes Röhrchen, eine sogenannte Kapillare, in ein Flüssigkeitsreservoir getaucht, so lassen sich je nach Kontaktwinkel θ zwischen der Flüssigkeit und der Kapillare unterschiedliche Beobachtungen machen. Diese sind in Abbildung 7 dargestellt.

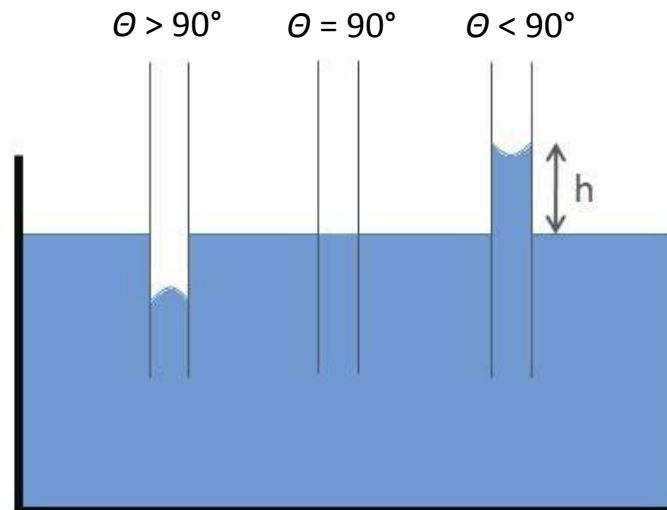


Abbildung 7: Zum Kapillareffekt: Links ein Kapillarröhrchen aus einem Material mit Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ zum Fluid, der Füllpegel in der Kapillare ist niedriger als im Reservoir und der Meniskus ist konvex („Kapillardepression“), in der Mitte ein Kapillarröhrchen mit $\theta = 90^\circ$, die Füllhöhe der Kapillare entspricht der Füllhöhe des Reservoirs. Rechts ein Kapillarröhrchen aus einem Material mit Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ zum Fluid, der Pegel in der Kapillare ist um h höher als im Reservoir und der Meniskus konkav („Kapillaraszension“).

Bildet das Fluid einen Kontaktwinkel von exakt 90° mit dem Kapillarenmaterial aus, so ist die Füllhöhe in der Kapillare identisch mit der Füllhöhe des Reservoirs, siehe Abbildung 7. Ist der Kontaktwinkel zwischen Fluid und Kapillare größer als 90° , so bildet sich ein konvexer Meniskus aus, welcher die Kapillarwände nur schlecht benetzt. Folglich sinkt der Pegel der Flüssigkeitssäule im Vergleich zum Reservoir nach unten. Dieser Fall wird als Kapillardepression bezeichnet. Bildet das Fluid dagegen einen Kontaktwinkel kleiner als 90° mit der Kapillare, so bildet sich ein konkaver Meniskus aus. Dieser ist bestrebt die Kapillarwände so weit wie möglich zu benetzen, wodurch der Flüssigkeitspegel so lange ansteigt, bis entweder das Ende des Kapillarröhrchens erreicht ist oder die nach oben gerichtete resultierende Kraft sich im Gleichgewicht mit der nach unten gerichteten Gewichtskraft der Wassersäule befindet. Dieser Fall wird Kapillaraszension genannt. Die

Kapillaraszension lässt sich beispielsweise dann beobachten, wenn es sich bei der Kapillare um ein dünnes Glasröhrchen handelt und bei dem Fluid um Wasser [1].

Die Steighöhe h eines Fluides in der Kapillare berechnet sich im Fall der Kapillaraszension aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Gewichtskraft der Flüssigkeitssäule und entgegengesetzt wirkender Kapillarkraft zu [1]:

$$h = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta}{r\rho g}$$

Dabei beschreibt σ_{LV} die Oberflächenspannung des Fluides, ρ die Dichte des Fluides, g die Gravitationskonstante, θ den Kontaktwinkel zwischen Fluid und Kapillare und r den Radius des Kapillarröhrchens. Die maximal mögliche Steighöhe wird erreicht, wenn $\cos \theta = 1$ gilt, also für einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$ [1]:

$$h_{max} = \frac{2\sigma}{r\rho g}$$

Werden Kapillarkraft und Gravitationskraft verglichen, so ergibt sich die sogenannte Kapillarlänge L_c . Sie ist definiert als:

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma_{LV}}{\rho g}}$$

Die Kapillarlänge L_c stellt eine Abschätzung des Verhältnisses von Kapillarkraft und Gravitationskraft dar. Der Wert für die Kapillarlänge an der Grenzfläche Wasser/ Luft berechnet sich zu 2,7 mm. Im Bereich dieser Kapillarlänge ist der Quotient aus Kapillarkraft und Gravitationskraft ungefähr gleich eins. Für Tropfen, deren Radius also deutlich kleiner als diese Kapillarlänge ist, lassen sich Gravitationseffekte vernachlässigen, in diesem Fall dominieren allein die Kapillar- bzw. Oberflächenkräfte das Verhalten des Tropfens [9].

2.6 Die elasto-kapillare Länge

In diesem Kapitel wird die elasto-kapillare Länge L_{ec} eingeführt. Diese spielt bei der Beschreibung des Verhaltens elastischer Materialien bei der Wechselwirkung mit Fluiden eine zentrale Rolle, da sie die Biegesteifigkeit des Materials mit dem Einfluss der Oberflächenspannung des benetzenden Fluides korreliert.

Roman und Bico betrachten dazu eine elastische Platte der Länge L , Breite w und Dicke d , die mit einer benetzenden Flüssigkeit mit Oberflächenspannung σ benetzt ist [10]. Nun wird diese Platte in Kontakt mit einem starren Zylinder mit Radius R gebracht, der ebenfalls mit derselben Flüssigkeit benetzt ist, dies ist schematisch in Abbildung 8 gezeigt.

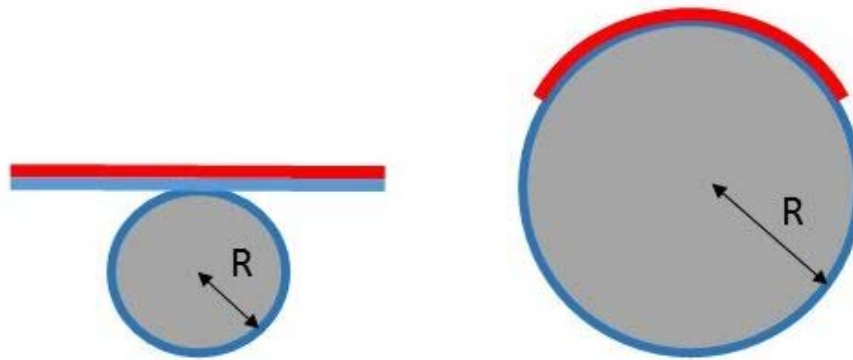


Abbildung 8: Veranschaulichung der elasto-kapillaren Länge L_{ec} : Eine mit einer Flüssigkeit benetzte, elastische Platte der Länge L , Breite w und Dicke d (in rot) wird mit einem Zylinder mit Radius R , der mit derselben Flüssigkeit benetzt ist, in Kontakt gebracht. Rechts: Die Platte schmiegt sich spontan an den Zylinder an, sofern $R > L_{ec}/2$ erfüllt ist [10].

Würde die Platte nun um den Zylinder gelegt werden, so ergäbe sich in dem System ein Gewinn an Oberflächenenergie von $\Delta G = 2\sigma wL$. Zugleich würde dann die Energie, die in der elastischen Verformung gespeichert wäre, um $\Delta E_{elastic} = BwL/2R^2$ ansteigen. Dabei ist B die Biegesteifigkeit, definiert als $B = Ed^3/12(1-\nu^2)$, wobei E das Youngmodul und ν das Poissonverhältnis sind. Die Bedingung dafür, dass sich die Platte spontan an den Zylinder anschmiegt ist, dass der Gewinn an Oberflächenenergie größer ist als die Energie, die zur Deformation aufgebracht werden muss.

Die Bedingung zum Anschmiegen muss also lauten:

$$\Delta G > \Delta E_{elastic}$$

$$2\sigma wL > \frac{BwL}{2R^2}$$

Daraus ergibt sich als theoretische Bedingung für das spontane, ideale Anschmiegen der Platte an den Zylinder:

$$R > \frac{\sqrt{B/\sigma}}{2}$$

Somit macht es Sinn, den Ausdruck $\sqrt{B/\sigma}$ als sogenannte elasto-kapillare Länge L_{ec} zu definieren:

$$L_{ec} = \sqrt{B/\sigma}$$

Die so definierte elasto-kapillare Länge vergleicht nun Biegesteifigkeit des betrachteten Materials und Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit miteinander [10]. Anschaulich bedeutet dies, dass eine elastische Struktur von der Oberflächenspannung einer benetzenden Flüssigkeit verformt werden kann, sobald ihre Länge L deutlich über der „kritischen“ elasto-kapillaren Länge L_{ec} liegt. Liegt ihre Länge dagegen deutlich unter der elastokapillaren Länge, so bleibt die Struktur in ihrem Ursprungszustand [11].

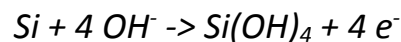
Kapitel 3: Stand der Forschung

Lineare Mikrostrukturen üben bei einer Benetzung mit einem Fluid einen starken Einfluss auf die dann auftretenden Benetzungsmorphologien aus: Für Kontaktwinkel oberhalb eines kritischen Schwellwertes zeigen lineare Strukturen bei Benetzung anisotrope Tropfenformen: Die Tropfen zeigen eine deutlich elongierte Form entlang der Strukturrichtung. Solche linearen Mikrostrukturen werden von der Natur vielfach dazu genutzt, (Regen)-Wasser gerichtet abzuleiten. Dieser Effekt lässt sich in der Pflanzenwelt beispielsweise bei den Korbblütlern (Asteraceae) [12] oder auf Reisblättern beobachten [13], in der Tierwelt am Beispiel des namibischen Wüstenkäfers, der kleinste Wassermengen mit seinen linear strukturiertem Flügeln sammeln und gezielt zu seinem Mund leiten kann [14] oder am Beispiel des Schmetterlings „Morpho Aega“ [15]. Die Flügel dieses Schmetterlings zeigen lineare Mikrokanäle, bestehend aus Spitzen auf Nanometerskala, die vom Zentrum seines Körpers radial nach außen verlaufen. Je nach Ausrichtung seiner Flügel nach oben oder nach unten rollen Wassertropfen entweder auf diesen Spitzen ganz leicht entlang dieser Kanäle von den Flügeln nach außen ab, oder sie bleiben entgegengesetzt zu dieser Richtung festgepinnt. Diese in der Natur erprobten Eigenschaften möchte man sich natürlich auch gerne auf künstlich hergestellten Oberflächen zu Nutze machen, z.B. wenn es nach dem Vorbild der Lotuspflanze [16], [17] in Verbindung von Mikrostrukturen mit hohen Kontaktwinkeln um die Weiterentwicklung von Selbstreinigungseigenschaften geht [18]. Die denkbaren Anwendungen reichen dabei von einer Reibungsverminderung entsprechend behandelter Schiffsrümpfe im Wasser [19] über eine Beschichtung zur Hemmung von biologischen Ablagerungen wie z.B. Algenbefall an Schiffsrümpfen unter Wasser [20] bis hin zu superhydrophoben Beschichtungen, welche beispielsweise eine Vereisung von Flugzeugtragflächen effektiv verhindern können [21].

Eine weitere Anwendung liegt in mikrofluidischen „Lab-on-a-chip“ Bausteinen nach biologischem Vorbild, in denen kleinste Flüssigkeitsvolumina präzise bewegt und kontrolliert werden sollen [22]. Solche Bausteine arbeiten mit extrem geringen Flüssigkeitsvolumina, für eine Blutzuckermessung [23] oder die Bestimmung des Blutalkoholpegels [24] reicht bereits heute ein kleiner Tropfen Blut aus. Für mikrofluidische bzw. biologische oder chemische Anwendungen im Kontext der genannten „Lab-on-a-Chip“ Bausteine ist zunächst einmal das grundlegende Verständnis des Verhaltens von Fluiden in linearen Mikrogräben von großer Bedeutung [22], [25]–[27]: Im Vergleich zu den etablierten geschlossenen „Lab-on-a-Chip“ Mikrofluidikanwendungen bieten vergleichbare offene Mikrofluidikbausteine diverse Vorteile: Offene Mikrofluidikstrukturen sind im Vergleich zu geschlossenen Strukturen deutlich weniger anfällig für ein Verstopfen der Kanäle, selbst im selten eintretenden Falle

eines Verstopfens lassen sich die Kanäle sehr leicht reinigen und wiederverwenden [28]. Zudem sind offene Kanalgeometrien in ihrer Benetzbarkeit verhältnismäßig einfach zu manipulieren [29] und es ist sehr einfach, ein Probenvolumen in den Kanälen mittels Pipettierung zu manipulieren [30], [31]. Durch ein Zusammenspiel von kontrollierter Verdunstung und in den Systemen wirkenden Kapillarkräften können in entsprechenden offenen mikrofluidischen Netzwerken dazu sehr kleine Flussgeschwindigkeiten zwischen 1,2 nL/s und 30 pL/s generiert und kontrolliert werden [32].

Die Herstellung solcher künstlicher, chemisch oder topographisch mikrostrukturierter Oberflächen umfasst dabei Techniken wie anisotrope chemische Ätzverfahren [33], chemisches Aufdampfen von Strukturen auf Oberflächen [34], [35], heiße Stempeldruckverfahren [36], Mikrokontaktdrucken [37] oder weiche Lithografieverfahren [38]. Den Ätzverfahren liegt eine chemische Reaktion zwischen stark alkalischen Ätzmedien mit pH-Werten größer als 12 und dem kristallin vorliegenden Silizium zu Grunde [39]:



Je nach Orientierung der Kristallebenen im verwendeten Silizium braucht die chemische Reaktion unterschiedliche Aktivierungsenergien. Dies führt zu verschiedenen Ätzraten in verschiedenen Orientierungen und zu einem anisotropen Ätzvorgang. Je nach Orientierung der Kristalle lassen sich durch diese unterschiedlichen Ätzraten verschiedene Geometrien realisieren: (110) orientierte Wafer zeigen nach dem Ätzen Gräben mit rechteckigem Querschnitt, (100) Wafer zeigen dagegen V-förmige Gräben [33]. Eine chemische Strukturierung einer Probe kann im einfachsten Fall mittels Aufdampfen von Chemikalien durch ein Elektronenmikroskopiegitter erfolgen [34]. Eine exaktere Methode nutzt einen fokussierten Ionenstrahl, um topografische Strukturen chemisch aufzudampfen [35]: Durch die geladenen Ionen im Strahl scheiden sich Anteile eines Gases aus der Gasphase heraus gezielt als Feststoff auf der Probe ab. Somit kann mit diesem Verfahren schichtweise eine Struktur aufgebaut werden. Heiße Stempeldruckverfahren kommen seit den 1990er Jahren vermehrt zum Einsatz, speziell wenn es um die Herstellung von Mikrostrukturen in Polymeren geht [36]. Dabei wird ein solider Stempel stark erhitzt und ein Polymer (typischerweise Polymethylmetacrylat PMMA oder Polycarbonat PC) unter hohem Druck in diesen Stempel injiziert. Nach dem Abkühlen kann der Polymerabdruck aus dem Stempel entfernt und im Experiment eingesetzt werden. Die Vorteile liegen in der hohen Flexibilität und einer Kostenersparnis im Vergleich zu den Vorgängermethoden, bei denen Mikrostrukturen aufwändig in Glas oder Silizium hergestellt wurden. Das Mikrokontaktdrucken wird als Methode verwendet, um chemisch strukturierte Substrate herzustellen, z.B. eine Probe mit abwechselnd hydrophoben und hydrophilem Streifenmuster [37]. Dazu wird zunächst ein PDMS Stempel erstellt, mit dem die „Tusche“ auf das gewünschte Substrat gedruckt wird. Die „Tusche“ kann dabei zur Strukturierung von Wasser, Salz, organischen Lösungsmitteln, Metallen, Polymeren, DNA,

Proteine oder Zellen genutzt werden. Weiche Lithografieverfahren können genutzt werden, um Strukturen zwischen 30 nm und 500 μm Größe herzustellen [38]. Dabei wird zunächst eine Abgussform mittels Fotolithografie erstellt und diese dann in gummiartigem PDMS abgegossen. Von einer einmal hergestellten Abgussform lassen sich sehr einfach, schnell und kostengünstig viele PDMS Abgüsse erstellen. Somit eignen sich weiche Lithografie-Methoden beispielsweise sehr gut für die Herstellung der Stempel, die für das Mikrokontaktdrucken erforderlich sind.

Kapitel 4: Methoden

Alle in den Experimenten verwendeten Substrate wurden mittels ein- oder mehrstufiger Abgussverfahren hergestellt. Die Grundlage dazu bilden jeweils starre, linear mikrostrukturierte Substrate. Zunächst wird deren Herstellung beschrieben, dann wird die OTS Silanisierung als Methode zur hydrophoben Oberflächenfunktionalisierung vorgestellt und es wird eine Übersicht über die Geometrien der verwendeten Substrate gegeben. Anschließend werden verschiedene Polymersubstrate sowie die Abgussprozesse, die zu ihrer Herstellung angewendet wurden, vorgestellt. Im Weiteren werden spezielle Eigenschaften und Grenzen dieser Abgussverfahren sowie weitere Aspekte der Präparation der hergestellten Substrate, beispielsweise gezielte Kontaktwinkelmanipulationen, diskutiert. Abschließend werden alle in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbauten und die zugehörigen Versuchsdurchführungen beschrieben.

4.1 Feste Substrate als primäre Abgussform

4.1.1 Herstellung der Substrate

In diesem Kapitel werden zunächst die Herstellungsverfahren der primären, starren Abgussformen („Master“) beschrieben.

Der primäre Master für Substrate mit rechteckigem Grabenquerschnitt mit einer Strukturhöhe von 4 μm wurde mittels Standardmethoden der weichen Lithografie hergestellt. Zunächst wurden die Strukturen mit dem Programm „AutoCAD Mechanical“ (Autodesk, Inc.) gezeichnet. Auf Grundlage dieser Daten wurde eine Chromfotomaske bei der ML&C GmbH bestellt. Im Reinraum wird auf einen 2“-Siliziumwafer zunächst Omnicoat, eine Art Haftvermittler, aufgeschleudert und vorgebacken. Anschließend wird der Fotolack vom Typ *SU-8 2005* (MicroChem Corp.) aufgeschleudert und vorgebacken („weichbacken“, genaues Rezept mit allen verwendeten Parametern siehe Anhang A). Durch die Prozedur des Weichbackens verflüchtigen sich noch im Fotolack befindliche Lösungsmittelreste, die die Qualität des hergestellten Masters negativ beeinflussen könnten. Im nächsten Schritt wird die Chromfotomaske mit den gewünschten Strukturen auf den vorgebackenen Fotolack gelegt und mittels eines UV-Belichters durch die entsprechende Maske hindurch belichtet. Im Anschluss an das Belichten wird der Fotolack

nachgebacken, dieser Vorgang unterstützt bzw. beschleunigt den Vernetzungsprozess innerhalb des Fotolacks. Anschließend erfolgt ein Bad des belichteten und nachgebackenen Fotolacks in einer Entwicklerlösung (*mr-Dev 600*, MicroChem. Corp.). Da der verwendete Fotolack ein sogenannter Negativlack ist, werden alle unbelichteten Teile des Fotolacks bei diesem Bad abgelöst (bei einem Positivlack würden die belichteten Teile des Fotolacks im Entwicklerbad abgelöst werden). Übrig bleibt die gewünschte Struktur im verwendeten Fotolack.

Anisotrope chemische Ätzverfahren wie in Kapitel 3 beschrieben wurden angewendet, um Siliziumstrukturen topographisch zu strukturieren: (110) orientierte Siliziumwafer bildeten die Grundlage für eine Strukturierung durch Gräben mit rechteckigem Querschnitt, (100) Wafer wurden zur Herstellung V-förmiger Gräben verwendet [33]. Rechteckige Grabengeometrien mit einer Strukturtiefe von 30 μm wurden in Originalbemaßung mit Hilfe des Auto CAD Programms „Auto CAD Mechanical 2009“ der Firma Autodesk erstellt und von der Firma IMS Chips Germany (Stuttgart) in einen Silizium Wafer mit 6 Zoll Durchmesser nasschemisch geätzt. Der primäre Master für die Substrate mit V-förmigen Grabenquerschnitt wurde vom Zentrum für Mikromechanik in Chemnitz mittels Standard-Lithografiemethoden und einem anschließendem anisotropen, nasschemischen Ätzverfahren in Silizium hergestellt.

Für die U-förmigen Gräben wurde der primäre Master von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Frank Mücklich (Universität des Saarlandes) mittels holografischer LASER-Abalation in Polyimid hergestellt.

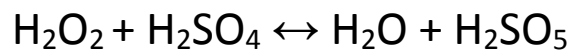
4.1.2 Silanisierung

Um einen gummiartigen PDMS Abguss wieder problemlos aus der Siliziumform herauslösen zu können, wurden die Siliziumoberflächen hydrophob funktionalisiert. Dies geschah durch eine Behandlung mit Octadecyltrichlorsilan (kurz OTS) der Firma ABCR, diese Silanisierung erfolgte nasschemisch. Durch diese Hydrophobisierung wird die Oberflächenenergie des Siliziums abgesenkt und das PDMS haftet deutlich weniger stark am Silizium. Das OTS bildet eine sich selbst anordnende Monolage von Atomen auf dem Silizium aus, einen sogenannten SAM (Self-Assembling-Monolayer), welcher kovalent gebunden ist [40]. Dadurch ist die OTS Silanisierung recht robust und übersteht auch mehrere Abgüsse mit PDMS problemlos, umso mehr, je niedriger das Aspektverhältnis der Struktur ist.

Bereits kleinste Mengen Staub oder sonstige Verunreinigungen beeinträchtigen die Qualität der Silanisierung und damit der Abgüsse stark. Alle Schritte zur Reinigung und Vorbereitung des Siliziumwafers auf die Silanisierung und die Silanisierung selbst, werden

daher unter einer Sicherheitswerkbank (Thermo Scientific Sicherheitswerkbank MSC Advantage) ausgeführt, welche Reinraumatmosfera garantiert.

Für die Qualität und die Haltbarkeit der Silanisierung ist eine gründliche Reinigung der Siliziumwafer vor dem Aufbringen der Silanschicht entscheidend. Auf den Silizium-Wafern können sich Rückstände vom Ätzverfahren oder vom Poliervorgang befinden, welche die kovalente Anbindung der Silanschicht an die Oberfläche behindern bzw. hemmen können. Zur Reinigung wurde ein mehrstufiges Verfahren angewendet: Zunächst wurde der Siliziumwafer von groben Partikeln gereinigt, dazu kam der Snow Jet zum Einsatz: Der Siliziumwafer wird bei diesem Verfahren erhitzt und mit Kohlenstoffdioxid Kristallen gereinigt. CO₂ ist ein gutes Lösungsmittel für organische Stoffe und daher in der Lage, organische Verschmutzungen zu beseitigen. Beim Auftreffen der Mischung aus CO₂ Gas und CO₂ Kristallen auf die heiße Siliziumoberfläche übertragen die CO₂ Kristalle einen Impuls auf fest sitzende Schmutzpartikel und lösen diese. Durch die hohen Temperaturen wird die Adsorption von Wasser aus der Luft auf der Probe und damit eine Neuverschmutzung verhindert. Ein zweiter Vorreinigungsschritt erfolgte mittels organischer Lösemittel (Ethanol, Aceton, Toluol jeweils in p.a. Qualität von Sigma Aldrich) im Ultraschallbad. Im Hauptreinigungsschritt wurde eine stark oxidierende Peroxomonoschwefelsäure-Lösung (H₂SO₅) zur Reinigung von verbliebenen organischen Verschmutzungen verwendet. Dieser Schritt bestand aus einem 30 minütigen Bad in Wasserstoffperoxid-Lösung (H₂O₂, 33 %, p.a., Acros Organics) im Verhältnis 1:1 gemischt mit konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄, 95 %, p.a., VWR) [40]. Es läuft folgende chemische Reaktion ab:



Im Anschluss mussten verbliebene Säurereste abgespült werden. Dies erfolgte in mehreren Schritten mit kochend heißem Reinstwasser. Anschließend wurde der gereinigte Wafer mit Stickstoff getrocknet [40], [41].

Die OTS Lösung wurde aus 10 ml Bicyclohexan (99 %, Acros Organics) 8 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff (99 %, p.a., Sigma Aldrich) und 4 Tropfen Octadecyltrichlorsilan (92 %, ABCR) angesetzt. Da die OTS Moleküle in der Lösung in Gegenwart von Wasser sofort zu einem Polymer vernetzen, wurde die Lösung erst unmittelbar vor der Silanisierung in trockener Umgebung angesetzt [41]. Nach einem 15 minütigen Bad wurde der Wafer aus der OTS Lösung entnommen und mit Chloroform abgespült, wie in [40] und [41] beschrieben. Durch diese Prozedur werden vorschreitende Kontaktwinkel von Reinstwasser auf Silizium von bis zu 115° erzielt [42].

4.1.3 Geometrien der festen Substrate

Die primären Master in Silizium sind so gestaltet, dass die Trennwände in der endgültigen Probe auf einer ebenen Fläche freistehend sind. Die Tiefe der Strukturen beträgt konstant 30 μm , die Grabenbreiten variieren zwischen 3,6 μm und 80 μm . Diese Geometrien sind auf zwei Wafern realisiert, ihre Abmessungen sind entsprechend in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelistet. Die Benennung in den Tabellen erfolgt wie in Abbildung 9 skizziert.

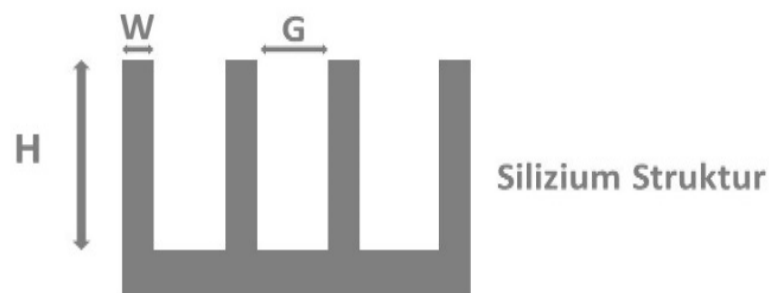


Abbildung 9: Querschnitt durch die Silizium Grabenstruktur, H bezeichnet die Höhe der Trennwände, W bezeichnet die Breite der Trennwände (Lamellen), G bezeichnet die Grabenbreite, das Aspektverhältnis der Lamellen ist als H/W definiert, das der Gräben als H/G .

Feld #	Strukturtiefe [μm]	Breite G der Gräben [μm]	Breite W der Stege "w" [μm]	Breite W der Stege "w1" [μm]	Breite W der Stege "w2" [μm]
1	30	10	10,0	15,0	6,7
2	30	8,6	8,6	12,9	5,7
3	30	7,5	7,5	11,3	5,0
4	30	6,7	6,7	10,0	4,4
5	30	6,0	6,0	9,0	4,0
6	30	5,5	5,5	8,2	3,6

Tabelle 1: Übersicht der Bemaßungen der Abgussform für Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Auf diesem Wafer stehen drei verschiedene Typen von Geometrien zur Verfügung: Beim mit „w“ indizierten Typ haben die Trennwände im Silizium exakt die gleiche Breite wie die Gräben, beim mit „w1“ indizierten Typ sind die Trennwände um den Faktor 1,5 breiter als die Gräben, beim mit „w2“ indizierten Typ sind die Trennwände um den Faktor 0,67 schmaler als die Gräben. Aufgrund dieser Auslegung bleibt innerhalb eines Feldes das Aspektverhältnis jeweils konstant.

Strukturtiefe H [μm]	Mögliche Breiten der Gräben G [μm]	Mögliche Stegbreiten W [μm]
30	5	4
	5,5	7
	6	10
	6,7	13
	7,5	16
	8,6	19
	10	25
	12	30
		35
		40
		45
		50
		55
		60
		70
		80

Tabelle 2: Übersicht der Bemaßungen der Abgussform für Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Auf diesem Wafer sind alle Kombinationen der aufgeführten Werte für Grabenbreite und Trennwandstärke realisiert, bei dieser Geometrie bleiben einmal die Grabenbreiten konstant und die Trennwandstärken variieren und umgekehrt.

Wie in 4.1.1 beschrieben, wurden weitere Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt, V-förmigem Grabenquerschnitt und U-förmigem Grabenquerschnitt verwendet. Die Charakterisierung dieser Strukturen mittels Rasterelektronenmikroskopie ist auf Abbildung 10 zu sehen.

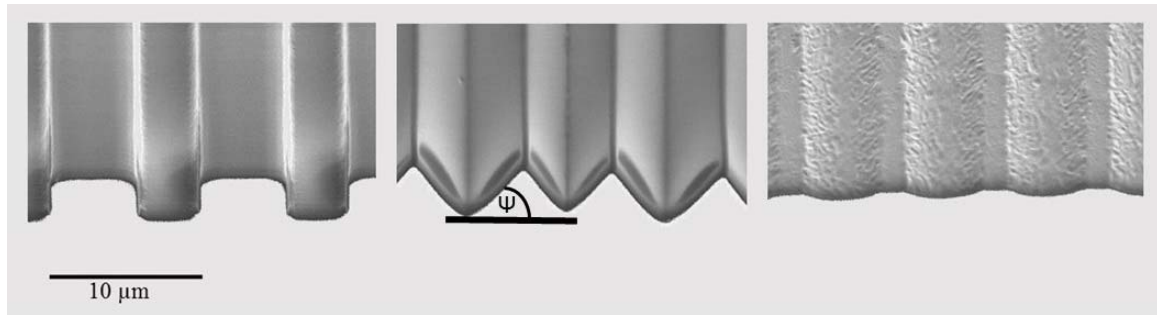


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der im Experiment verwendeten Substrate mit rechteckigem, V-förmigem und U-förmigem Grabenquerschnitt. Der Winkel ψ beschreibt den Kantenwinkel der V-förmigen Gräben mit $\psi = 54,7^\circ$.

Die mittels Standardmethoden der weichen Lithografie hergestellten Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt haben jeweils eine Tiefe von $4\ \mu\text{m}$. Es wurde je eine Abgussform mit Periodizität $10\ \mu\text{m}$ und $20\ \mu\text{m}$ hergestellt. Das Aspektverhältnis ($X = \text{Tiefe}/\text{Breite}$ der Gräben) beträgt $X = 0,8$ für die Probe mit $10\ \mu\text{m}$ Periodizität und $X = 0,4$ für die Probe mit $20\ \mu\text{m}$ Periodizität.

Die in Silizium geätzten V-förmigen Gräben weisen einen Kantenwinkel ψ von $54,7^\circ$ und eine Periodizität von $7\ \mu\text{m}$ auf. Der Wert des Kantenwinkels ψ von $54,7^\circ$ hat seine Ursache in der Kristallgeometrie des Siliziums, aus dem die ursprüngliche Abgussform der Probe wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben über einen anisotropen Ätzprozess hergestellt wurde.

Die mittels holografischer LASER-Abalation hergestellten U-förmigen Gräben wurden ebenfalls in einer Periodizität von $7\ \mu\text{m}$ realisiert.

Die in diesem Kapitel beschriebenen, starren Substrate verschiedenartiger Querschnitte dienen als Grundlage zur Herstellung von Polymersubstraten. Diese Polymersubstrate werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

4.2 Polymersubstrate

Zur Durchführung der Experimente wurden elastische und starre Substrate aus verschiedenen Polymermaterialien verwendet. Elastische Polymersubstrate aus Polydimethylsiloxan wurden sowohl direkt zur Durchführung von Experimenten, wie auch bei den zweistufigen Abgussprozessen als sekundäre Abgussform für die Herstellung des eigentlichen Substrats aus UV aushärtbarem Kleber verwendet.

4.2.1 Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein Polymer auf Siliziumbasis mit gummiartigen Eigenschaften. Das Material wird zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten elastischen Strukturen verwendet. Die Summenformel von PDMS lautet $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, seine Strukturformel ist auf Abbildung 11 zu sehen.

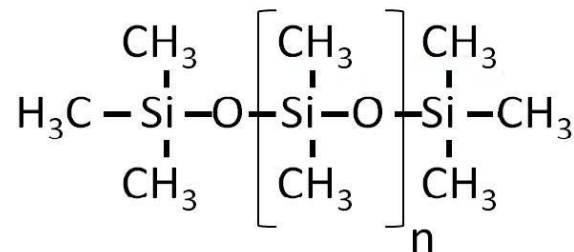


Abbildung 11: Strukturformel Polydimethylsiloxan.

PDMS besteht aus Vorpolymer und Quervernetzer. Nach der Vermischung von Vorpolymer und Quervernetzer im Verhältnis 10:1 vernetzt das vinyl-terminierte Vorpolymer unter Zuhilfenahme kurzer Hydrosilanquervernetzer mit einem Platinkomplex als Katalysator [43].

In dieser Arbeit wurde PDMS vom Typ Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit der Firma Dow Corning (USA, Niederlassung Wiesbaden) verwendet. Sylgard 184 enthält Silizium Füllerpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften des Sylgard 184. Beim Sylgard 184 werden Vorpolymer und Quervernetzer laut Hersteller im Gewichtsverhältnis von 10:1 vermischt, der Vernetzungsprozess wird durch Wärmezufuhr beschleunigt [44]. Damit alle Strukturen in voller Höhe sauber abgeformt werden, wird das noch unvernetzte Gemisch aus Vorpolymer und Quervernetzer mit Hilfe eines Exsikkators in die Siliziumstrukturen

gezogen, als Nebeneffekt werden auf diese Art und Weise sämtliche Luftporen aus dem Abguss entfernt. Zum Vernetzen muss das Gemisch wie vom Hersteller angegeben entweder für mindestens 45 Minuten bei 110°C auf einer Heizplatte oder für 3 Stunden in einem Ofen bei 70°C erhitzt werden [44]. Somit wird eine weitgehend komplette Quervernetzung im gesamten Volumen erreicht.

4.2.2 Oberflächencharakterisierung und Kontaktwinkelmodifikation der Polydimethylsiloxansubstrate

PDMS vom Typ Sylgard 184 bildet üblicherweise Niedrigenergieoberflächen aus, der vorschreitende Kontaktwinkel für Reinstwasser auf einer Sylgard 184 Oberfläche liegt bei $116^\circ \pm 4^\circ$, der rückschreitende Kontaktwinkel beträgt $99^\circ \pm 3^\circ$ [42]. Diese Werte wurden in einer Reihe von Kontaktwinkelmessungen auf einer Kontaktwinkelmessbank OCA 20 (Dataphysics, Filderstadt) bestimmt, siehe Abbildung 12.

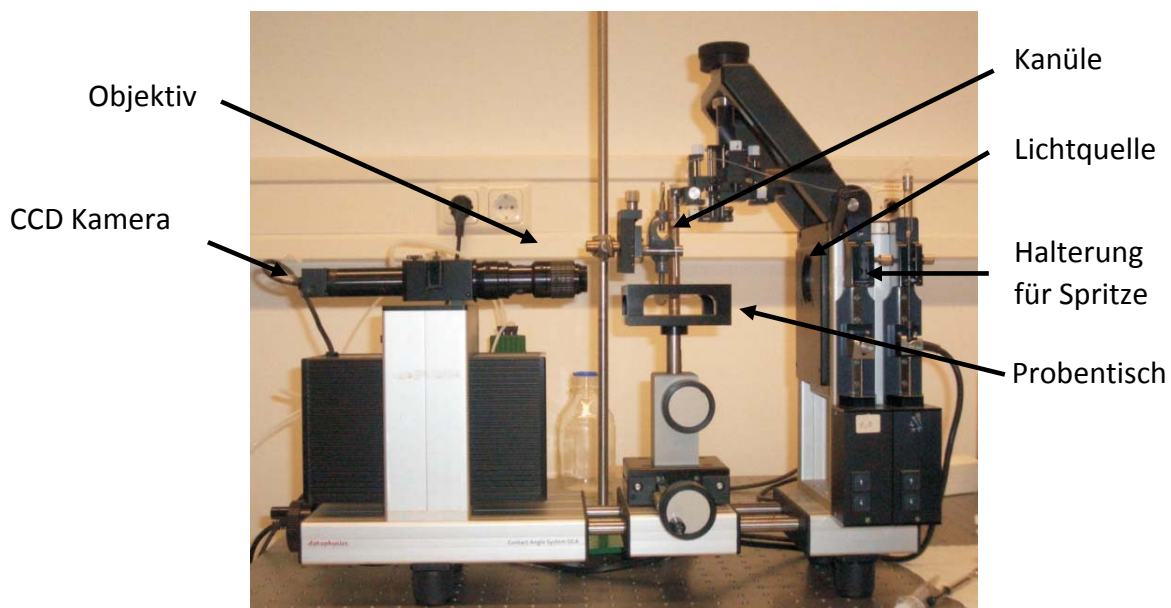


Abbildung 12: Kontaktwinkelmessbank OCA 20, Dataphysics Filderstadt [5].

Gemessen werden Kontaktwinkel auf einer Probe, indem das Volumen eines Tropfens auf einer solchen Probe langsam, quasi statisch, verändert wird. Wird mehr Flüssigkeit auf die Probe appliziert, so wächst das Volumen des entsprechenden Tropfens an. Sobald die Dreiphasenkontaktlinie entpinnt, sie sich also zu bewegen beginnt (sie „schreitet voran“ bei einer Volumenerhöhung), wird der sogenannte statisch vor- oder fortschreitende Kontaktwinkel θ_{vor} gemessen. Wird dagegen das Volumen so weit verringert, dass die

Dreiphasenkontaktlinie entpinnt und sich zurück bewegt (sie „schreitet zurück“) so misst man den statisch rückschreitenden Kontaktwinkel $\Theta_{rück}$.

Durch Oxidation mittels eines Plasmas kann die Oberflächenenergie des PDMS deutlich erhöht werden. Zur Präparation wird ein 78 %iges Stickstoffplasma in einem Plasmaofen vom Typ Femto (Diener) verwendet. Die verwendete Vakuumpumpe ist eine Drehschiebervakuumpumpe vom Typ S 1,5 der Firma Leybold Heraeus GmbH. Nach der Plasmabehandlung zeigt das Sylgard 184 einen Kontaktwinkel zu Wasser, der je nach Dauer und Intensität der Behandlung des PDMS auf bis zu 0° abgesenkt wird [45].

Der Grund für den wesentlich kleineren Kontaktwinkel nach der Plasmabehandlung liegt in den Hydroxylgruppen, welche durch die Oxidation an die PDMS Oberfläche angelagert werden. Diese Hydroxylgruppen zeigen allgemein stark hydrophile Eigenschaften, gelangen sie an die Oberfläche, so dominieren sie das Benetzungsverhalten der ganzen Probe. An der PDMS Oberfläche werden durch eine solche Plasmabehandlung aus $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ - Gruppen $\text{O}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$ - Gruppen angelagert, und somit verhält sich die gesamte Oberfläche hydrophil [46]. Es entsteht eine dünne Glasschicht von 10 nm bis 30 nm Dicke aus Siliziumoxid an der Oberfläche des PDMS Abgusses. Auf diese dünne Glasschicht können wieder selbstanordnende Monolagen (SAM) angebunden werden. Die hydrophilen Eigenschaften der plasmabehandelten PDMS Oberflächen sind instabil bzw. reversibel, nach ausreichender Zeitspanne nehmen die hydrophilen Eigenschaften wieder ab und die Oberfläche wird wieder zunehmend hydrophober. Der Schlüsselmechanismus hierfür liegt im Bestreben unvernetzter, nicht oxidierter Polymerketten mit geringer molarer Masse aus dem Inneren des Volumens nach außen, an die Oberfläche zu gelangen. Ebenfalls eine Rolle spielen Kondensationseffekte aus der Umgebungsluft auf die Hydroxylgruppen [47].

4.2.3 Abgussverfahren und Probenpräparation

Zur Herstellung der Polymerproben wurden ein- und zweistufige Abgussverfahren verwendet. Von jedem Master wird zunächst jeweils ein Sylgard 184 Abguss angefertigt. Dieser wird beim einstufigen Abguss direkt als Substrat im Experiment verwendet, beim zweistufigen Abguss dient er in einem zweiten Schritt als sekundärer Master. Als Material für das Substrat beim zweistufigen Abgussprozess werden UV aushärtbare Kleber von Norland Optical Adhesives vom Typ NOA 61, NOA 65 und NOA 81 verwendet, diese unterscheiden sich geringfügig in ihren Materialkontaktwinkeln gegen Wasser. Die NOA Klebstoffe sind einkomponentig zu verarbeiten, sie bestehen zu 45 % - 70 % aus Mercapto-Estern [48], die durch Kontakt mit UV Licht schnell zu einer glasklaren, harten, chemisch weitgehend inerten Verbindung polymerisieren [49]: Auf den sekundären PDMS Master kommt zunächst ein Tropfen UV Klebstoff. Dieser wird dann durch eine dünne Glasplatte oder, sofern noch ein Loch in die Probe gebohrt werden muss, ein kleines Stück Klarsichtfolie vollständig in die Struktur gedrückt. Anschließend werden die Proben ungefähr 8 Minuten unter einer UV Lampe der Wellenlänge 366 nm ausgehärtet. Danach können die UV Klebstoffabgüsse einfach vom PDMS Master abgelöst und im Experiment verwendet werden. Die beiden Abgussprozesse sind noch einmal schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

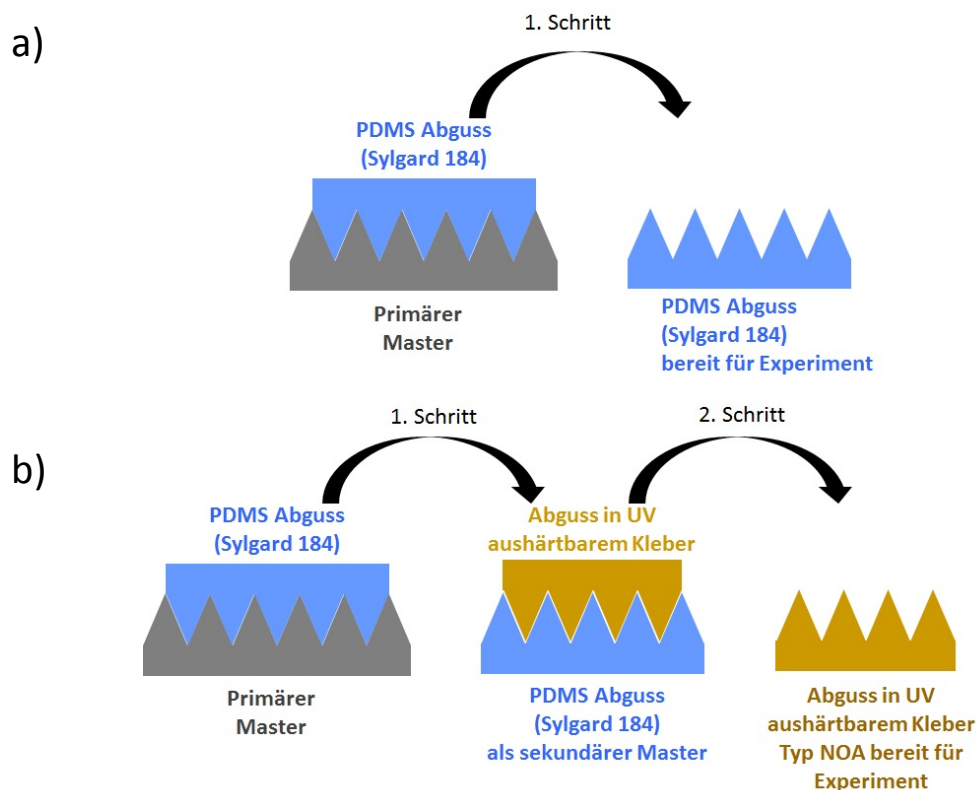


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Abgussprozesse: a) Einstufiger Abgussprozess zur Herstellung elastischer Substrate. b) Zweistufiger Prozess zur Herstellung von starren Substraten aus UV aushärtbarem UV Klebstoff.

Beim einstufigen Abguss dient jeweils ein geätzter Siliziumwafer als Negativ für den PDMS Abguss, somit sind die Maße der Siliziumstrukturen im PDMS invertiert, siehe Abbildung 14.



Abbildung 14: Schematische Darstellung eines PDMS Abgusses von einem Siliziumwafer, beim Abguss werden die Maße invertiert: Was im Silizium die Grabenbreite war, entspricht im PDMS der Trennwandbreite und umgekehrt.

Die Geometrien aller elastischen Substrate, die im Experiment verwendet wurden, können Tabelle 1, respektive Tabelle 2 in Kapitel 4.1.3 entnommen werden. Aufgrund der Invertierung der Struktur durch den Abgussprozess entsprechen Grabenbreiten aus diesen Tabellen Trennwandbreiten in den elastischen Substraten und umgekehrt. Abbildung 15 zeigt den Querschnitt einer typischen Sylgard 184 Abguss einer Grabenstruktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt.

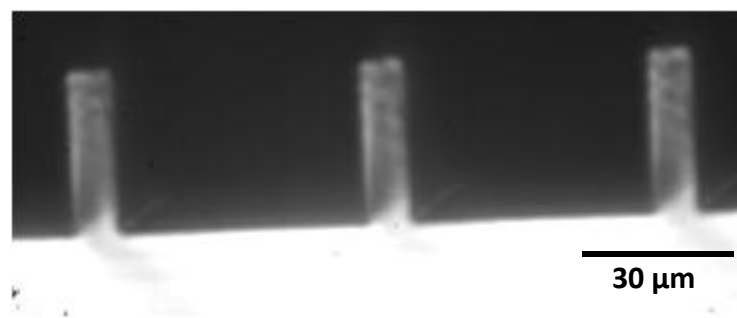


Abbildung 15: Optisches Mikroskopiebild eines Querschnitts durch einen Sylgard 184 Abguss mit rechteckiger Grabengeometrie, bei dem Vorpolymer und Quervernetzer im Gewichtsverhältnis von 10:1 gemischt und dann für 45 min bei 110°C quervernetzt wurden [42].

Ein vollständig quervernetzter Sylgard 184 Abguss kann einfach aus dem OTS - silanisierten Siliziumwafer herausgelöst werden. Bei niedrigen Aspektverhältnissen der Grabenstrukturen sind problemlos neun oder zehn Abgüsse möglich, bevor die Silanschicht erneuert werden muss. Bei sehr großen Aspektverhältnissen dagegen sind

teilweise nur zwei Abgüsse mit einer Silanisierung möglich, danach werden die Trennwände bis über die Streckgrenze des Materials gedehnt und sind daraufhin nicht mehr parallel orientiert, sondern wellenförmig deformiert, wie in Abbildung 16 zu sehen.

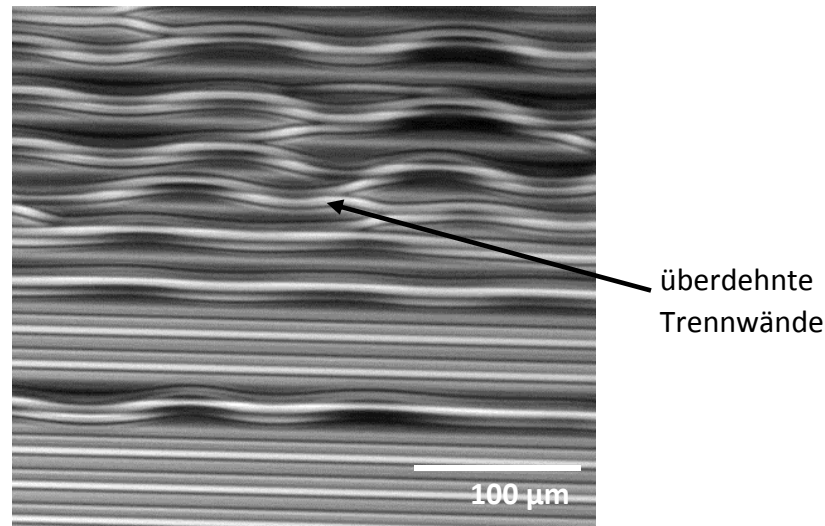


Abbildung 16: Typische Auflichtmikroskopieaufnahme eines deutlich deformierten SG 184 Abgusses, bei dem die Trennwände beim Abziehen des Abgusses vom Siliziumwafer über die Streckgrenze des Materials hinaus gedehnt wurden [42].

Die Ursache hierfür liegt in der Geometrie der Struktur: Bei hohen Aspektverhältnissen und bei gleicher aktiv strukturierter Fläche der Proben ist die Kontaktfläche zwischen Polymer und dem Siliziumwafer wesentlich größer als bei niedrigen Aspektverhältnissen [42].

Die Geometrien der Strukturen, die mittels des zweistufigen Abgussprozesses hergestellt wurden, sind Abbildung 10 zu entnehmen. Die UV aushärtbaren Klebstoffabgüsse aus den zweistufigen Abgüssen zeigen unbehandelt je nach verwendeter Klebstoffsorte im Experiment Kontaktwinkel zwischen 70° und 85° zu Wasser. Um das Spektrum an zugänglichen Kontaktwinkeln zu erweitern, wurden verschiedene Methoden angewendet: Die einfachste Methode zur Kontaktwinkelmodifikation liegt im natürlichen Alterungsprozess des UV aushärtbaren Klebers. Im Laufe der Zeit nimmt der Materialkontaktwinkel zwischen UV Kleber und Wasser immer weiter ab. Ursache hierfür dürften zum Teil unvernetzte Klebstoffanteile an der Oberfläche der Probe sein, die im Laufe der Zeit nachvernetzen [50]. Ist eine weitergehende Absenkung des Kontaktwinkels gewünscht, kann die Oberfläche des UV Klebers mit einem Stickstoffplasma behandelt werden. Dies geschieht analog zum Hydrophilisierungsprozess bei PDMS, vergleiche Kapitel 4.2.2. Soll dagegen eine Erhöhung des Materialkontaktwinkels zu Wasser erzielt werden, so kann eine Gasphasensilanisierung mittels Perfluorodecyltrichlorosilan (ABC R 111155) erfolgen. Hierzu werden wenige Tropfen des Perfluorodecyltrichlorosilan in einen Exsikkator gegeben und die Probe wird kopfüber über diesen Tropfen im Exsikkator

befestigt. Dann wird der Exsikkator luftdicht verschlossen und evakuiert, so dass der Luftdruck in dem Exsikkator kleiner als der Dampfdruck des Silans wird. Nun kann sich das Perfluorodecyltrichlorosilan über einen Zeitraum von typischerweise ein bis zwei Stunden aus der Gasphase heraus an die UV Kleber Probe anlagern [51].

Diese Methoden eröffnen ein Spektrum an Materialkontaktwinkeln zwischen 41° und 122° zwischen dem UV aushärtbaren Kleber der Typen NOA 61, NOA 65 und NOA 81 und Wasser. Die einzelnen Klebertypen unterschieden sich lediglich in ihrem Kontaktwinkel im unbehandelten Zustand und in ihrem Alterungsverhalten.

4.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Alle durchgeführten Experimente wurden mittels optischer Lichtmikroskopie beobachtet, es wurden Kondensations-, Füll- und Verdunstungsexperimente durchgeführt. Dazu kamen zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten zum Einsatz.

Das Wachstum von Tropfenmorphologien auf linear strukturierten Substraten wurde simultan aus zwei verschiedenen Richtungen mittels zweier Objektive beobachtet. Grundlage dieses Aufbaus bildete die bereits auf Abbildung 12 vorgestellte Kontaktwinkelmessbank OCA 20 von Dataphysics, die mittels eines senkrecht montierten Leica Z16 Macroscope um eine zweite optische Achse erweitert wurde, siehe Abbildung 17.

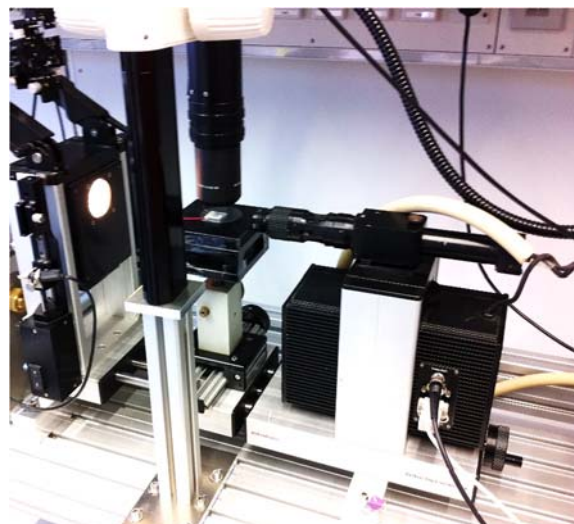


Abbildung 17: Abbildung des experimentellen Aufbaus, einer Kombination aus einem Leica Z16 Macroscope und einer Dataphysics Kontaktwinkelmessbank auf einem dafür angefertigten Rahmen. Von Oben: Leica Macroscope Z16 über dem Probenbereich. Links vom Probenbereich: die LED Lichtquelle. Rechts: Kamera und Objektiv der modifizierten Kontaktwinkelmessbank OCA20 von Data Physics.

Die Beobachtung von oben erfolgte mit dem Leica Z16 Macroscope mit 2x bzw. 5x Objektiv und Koaxialbeleuchtung mittels einer Xenon Lichtquelle (Is-xe-100r, omt Optische Messtechnik). Als Kamera wurde eine CCD (charged coupled device) Kamera (Pixelfly, 1392 x 1024 Pixel, PCO Germany) mit einer typischen Bildwiederholrate von einem Bild pro Sekunde verwendet. Die Beobachtung von der Seite erfolgte mittels CCD Kamera der Kontaktwinkelmessbank OCA20 von Dataphysics mit einer Auflösung von 768 x 576 Pixeln. Auch bei dieser Kamera betrug die typische Bildwiederholrate ein Bild pro Sekunde. Als Lichtquelle diente eine hinter der Probe angebrachte, dimmbare LED Lichtquelle (MC 750, Schott). Bei korrekter Intensität der Lichtquelle und entsprechend fokussiertem Objektiv konnte so eine scharfe Kontur des beobachteten Tropfens aufgenommen werden. Die Kombination der beiden Objektive erlaubte eine genaue Beobachtung der Tropfenform aus Aufsicht und Seitenansicht, siehe Abbildung 18.

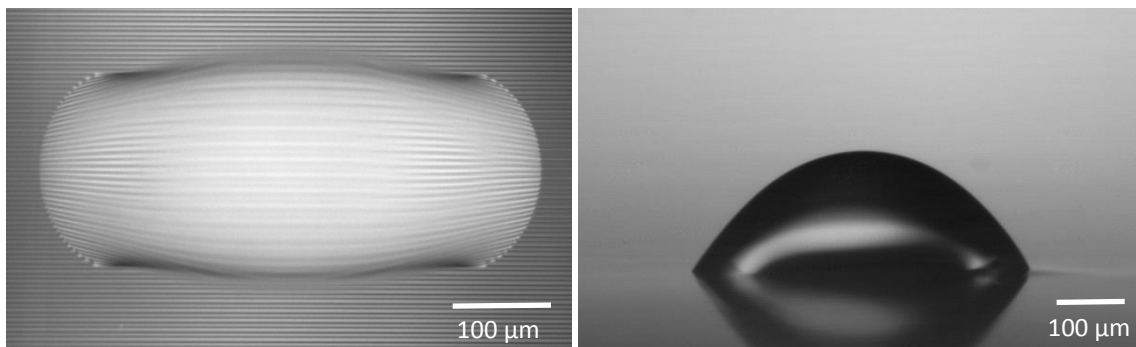


Abbildung 18: Lichtmikroskopieaufnahmen eines wachsenden Wassertropfens auf einem linear strukturierten Substrat links in der Aufsicht von oben, rechts in der Seitenansicht.

Zur Erzeugung eines Tropfens wie in Abbildung 18 gezeigt, wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden angewandt:

Um sehr kleine, wässrige Tropfen (in der Größenordnung von 15 µm) aus der Dampfphase heraus zu kondensieren, wurden gezielt Nukleationskeime auf eine Probe aufgebracht. Dazu wurde Kalziumchlorid (CaCl_2 , VWR Prolabo) im festen Zustand mittels Pinzette auf das Substrat aufgebracht. Zur Nukleation größerer Tropfen in der Größenordnung von 150 µm konnte ein kleiner Tropfen Glycerin (99%, Grüssing), aufgebracht von Hand mittels einer Kanüle, verwendet werden. Weder Kalziumchlorid noch Glycerin verändern in wässriger Lösung die Oberflächenspannung des Wassers so stark, dass sich dies in einer messbaren Konzentrationsabhängigkeit des Kontaktwinkels zum verwendeten Substrat niederschlägt: Innerhalb des Messfehlers blieb der Kontaktwinkel der wässrigen Lösungen über die Dauer eines Experiments jeweils konstant. Zur Optimierung der Kondensation wurde ein angefeuchteter warmer Stickstoffstrom (Stickstoff wurde durch eine mit Reinstwasser gefüllte Waschflasche auf einer Heizplatte geleitet) über die Probe hinweg geleitet und zusätzlich ein Peltierelement (Conrad Electronic) zum Kühlen des Substrats

unter der Probe platziert. Damit konnten beliebig kleine Tropfen an genau den Stellen kondensiert werden, an denen zuvor Kondensationskeime aufgebracht wurden. Ein Nachteil dieser Methode liegt in den, bei einer Kondensation auftretenden, kleineren Satellitentropfen um den eigentlichen Tropfen herum: Wächst der beobachtete Tropfen stark an, so wird er früher oder später mit den Satellitentropfen koaleszieren und das Experiment muss beendet werden. Die Kondensationsmethode versagt, sobald die Kondensationskeime in der wässrigen Lösung soweit verdünnt sind, dass die Lösung keine hygroskopischen Eigenschaften mehr aufweist. Sollten sehr große Tropfen im Bereich von mehreren Hundert Mikrometern Durchmesser erzeugt werden, musste also eine andere Methode verwendet werden. In diesen Fällen wurde die Probe durch ein Loch mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ von unten befüllt. In diesem Loch wurde ein Teflonschlauch befestigt, der mit einer Mikroliterspritze verbunden war, siehe Abbildung 19.

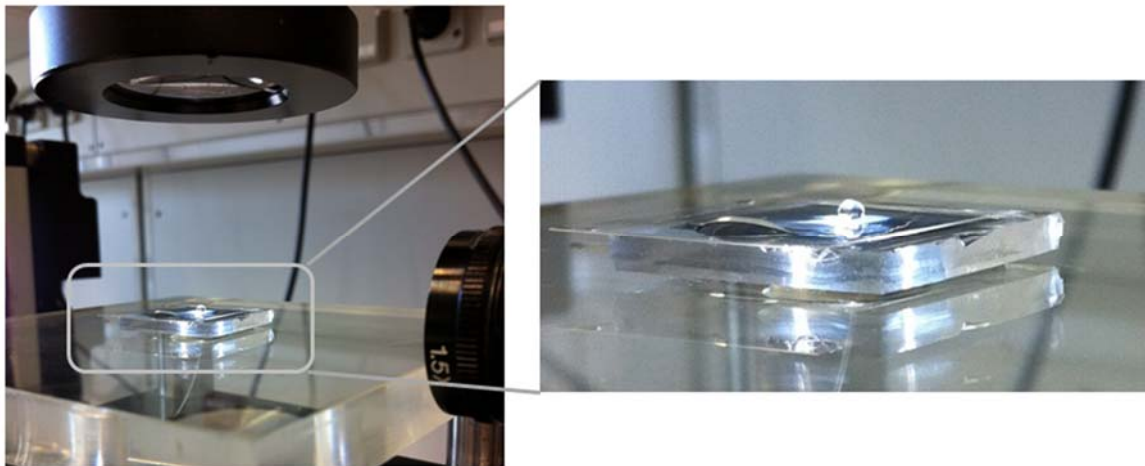


Abbildung 19: Erzeugung eines Tropfens auf einem linear strukturierten Substrat durch Befüllen der Probe von unten mittels Teflonschlauch durch ein Loch in der Probe. In der Vergrößerung rechts ist der Tropfen auf der strukturierten Probe deutlich zu sehen.

Mit dieser Methode konnte gezielt beliebig viel zusätzliches Volumen in einen bereits erzeugten Tropfen gepumpt werden, allerdings war die Mindestgröße des Starttropfens bereits durch den Durchmesser des Bohrlochs vorgegeben. Dadurch konnten so nur Tropfen mit mindestens $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser erzeugt werden, was bei einer typischen Periodizität der strukturierten Probe von $7\ \mu\text{m}$ theoretisch etwa 14 benetzten Gräben entspricht. Real benetzte der Starttropfen aber stets mehr Gräben, da das Bohrloch nie perfekt präzise Kanten zeigte. An den Ecken riss das Material in der Regel leicht aus, was zu einer effektiven Vergrößerung eines möglichst frei und ungepinnt auf der Probe sitzenden Starttropfens führte.

Auch die Be- und Entnetzungsexperimente in viskoelastischen, linearen Strukturen wurden lichtmikroskopisch verfolgt. Dazu wurde ein hochauflösendes Axiophot

Lichtmikroskop von Carl Zeiss (Jena) verwendet, jeweils in Auflichtmikroskopie beleuchtet mittels Halogenlampe. Zur Abbildung wurden, je nach benötigter Auflösung bzw. Größe des zu beobachtenden Bildausschnitts, ein 5x, 10x oder 20x Objektiv verwendet. Aufgenommen wurden alle Experimente mit einer PCO Pixelfly CCD Kamera mit einer Auflösung von 1392 x 1024 Pixeln. Die Bildwiederholrate variierte von einem Bild pro Sekunde bei den Experimenten mit großer Dynamik bis zu einem Bild alle zehn Sekunden bei den quasistatisch durchgeführten Experimenten.

Alle Kondensationsexperimente wurden unter einer speziell dafür konstruierten Kondensationskammer durchgeführt: Es wurde ein Peltierelement (Conrad Electronic) auf einen 10 cm x 10 cm Alurippenkühlkörper aus dem PC Bedarf (ebenfalls Conrad Electronic) geklebt. Der Kühlkörper kann die Abwärme des Peltierelements zuverlässig abführen und eine konstante Kühlrate des Peltierelements für die Dauer eines Experiments (typischerweise 10 – 15 Min) sicherstellen. Um den Anteil des bei der Auflichtmikroskopie aufgefangenen, reflektierten Lichts zu erhöhen, wurde zwischen Probe und Peltierelement ein Stück polierten Siliziums eingebettet. Die seitlichen Begrenzungen der Kondensationskammer bestehen aus 2 mm starken Teflonwänden. Nach oben hin abgeschlossen wird die Kondensationskammer durch eine Quarzglasscheibe (ML&C GmbH). Angesteuert wurde das Peltierelement von einem Netzteil (Conrad Electronic, 2 Ausgänge: 0 - 30 V/DC 0 - 3 A; 3 - 6 V/DC max. 2 A). Dieser Versuchsaufbau ist Abbildung 20 zu entnehmen.

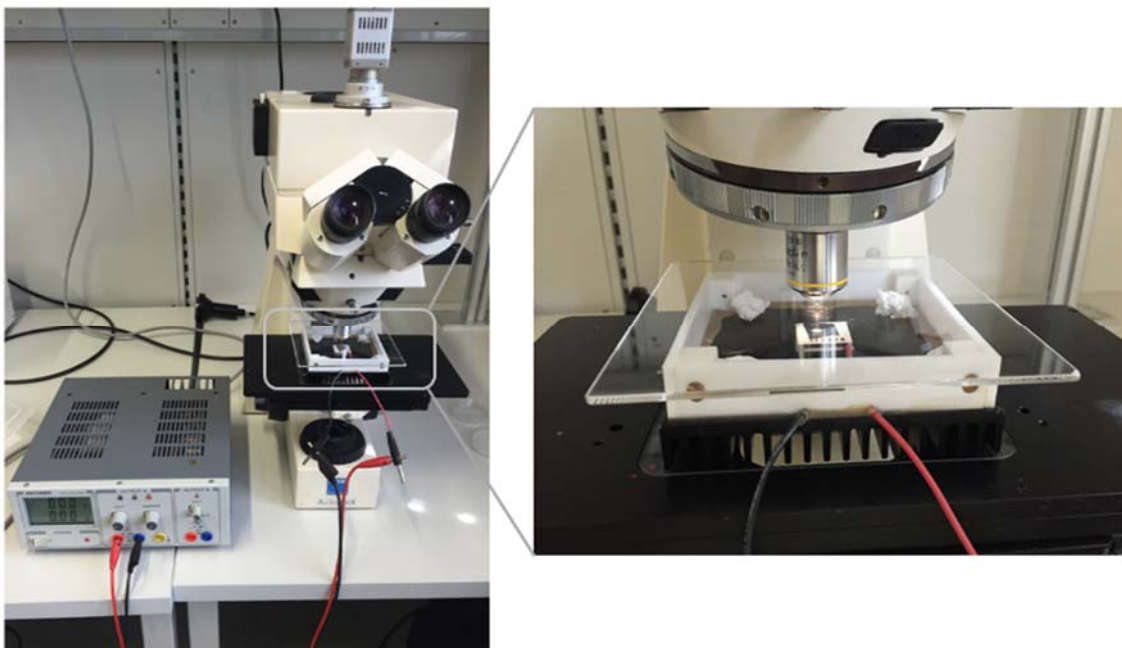


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau zu den Be- und Entnetzungsexperimenten in viskoelastischen Substraten: Zu sehen ist links das Auflichtmikroskop Zeiss Axiophot mit montierter PCO Pixelfly Kamera, auf dem Probentisch die Kondensationskammer und links neben dem Mikroskop das Netzteil zur Ansteuerung des Peltierelements der Kondensationskammer. Rechts in der Vergrößerung ist die Kondensationskammer zur Durchführung der Kondensationsexperimente zu sehen.

Bei den Verdunstungsexperimenten wurden die Proben vor Beginn des jeweiligen Experiments hydrophilisiert, mit Flüssigkeit befüllt und diese dann kontrolliert verdunstet. Der Vorteil im Vergleich zur Kondensationsmethode liegt in einer deutlich breiteren Auswahl der zur Verfügung stehenden Flüssigkeiten. Verwendet wurden hier reines Wasser und diverse Wasser-Dextran-Mischungen, welche eine höhere Viskosität als pures Wasser aufweisen. Es kam Dextran 40 (Pharmacosmos) zur Anwendung, hierbei handelt es sich um ein Polysaccharid aus Glukoseeinheiten, welches zu 100% wasserlöslich ist und in Lösung ein newton'sches Verhalten zeigt. Es wurden 10 und 20 gewichtsprozentige Lösungen angesetzt, mit einer Viskosität von 4 mPas bzw. 11 mPas [52]. Reines Wasser hat eine Viskosität von 1mPas.

Experimentell ergibt sich bei der Probenpräparation das Problem, dass hydrophilisierte Proben sehr empfindlich auf einen Kontakt mit wässrigen Lösungen reagieren. Wird Wasser direkt in eine hydrophilisierte Struktur eingebracht, so kollabiert die Struktur sofort. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem zuerst Aceton unmittelbar in die Struktur eingefüllt wird. Dazu ist eine Menge von 5-6 Tropfen Aceton ausreichend, das Aceton muss die Struktur nur gerade eben bedecken. Durch das Aceton wird ein Zusammenkleben benachbarter Trennwände verhindert. Anschließend wird zusätzlich zur Aceton-gefüllten Probe die eigentliche Flüssigkeit in die Petrischale eingefüllt, diese sollte idealerweise mit Aceton mischbar sein. Anschließend wird die so befüllte Probe mindestens eine Stunde lang zwischengelagert, in dieser Zeit vermischen sich Flüssigkeit und Aceton. Dabei verflüchtigt sich das Aceton wesentlich schneller aus dieser Mischung als die Flüssigkeit. Zur Klärung des Einflusses von Acetonresten im Wasser wurde eine Messung der Oberflächenspannung eines 1 Vol%-igen Aceton-Wasser Gemischs durchgeführt. Dies ergab einen Wert von $(69,1 \pm 0,7)$ mN/m für die Oberflächenspannung, nach einer Stunde Wartezeit ergab sich ein Wert von $(72,7 \pm 0,1)$ mN/m. Für reines Wasser würde man einen Wert von 72 mN/m erwarten. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Aceton sich nach einer Stunde vollständig verflüchtigt hat. Sollten dennoch minimale Reste an Aceton vorhanden sein, so haben diese einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Probe. Das Prinzip dieser Probenpräparation ist nochmals in Abbildung 21 skizziert.

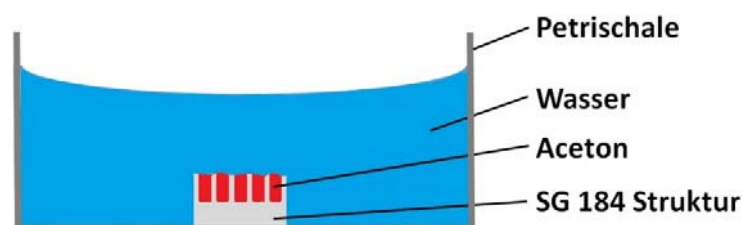


Abbildung 21: Prinzipskizze zur Befüllung einer hydrophilisierten Sylgard 184 Struktur (grau) in einer Petrischale mit Wasser (blau) unter Zuhilfenahme von Aceton (rot).

Nach einer Stunde Wartezeit wurde eine definierte Startbedingung für das Verdunstungsexperiment geschaffen, indem mit einer Pipette alle Flüssigkeit abgesaugt wurde. Durch die Hydrophilisierung der Probe ist es nicht möglich, die Flüssigkeit auch aus den Gräben der Struktur zu saugen. Somit können die Gräben der Struktur zu Beginn jedes Experiments also in guter Näherung als vollständig gefüllt angenommen werden.

Um die Verdunstungsrate zu variieren, könnte die Probe analog zur Kondensationsmethode mit einem Peltierelement gekühlt oder erhitzt werden. Diese Methode wurde allerdings verworfen, da sich dabei durch die Temperaturänderung der Probe neben der Verdunstungsrate auch die Viskosität der zu verdunstenden Flüssigkeit ändern würde. Ziel der Messreihe sollte es aber sein, Viskosität und Verdunstungsrate unabhängig voneinander variieren zu können. Die Verdunstungsrate wurde mit einer höhenverstellbaren Abdeckung über der Petrischale variiert. Dazu wurde in eine Kunststoffpetrischale ein Loch mit dem Objektivdurchmesser gebohrt und die Petrischale mit der Probe damit definiert abgedeckt. Durch Variation des Abstands zwischen der Petrischale und der Abdeckung konnte die Verdunstungsrate variiert werden, siehe dazu Abbildung 22.

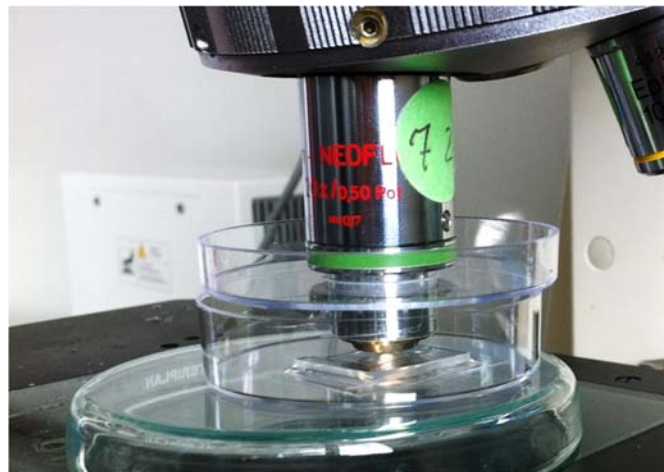


Abbildung 22: Versuchsaufbau zu den Verdunstungsexperimenten: Hemmung der Verdunstung in der unteren Petrischale durch teilweise Abdeckung mit der oberen Petrischale. Die obere Petrischale kann auf dem Objektiv verschoben und damit kann die Größe des Spalts zwischen beiden Petrischalen variiert werden.

Die jeweiligen Verdunstungsraten wurden durch Kontrollexperimente auf einer Feinstwaage (Kern ABJ-NM/ABS-N) mit 0,1 mg Genauigkeit bestimmt. Hierzu wurde eine Petrischale mit der zu verdunstenden Flüssigkeit gefüllt und dann analog zum Experiment partiell abgedeckt. Die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang frei verdunstet, es wurde der Gewichtsunterschied innerhalb dieser Stunde gemessen.

Kapitel 5: Anisotrope Benetzung linearer Mikrostrukturen

In diesem Kapitel geht es um die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Tropfen auf linearen Mikrostrukturen. Zunächst wird der aktuelle Stand der Forschung beschrieben und die vorliegende Arbeit darin eingebettet, anschließend wird die Datenauswertung detailliert beschrieben. Zunächst werden das Wachstums- und Schrumpfverhalten kleiner Tropfen diskutiert, in diesem Kontext werden die auftretenden Wachstumsmechanismen eines Tropfens senkrecht und parallel zur linearen Mikrostruktur erklärt. Aus dem experimentell gefundenen Wachstumsverhalten der Tropfen bei fortgeschrittenem Volumenzuwachs wurde von Martin Brinkmann und Ciro Semprebon eine numerische Simulation abgeleitet. Diese wird kurz vorgestellt und im Anschluss experimentell überprüft. Dazu wurde eine detaillierte Parameterstudie bezüglich Grabengeometrie und Benetzbarkeit durchgeführt. Am Ende des Kapitels werden die gefundenen Resultate kurz zusammengefasst und ein Fazit gezogen.

5.1 Stand der Forschung

Um anisotrope Benetzungsphänomene wie in Abbildung 18 gezeigt erklären zu können, reichen die simplen Modelle von Cassie und Wenzel (vergleiche 2.4) alleine nicht mehr aus [53], [54]. Diese betrachten lediglich den scheinbaren Kontaktwinkel auf inhomogenen Oberflächen für eine räumlich gemittelte Oberflächenenergie. Diese Modelle beschreiben somit ausschließlich Tropfen mit runder Dreiphasenkontaktlinie, welche keinerlei anisotrope Elongation aufweisen. Anisotrope Benetzungsszenarien auf topografisch [55]–[60] wie auch chemisch anisotrop strukturierten Substraten [61]–[65] wurden daher bereits vielfach untersucht.

Brinkmann et al. beschreiben in [66] detailliert das Benetzungsverhalten eines bzw. zweier lyophiler (fluidanziehender) Streifen, die von einer lyophoben (fluidabweisender) Umgebung separiert werden. In Abhängigkeit vom Kontaktwinkel des lyophilen Streifens zum benetzenden Fluid wurden zwei grundsätzlich verschiedene Benetzungsmorphologien gefunden: Unterhalb eines kritischen Werts dieses Kontaktwinkels benetzt das Fluid einen einzelnen Streifen in Form eines Filaments, welches sich unter der Randbedingung einer konstanten Querschnittsform immer weiter entlang des Streifens ausdehnt. Oberhalb dieses Schwellwerts nimmt das Fluid dagegen drei verschiedene Tropfenmorphologien an: Für sehr kleine Fluidvolumina, bei denen der Durchmesser der Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche des Tropfens kleiner als die Breite des lyophilen Streifens ist, können Tropfen mit runder Dreiphasenkontaktlinie auftreten. Für größere Fluidvolumina existieren zwei weitere Tropfenmorphologien, die jeweils eine

Elongation in Richtung des lyophilen Streifens aufweisen: Eine Tropfenmorphologie berührt den lyophoben Bereich und bildet eine gemeinsame Grenzfläche mit diesem aus, der Tropfen bildet eine Auswölbung über dem lyophoben Gebiet. Eine zweite Tropfenmorphologie bleibt an der Grenzfläche zwischen lyophilem und lyophobem Gebiet gepinnt und berührt diesen Bereich nicht. Welche Tropfenmorphologie auftritt, hängt vom Kontaktwinkel zwischen benetzendem Fluid und lyophilem Streifen, dem Kontaktwinkel zwischen Fluid und lyophobem Streifen und dem reskalierten Volumen des benetzenden Fluides ab. Im Falle zweier benetzter lyophiler Streifen, separiert durch einen lyophoben Streifen, ergeben sich analoge Morphologien, die alle drei Streifen benetzen. Zusätzlich hängt die jeweils auftretende Morphologie in diesem Fall noch vom Verhältnis der Breiten von lyophilem und lyophobem Streifen ab.

2007 untersuchten Chung et al. das Benetzungsverhalten von sinusförmig gewellten PDMS Oberflächen qualitativ [60]. Dazu wurde eine dünne PDMS Scheibe zunächst in eine Richtung gestreckt und anschließend unter einem UV Plasma behandelt, so dass sich auf der PDMS Oberfläche eine dünne Glasschicht gebildet hat. Sobald das PDMS nach dieser Behandlung wieder entspannt wurde, bildete sich durch den starken Gradienten im E-Modul zwischen der oxidierten Glasschicht und dem elastischen PDMS im Volumen eine wellige, sinusförmige Oberfläche aus. Auf diese Oberfläche wurde ein Tropfen platziert, welcher eine anisotrope Form zeigte. Zur Charakterisierung dieser Anisotropie wurden die effektiven Kontaktwinkel senkrecht und parallel zur Strukturrichtung gemessen. Es wurde ein deutlicher Unterschied in diesen Kontaktwinkeln parallel und senkrecht zu den Sinuswellen festgestellt, dieses Verhalten wurde auf die Strukturierung der Oberfläche zurückgeführt. Der höhere Kontaktwinkel wurde senkrecht zur Grabenrichtung gefunden und auf den Pinning Effekt zurückgeführt. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit einem theoretischen Modell von Johnson und Dettre [67], [68] bestätigte diese Annahme. Der scheinbare Kontaktwinkel in Grabenrichtung wurde mit dem Wenzelkontaktwinkel identifiziert. Abschließend wurde festgestellt, dass die Abweichungen in den Kontaktwinkeln auf rauen Oberflächen vom Kontaktwinkel, den man auf einem glatten Substrat erwarten würde, maßgeblich von der Form der Dreiphasenkontaktlinie abhängen und nicht nur von einer bloßen Oberflächenvergrößerung durch die Rauigkeit der Probe. Ähnliche Resultate erzielten Zhao et al. [59], in dieser Studie wurden ebenfalls Tropfen auf Gräben mit sinusförmigem Grabenquerschnitt verschiedener Strukturtiefe und Wellenlänge qualitativ untersucht, hergestellt in azobenzolhaltigen Polymerfilmen mittels LASER-Interferenz. Die experimentellen Beobachtungen sind analog zur Arbeit von Chung et al. [60], die experimentellen Daten wurden hier allerdings mit einem thermodynamisch errechneten Modell verglichen, bei dem die Tiefe der Gräben mit der Höhe der durch die Gräben verursachte Energiebarriere verknüpft wurde. Es wurde sowohl theoretisch wie auch experimentell festgestellt, dass tiefere Gräben zu einer höheren Energiebarriere und damit einer stärkeren Anisotropie in der Tropfenform führen.

Die Verknüpfung zwischen Geometrie der Struktur und Höhe der Energiebarriere und damit auch dem Einfluss der Struktur auf die Anisotropie der Tropfenform wurde 2008 von Xia et al. [57] untersucht. Die Innovation lag in einer, im Vergleich zu früheren Experimenten, sehr scharf definierten Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt.

Sowohl die Unterschiede in den Kontaktwinkeln parallel und senkrecht zur Grabenrichtung, wie auch der Grad der Tropfendeformation waren damit wesentlich größer als in allen zuvor veröffentlichten Studien. Zudem konnte die Benetzbarkeit der Strukturen mittels Applikation von Siliziumdioxid-Nanopartikeln modifiziert werden: Für sehr große Kontaktwinkel wurde das Benetzungsverhalten der Tropfen mit der Cassie – Benetzung identifiziert, der komplexe Mechanismus der anisotropen Benetzung für kleinere Kontaktwinkel blieb dagegen weiterhin unverstanden. 2010 untersuchten Xia et al. [58] die Möglichkeiten der Plasmabehandlung, um die Kontaktwinkel linear strukturierter Proben mit rechteckigem Grabenquerschnitt gezielter und einfacher als zuvor einstellen zu können. Dazu wurden Proben aus positiven und negativen Fotolacken jeweils mit einem CHF_3 Plasma und einem O_2 Plasma behandelt. Dies führte zu einer Erhöhung respektive Erniedrigung des Kontaktwinkels zwischen einem aufgebrachtene Wassertropfen und der jeweils so behandelten Probe im Vergleich zur nativen Probe. Es wurde festgestellt, dass kleinere Kontaktwinkel zu größeren Anisotropien in der Tropfenform führen und umgekehrt.

Das Thema anisotroper Benetzung ist nach wie vor sehr aktuell, in jüngster Vergangenheit verglichen Fischer et al. [69] Experimente und numerische Simulationen mit dem Programm Surface Evolver zu anisotroper Benetzung und gerichteter Flüssigkeitsausbreitung auf sinusförmigen Gräben, hergestellt in Edelstahl. Es wurde eine gute Übereinstimmung in Experiment und Simulation gefunden, die bisher gefunden Resultate wurden bestätigt: Die Anisotropie der zugrundeliegenden Struktur hat in Form einer Energiebarriere einen starken Einfluss auf die Tropfenform, dies äußert sich in der elongierten Form der auf diese Struktur aufgebrachtene Tropfen. Die experimentellen Resultate bestätigten weiterhin die kapillare Wirkung der Gräben während des Tropfenwachstums.

Es besteht also Übereinkunft darin, dass die Anisotropie des Benetzungsverhaltens auf linearen Mikrostrukturen ihre Ursache in einer Anisotropie der dissipierten Arbeit durch die Verschiebung der beteiligten Grenzflächen hat. Diese Arbeit kann mit Energiebarrieren zwischen lokalen Energieminimumzuständen verknüpft werden, sie variiert in Abhängigkeit von der relativen Orientierung der Flüssigkeitsgrenzfläche zur zugrundeliegenden Grabengeometrie. Bisher wurde jedoch keine universelle Theorie gefunden, die das anisotrope Wachstumsverhalten von Tropfen auf linearen Strukturen beliebigen Grabenquerschnitts detailliert qualitativ und quantitativ beschreiben kann. In dieser Arbeit wird zunächst der grundlegende Wachstums- bzw. Schrumpfmehanismus von Tropfen auf linear anisotropen Mikrostrukturen beschrieben und erklärt. Auf Grundlage der gefundenen Resultate konnten Ciro Semprebon und Martin Brinkmann (MPI für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen) eine numerische Simulation zum Benetzungsverhalten auf anisotropen Oberflächen erstellen. Zur experimentellen Überprüfung dieser Simulation wurde im Anschluss eine Parameterstudie bezüglich Benetzbarkeit und Grabengeometrie durchgeführt.

5.2 Resultate und Diskussion

5.2.1 Datenauswertung

Die Auswertung der Experimente erfolgte anhand der zugehörigen Bildrohdaten. Hierzu wurden das kostenlose Programm ImageJ [70] sowie das Programm Image Pro Plus (Media Cybernetics) verwendet.

Wird ein Tropfen auf eine lineare Mikrostruktur aufgesetzt, so ist eine mit dieser Struktur korrelierte Anisotropie in der Tropfenform zu erwarten. Der Kontrollparameter für die Tropfenform von oben, also im Wesentlichen die Form der Dreiphasenkontaktlinie, ist die sogenannte Exzentrizität. Diese wird definiert als Quotient aus Differenz von Länge L und Breite W des Tropfens und Summe aus Länge L und Breite W des Tropfens entlang der Dreiphasenkontaktlinie. Die „Länge“ des Tropfens wurde immer in Grabenrichtung gemessen, die „Breite“ des Tropfens immer senkrecht zur Grabenrichtung, siehe Abbildung 23. Etwaige Ausbeulungen der Tropfenform wurden in dieser Definition nicht berücksichtigt.

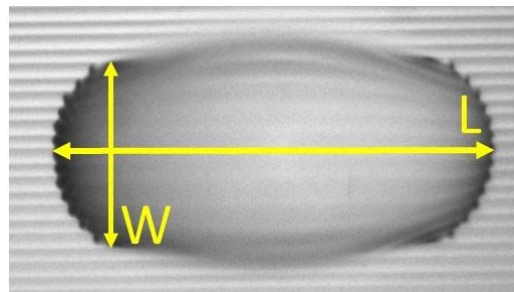


Abbildung 23: Zur Definition der Exzentrizität: L beschreibt die Länge des Tropfens, W seine Breite.

$$\text{Exzentrizität} = \frac{\text{Länge} - \text{Breite}}{\text{Länge} + \text{Breite}} = \frac{L - W}{L + W}$$

Mit dieser Definition der Exzentrizität entspricht eine Exzentrizität von null einem Tropfen mit perfekt runder Dreiphasenkontaktlinie, wie er auf einem ideal glatten und homogenen Substrat zu erwarten wäre. Die Exzentrizität gibt also die Abweichung der Tropfenform von dieser runden Form an. Der Einfluss der Struktur, auf der ein Tropfen sitzt, lässt sich damit anschaulich beschreiben: Je höher die Exzentrizität eines Tropfens ist, umso elongierter erscheint dessen Tropfenform. Die zur Berechnung der Exzentrizität notwendigen Länge und Breite jedes Tropfens wurden mit ImageJ ausgemessen.

Aus den von der Seite aufgenommenen Bildern wurde mit dem Programm Image Pro Plus an jedem Tropfen links und rechts jeweils der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat bestimmt. Dazu wurde die Tropfenform zunächst lokal mit einem Kreis angepasst, dann wurde die Basislinie zwischen Tropfen und Substrat bestimmt und schließlich wurde der Winkel zwischen der Tangente an den Kreis und dieser Basislinie gemessen. Dieser Winkel entspricht dem Wenzelkontaktwinkel. Dies ist exemplarisch in Abbildung 24 veranschaulicht.

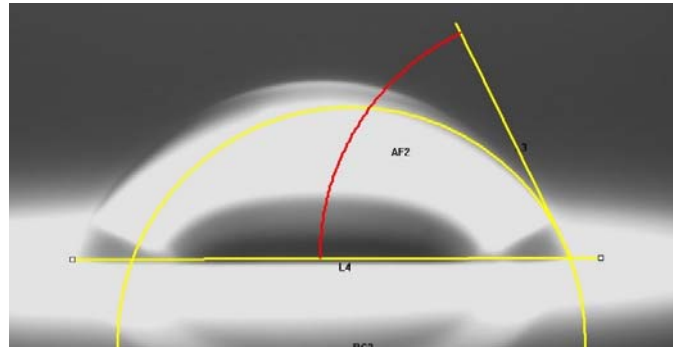


Abbildung 24: Typische Aufnahme einer Kontaktwinkelmessung mit dem Programm Image Pro Plus zwischen einem Tropfen aus einer Wasser-Kalziumchloridmischung und einem V-förmig strukturierten Substrat aus UV aushärtbarem Klebstoff NOA 81 entlang der Grabenrichtung. In gelb eingezeichnet sind die Basislinie des Tropfens und die lokale, kreisförmige Anpassung des Tropfens. In Rot eingezeichnet ist der (Wenzel-)Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat.

Mit Kenntnis der Geometrie des Grabenquerschnitts kann der Rauigkeitsfaktor r berechnet werden, zur Kontrolle wurde dieser mittels rasterkraftmikroskopischer Messung auch noch einmal experimentell bestätigt. Anschließend kann daraus dann gemäß Kapitel 2.4 auf den jeweiligen Materialkontaktwinkel $\theta_{material}$ zurückgerechnet werden. Es ergibt sich:

$$\theta_{material} = \arccos\left(\frac{\cos \theta_{wenzel}}{r}\right)$$

5.2.2 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird der typische zeitliche Verlauf eines Experiments zum Tropfenwachstum auf linear mikrostrukturierten Oberflächen vorgestellt und die dabei auftretenden Mechanismen beschrieben und erklärt. Anschließend wird die daraus abgeleitete numerische Simulation vorgestellt und anhand einer Parameterstudie experimentell überprüft.

Für sehr kleine Kontaktwinkel wächst ein Tropfen auf einem linear strukturierten Substrat mit V-förmigem Grabenquerschnitt lediglich in Form eines immer länger werdenden Filaments entlang der Grabenrichtung an. Für größere Kontaktwinkel oberhalb eines kritischen Schwellwertes zeigt sich ein Verhalten wie in Abbildung 25: Diese zeigt den zeitlichen Verlauf eines typischen Kondensationsexperiments zum Tropfenwachstum in Auflichtmikroskopie. Die Durchführung der Experimente wurde mit Füll- bzw. Kondensationsraten durchgeführt, die so gering gewählt wurden, dass das Tropfenwachstum als quasi-statisch betrachtet werden kann. Die typische Geschwindigkeit, mit der sich die Dreiphasenkontaktlinie entlang der Grabenrichtung bewegte, lag typischerweise im Bereich von wenigen $\mu\text{m}/\text{s}$.

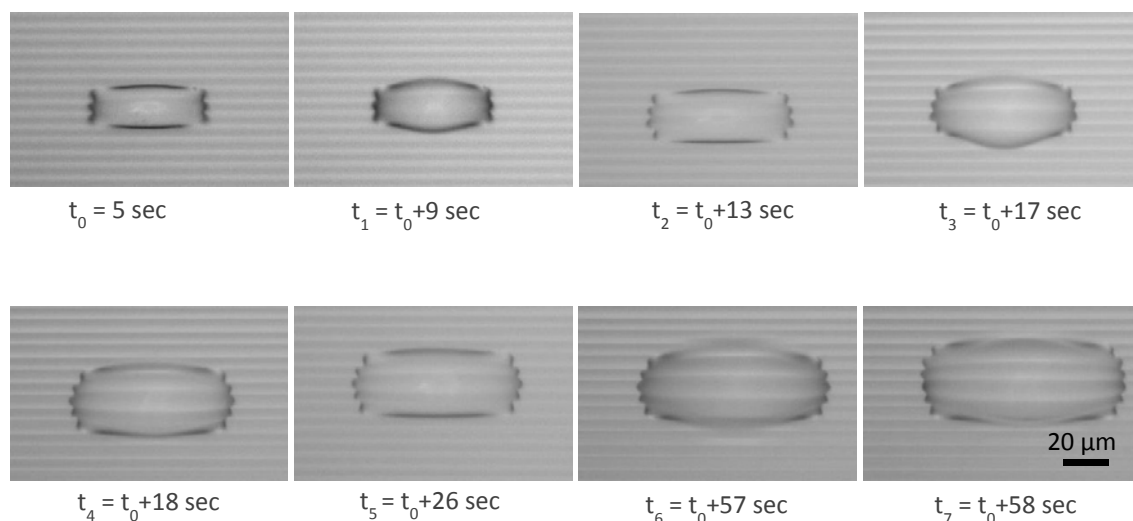


Abbildung 25: Zeitserie von Auflichtmikroskopieaufnahmen von oben links nach unten rechts: Tropfenwachstum auf V-förmigen Gräben in UV aushärtbarem Kleber NOA 81 mit Kantenwinkel $54,7^\circ$, Materialkontaktwinkel 79° und Periodizität $7 \mu\text{m}$. Als Kondensationskeim wurde ein kleines Stück Kalziumchlorid verwendet, die Bildwiederholrate betrug ein Bild pro Sekunde. Die Zuordnung der jeweiligen Zeiten befindet sich unter jedem Bild.

Der Starttropfen zum Zeitpunkt t_0 zeigt bereits eine deutlich in Grabenrichtung elongierte Form und überspannt zunächst drei Gräben in der Breite, dies entspricht bei einer Periodizität von $7\ \mu\text{m}$ also ungefähr $20\ \mu\text{m}$ Tropfenbreite zu Beginn. Die Anzahl der benetzten Gräben ist an den drei *Kinks* links und rechts im Bild zum Zeitpunkt t_0 zu erkennen. Ein *Kink* bezeichnet den ausgebeulten Teil der Dreiphasenkontaktlinie senkrecht zur Grabenrichtung, der als eine Art „Finger“ in die Grabenstruktur hineinreicht. Wird durch Kondensation weiteres Volumen in den Tropfen transportiert, so ist jeweils zunächst ein Aufwölben des Tropfens senkrecht zur Grabenrichtung in der Tropfenmitte zu erkennen. Die Dreiphasenkontaktlinie bleibt aber zunächst weiterhin an den Kanten der Struktur gepinnt, zudem ist jeweils ein Anwachsen der Tropfenlänge entlang der Grabenrichtung zu beobachten. Im nächsten Schritt entpinnt die Dreiphasenkontaktlinie und benetzt einen weiteren Graben senkrecht zur Grabenrichtung. Unmittelbar nach der Benetzung eines weiteren Grabens ist auch die bauchige Auswölbung in der Tropfenmitte senkrecht zur Grabenrichtung wieder weitgehend verschwunden, diese bildet sich beim weiteren Anwachsen des Tropfens erst wieder erneut heraus. Das Bild, welches dem Zeitschritt t_3 entspricht, zeigt einen Spezialfall: Es handelt sich dabei um einen transienten Zustand, zu erkennen an der asymmetrischen, bauchigen Wölbung in der Tropfenmitte. Dies entspricht keinem stabilen Zustand, stabile Zustände zeigen immer eine symmetrische Auswölbung des Tropfens. Das Bild zeigt den unmittelbaren Moments des Übergangs vom Zustand vier benetzter Gräben zum Zustand mit fünf benetzten Gräben.

In den Experimenten wurde nicht nur eine Volumenzunahme der Tropfen untersucht, sondern auch eine kontrollierte Volumenabnahme. Ausgangszustand dieses Experiments ist ein elongierter Tropfen, der bereits eine Vielzahl von Gräben benetzt. Der Prozess des Schrumpfens wird nachfolgend am Beispiel eines kontrolliert verdunsteten Tropfens auf einem V-förmig strukturierten Substrat beschrieben. Ein solcher langsam verdunstender Tropfen ist in Abbildung 26 a) als Zeitserie von Auflichtmikroskopieaufnahmen zu sehen, Abbildung 26 b) zeigt die entsprechende numerische Simulation in Surface Evolver von Ciro Sempredon (Max Planck Institut für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen), ebenfalls in einer Zeitserie.

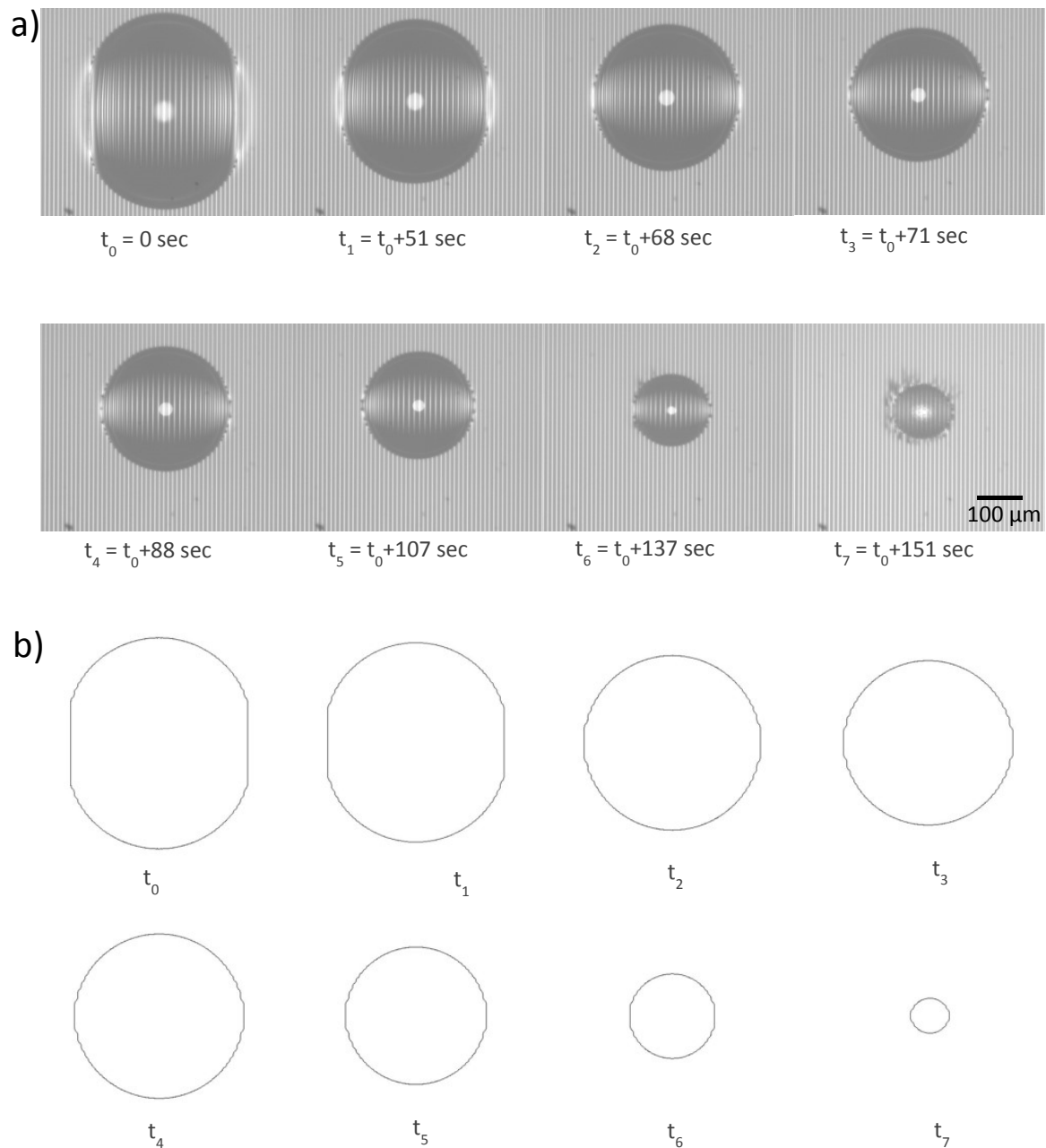


Abbildung 26 a) + b): a) Zeitserie von Auflichtmikroskopieaufnahmen eines schrumpfenden Tropfens auf V-förmigen Gräben aus Silizium mit einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$ und einem rückschreitenden Kontaktwinkel von 71° . b) Numerische Simulation zu schrumpfendem Tropfen. In beiden Fällen verläuft die Grabenrichtung vertikal.

Zunächst einmal ist deutlich zu erkennen, dass das Schrumpfverhalten des Tropfens in Experiment und Simulation sehr genau übereinstimmen. In beiden Fällen wird zum Zeitpunkt t_0 mit einem deutlich in Grabenrichtung (im Bild vertikal) elongierten Tropfen gestartet. Dieser Tropfen schrumpft bis zum Zeitschritt t_2 ausschließlich in Grabenrichtung, *Kink* und *Anti-Kink* laufen jeweils aufeinander zu. Solange *Kink* und *Anti-*

Kink aufeinander zulaufen, bleibt die Dreiphasenkontaktlinie an den Kanten der Struktur festgepinnt. Sobald der Tropfen in t_3 eine perfekt runde Form der Dreiphasenkontaktlinie erreicht hat, treffen sich *Kink* und *Anti-Kink* in der Mitte des Tropfens, koaleszieren und verschwinden. Dadurch entpinnt die Dreiphasenkontaktlinie an den Kanten der Struktur und der Tropfen schrumpft auch senkrecht zur Grabenrichtung. Die Zuordnung von *Kink* und *Anti-Kink* erfolgt absolut willkürlich, wichtig ist dabei lediglich, dass diese nur im Paar auftreten können. Der Mechanismus läuft zeitlich also exakt umgekehrt wie beim Tropfenwachstum in Abbildung 25 ab. Die hellen Strukturen, die im Zeitschritt t_7 um den Tropfen herum zu erkennen ist, sind getrocknete Reste des Kalziumchlorids, welches als Kondensationskeim zur Erzeugung des Tropfens verwendet wurde.

Im Auftrag Exzentrizität gegen Anzahl benetzter Gräben zu einem solchen Experiment ist dieses Verhalten auch quantitativ verifizierbar. Es sind deutlich zwei Regime voneinander unterscheidbar, vergleiche Abbildung 27.

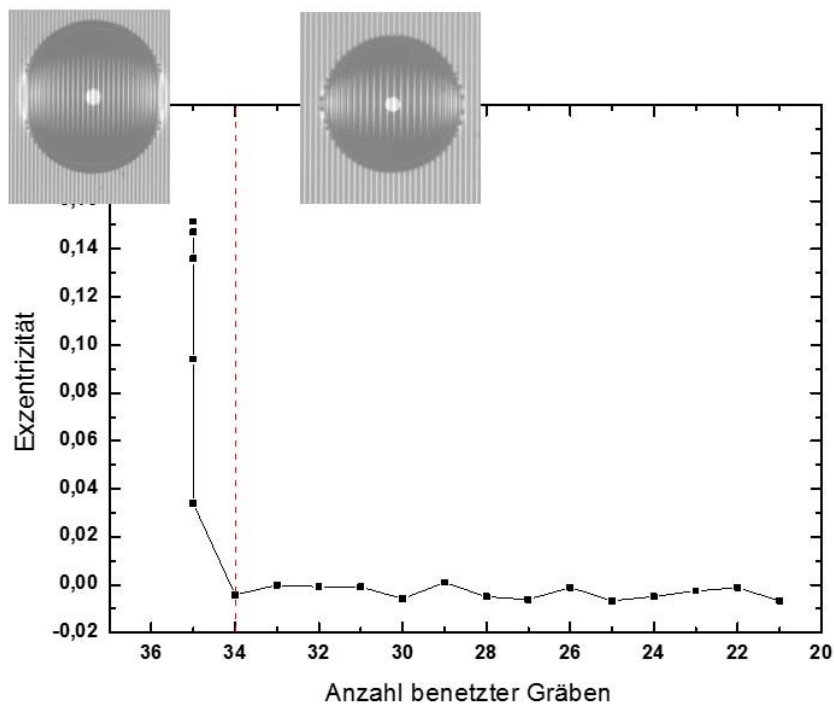


Abbildung 27: Auftrag Exzentrizität gegen Anzahl benetzter Gräben für einen schrumpfenden Tropfen auf einer Grabengeometrie mit V-förmigem Grabenquerschnitt und einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$. Ein zuvor aus einer Kalziumchloridlösung erzeugter Tropfen wurde auf einem Siliziumsubstrat mit einem rückschreitenden Kontaktwinkel von 71° langsam und kontrolliert verdunstet. Der Graph spiegelt die optische Beobachtung wieder, dass der Tropfen zunächst an den Seiten entlang der Kanten der Struktur gepinnt ist. In diesem Zeitraum nimmt die Exzentrizität beim Schrumpfen des Tropfens ab, zu erkennen links im Diagramm. Erst wenn die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens eine runde Form erreicht hat, entpinnt der Tropfen und die Dreiphasenkontaktlinie schrumpft weiter als perfekter Kreis, zu sehen rechts im Diagramm. Der Übergang zwischen elongierter und runder Form der der Dreiphasenkontaktlinie ist im Diagramm mittels der roten, gestrichelten Linie gekennzeichnet.

Das links im Bild markierte Regime entspricht der Startsituation mit 35 benetzten Gräben, es ist durch die elongierte Tropfenform und damit verbunden durch eine Exzentrizität größer null gekennzeichnet. Die Anzahl der benetzten Gräben zu Beginn ist von der Größe des Starttropfens abhängig. Mit fortschreitender Experimentdauer nimmt zunächst lediglich die Länge des Tropfens ab, seine Breite bleibt konstant. Dadurch nimmt die Exzentrizität des Tropfens ab, ohne dass sich die Anzahl der benetzten Gräben ändert. Erst wenn die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens rund ist, entpinnt sie und der Tropfen schrumpft isotrop. Das zweite Regime setzt unterhalb von 34 benetzten Gräben ein, in diesem Regime schrumpft der Tropfen mit einer nahezu perfekt runden Dreiphasenkontaktlinie, was zu einer Exzentrizität von null führt. Mit der hier verwendeten Definition für die Exzentrizität als Differenz aus Länge und Breite geteilt durch Summe aus Länge und Breite des Tropfens entspricht der Wert von null exakt der experimentellen Beobachtung einer runden Dreiphasenkontaktlinie. Theoretisch sollte diese Exzentrizität solange konstant bleiben bis der Tropfen völlig verdunstet ist, im Experiment konnte dies allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze verfolgt werden, da für sehr kleine Tropfenvolumina die wässrige Kalziumchlorid-Lösung irgendwann übersättigt ist und das Kalziumchlorid, wie im Zeitschritt t_7 in Abbildung 26 a) zu sehen, ausfällt.

In den Experimenten wurden wachsende bzw. schrumpfende Tropfen nicht nur von oben und seitlich parallel zur Grabenrichtung aufgenommen, sondern auch von vorne, senkrecht zur Grabenrichtung. So lässt sich das Entpinnen der Dreiphasenkontaktlinie bei der Benetzung eines weiteren Grabens beobachten. Eine Zeitserie davon ist nachfolgend in Abbildung 28 zu sehen.

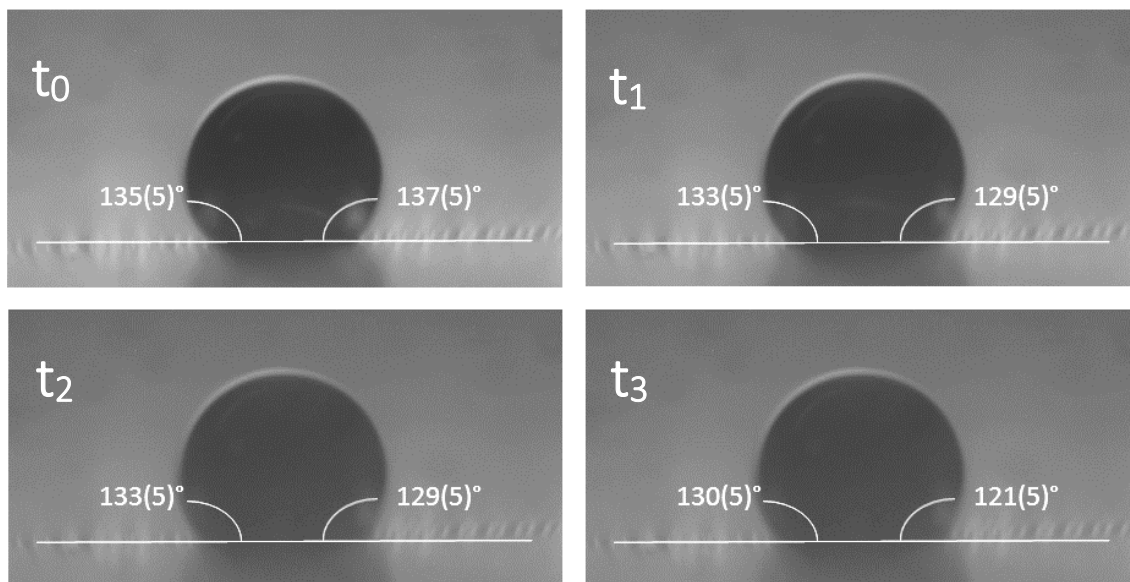


Abbildung 28: Zeitserie von t_0 bis t_3 eines anwachsenden Tropfens auf V-förmigen Gräben mit Kantenwinkel $54,7^\circ$ und Materialkontaktwinkel 79° . Die Ansicht erfolgt von vorne auf den Tropfen, senkrecht zur Grabenrichtung. In Weiß eingezeichnet jeweils links- und rechtsseitiger Pinningwinkel zwischen Kugelkappe des Tropfens und Basislinie.

In Abbildung 28 ist der Wachstumsmechanismus senkrecht zur Grabenrichtung zu beobachten: Der rechtsseitige Pinningwinkel in t_0 ist größer als der linksseitige Pinningwinkel, deshalb benetzt der Tropfen beim Entpinnen von t_0 zu t_1 nach rechts hin einen weiteren Graben. Bei einem Vergleich der Bilder zwischen t_0 und t_1 ist zu erkennen, dass nach dem Benetzen eines weiteren Grabens die Pinningwinkel im Vergleich zu t_0 auf beiden Seiten kleiner wurden. Zwischen t_1 und t_2 vergrößert der Tropfen lediglich sein Volumen, die Pinningwinkel bleiben folglich rechts wie links konstant. In t_2 ist der linksseitige Pinningwinkel der größere Pinningwinkel, daher benetzt der Tropfen beim Sprung von t_2 nach t_3 einen weiteren Graben auf der linken Seite. Wieder sind unmittelbar nach dem Benetzen eines weiteren Grabens die Pinningwinkel auf beiden Seiten deutlich kleiner als unmittelbar davor.

Da der Unterschied im Pinningwinkel vor und nach der Benetzung weiterer Gräben in Abbildung 28 mit bloßem Auge kaum zu erkennen ist, wurde zu Demonstrationszwecken ein Modellexperiment auf einer Schallplatte durchgeführt. Schallplatten weisen entlang der Tonspur auch Gräben mit einem V-förmigen Grabenquerschnitt auf. In die Schallplatte wurde ein Loch gebohrt und diese von unten mit Reinstwasser befüllt, der dabei anwachsende Tropfen wurde analog zur Zeitserie in Abbildung 28 senkrecht zur Grabenrichtung von vorne aufgenommen. Eine solche Zeitserie aus zwölf Bildern während des Tropfenwachstums ist in Abbildung 29 zu sehen.

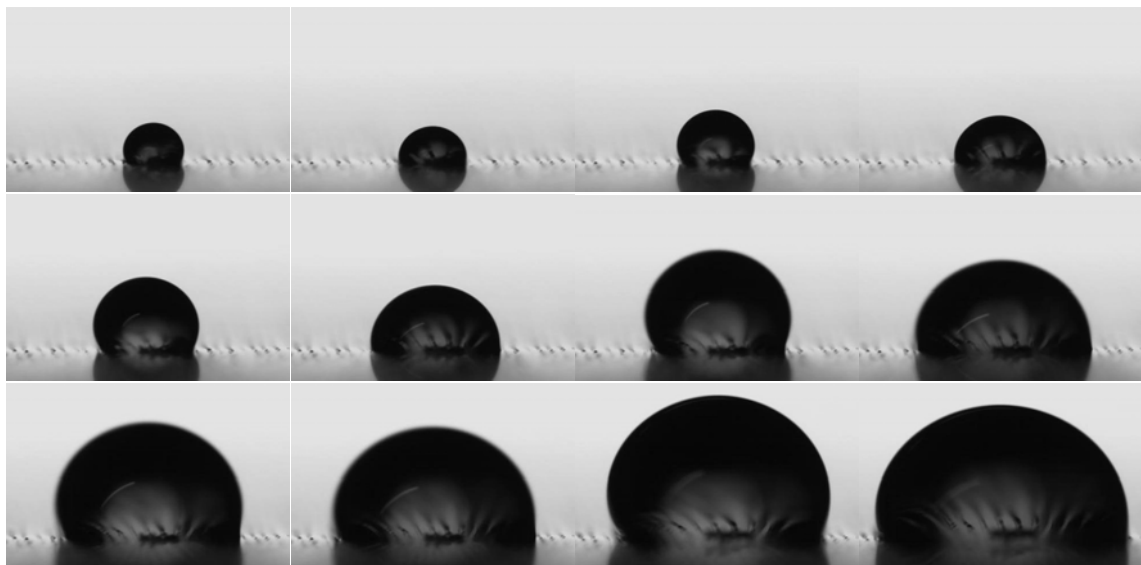


Abbildung 29: Modellexperiment zur Veranschaulichung der Pinningwinkel während des Tropfenwachstums. Ein Tropfen aus Reinstwasser wächst auf einer Schallplatte mit dreieckigem Tonspurquerschnitt an. Der Tropfen wurde von vorne, senkrecht zur Grabenrichtung, aufgenommen.

In dieser Bildserie ist auch mit bloßem Auge gut zu erkennen, dass der Pinningwinkel unmittelbar nach einem Benetzungsvorgang eines weiteren Grabens der Struktur jeweils kleiner ist als unmittelbar davor.

Der Mechanismus des Entpinnens beim Tropfenwachstum senkrecht zur Grabenrichtung ist noch einmal schematisch in Abbildung 30 dargestellt.

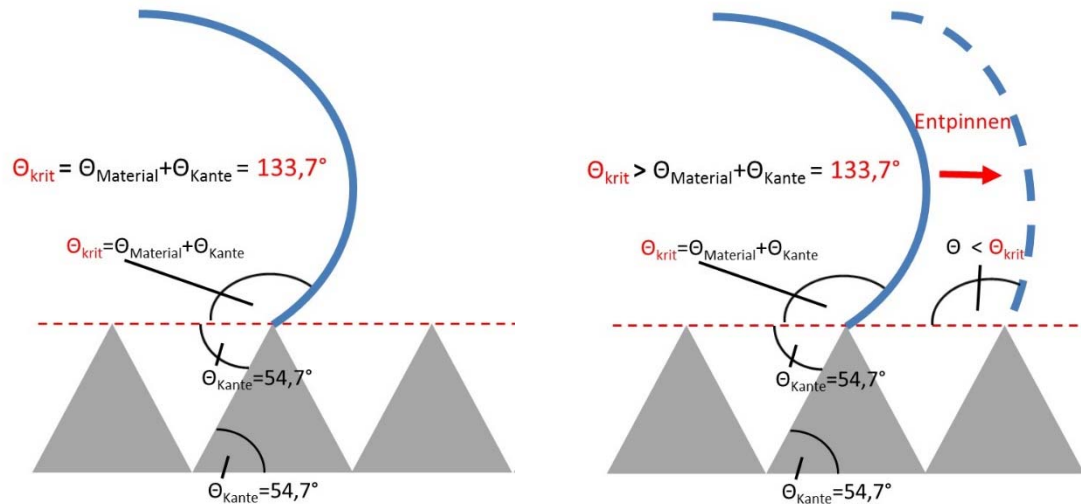


Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Entpinnungsvorgangs von links nach rechts bei Strukturen mit exemplarisch V-förmigem Grabenquerschnitt, mit Kantenwinkel $\theta_{\text{Kante}} = 54,7^\circ$ und Materialkontaktwinkel $\theta_{\text{Material}} = 79^\circ$. Rot markiert ist der kritische Pinningwinkel. Die graue Struktur symbolisiert die Gräben, die blaue Linie entspricht einem Wassertropfen auf der Struktur, welcher sein Volumen von links nach rechts vergrößert.

Aus der Geometrie und Benetzbarkeit der V-förmigen Gräben ergibt sich theoretisch ein kritischer „Pinningwinkel“ von $133,7^\circ$. Er setzt sich zusammen aus dem Kantenwinkel der Struktur von $54,7^\circ$ und dem Materialkontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Struktur von 79° , siehe Abbildung 30. Sobald der Tropfen diesen kritischen Winkel von $133,7^\circ$ überschreitet, entpinnt die Dreiphasenkontaktlinie an der Kante der Struktur gemäß Kapitel 2.3. Der jeweilige Pinningwinkel ist in Abbildung 28 jeweils in weiß markiert. Unmittelbar nach einer Benetzung eines weiteren Grabens ist der Pinningwinkel wieder kleiner als der kritische Pinningwinkel unmittelbar vor eben jener Benetzung. Dieses Erkenntnis steht sowohl in Übereinkunft mit der Simulation in Surface Evolver wie auch mit den Beobachtungen im Experiment, siehe Abbildung 28, respektive Abbildung 29. Die anhand Abbildung 28 absolut gemessenen Pinningwinkel stimmen innerhalb der Messgenauigkeit sehr gut mit dem theoretisch errechneten, kritischen Pinningwinkel von $133,7^\circ$ überein.

Durch das Entpinnen der Dreiphasenkontaktlinie wird ein weiterer Graben benetzt. Der Mechanismus dieser Benetzung eines weiteren Grabens entlang der Grabenrichtung ist nachfolgend in Abbildung 31 a)-d) in einer Prinzipskizze veranschaulicht.

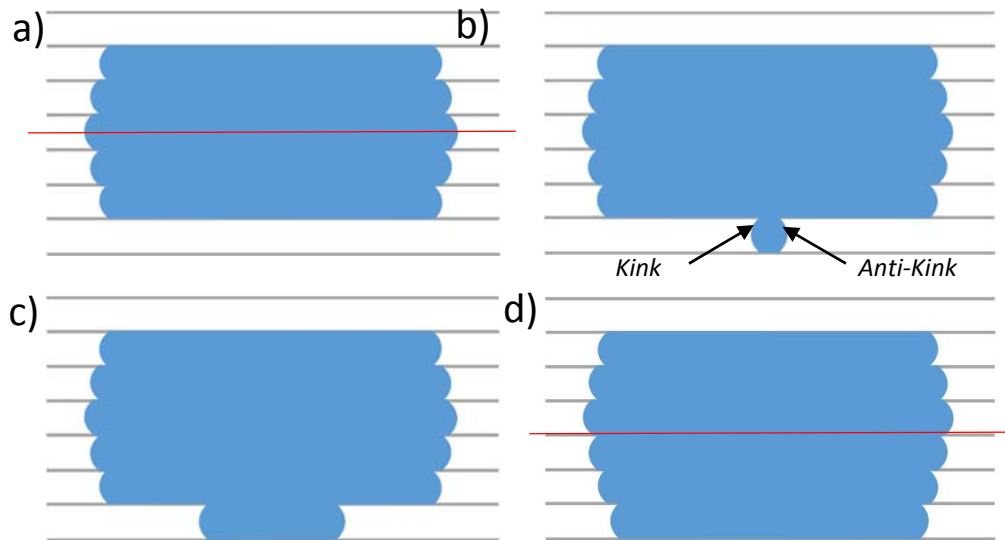


Abbildung 31 a)-d): Prinzipskizze zur Veranschaulichung des Mechanismus, der dem Tropfenwachstum zugrunde liegt. Der Tropfen benetzt o.B.d.A. einen weiteren Graben nach unten, es bilden sich *Kink* und *Anti-Kink* aus und diese breiten sich entlang der Grabenrichtung bis zur jeweiligen Dreiphasenkontaktlinie aus. Die grauen Linien kennzeichnen die Kanten der Gräben, die rote Linie kennzeichnet in a) und d) jeweils die Symmetrieebene des Tropfens.

Abbildung 31 a) zeigt einen Tropfen, der zunächst 5 Gräben benetzt. Die Symmetrieebene dieses Tropfens in Grabenrichtung verläuft, wie in a) zu sehen, inmitten des mittleren benetzten Grabens. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird in Abbildung 31 die Benetzung eines weiteren Grabens nach unten angenommen. Wächst das Volumen des Tropfens weiter an, so läuft der Benetzungsmechanismus eines weiteren Grabens folgendermaßen ab: Im nächsten, nicht benetzten Graben nukleiert in der Mitte des Tropfens ein „Paar“ aus einem *Kink* und einem *Anti-Kink*. Ausgelöst werden die Benetzung eines weiteren Grabens und die Entstehung von „*Kink*“ und „*Anti-Kink*“ vom Entpinnen der Dreiphasenkontaktlinie an der lateralen Grenzfläche wie zuvor beschrieben. Der *Kink* breitet sich dann entlang des neu benetzten 6. Grabens in eine Richtung (in Abbildung 31 b)- d) nach links) aus, der *Anti-Kink* breitet sich entlang desselben Grabens, allerdings in die entgegengesetzte Richtung (in Abbildung 31 b)- d) nach rechts) aus. *Kink* bzw. *Anti-Kink* breiten sich jeweils so weit im Graben aus, bis sie die Position der jeweiligen Dreiphasenkontaktlinie senkrecht zur Grabenrichtung erreicht haben, siehe Abbildung 32 d). Nun benetzt der Tropfen 6 Gräben, seine Symmetrieebene verläuft entlang der Oberkante der Trennwand zwischen dem 3. und 4. benetzten Graben. Im hier vorgestellten experimentellen Aufbau kann die Nukleation eines *Kink*-/*Anti-Kink* Paares nicht beobachtet werden. Dies liegt zum einen an der extrem hohen Geschwindigkeit, mit der dieser Prozess abläuft: Für die Benetzung eines weiteren Grabens, d.h. das Tropfenwachstum senkrecht zur Grabenrichtung, benötigt das System nur den Bruchteil einer Sekunde an Zeit, vergleiche den transienten Zustand aus Abbildung 25. Zum anderen verdeckt der über die Struktur überhängende Bauch des Tropfens in der Tropfenmitte die Sicht auf den benachbarten, noch nicht benetzten Graben genau an der Stelle, an der das

Kink-/ Anti-Kink Paar nukleiert. Dieser Bauch ist beispielweise in Abbildung 18 links gut zu erkennen.

Es ist nun zu untersuchen, wie schnell sich *Kink* bzw. *Anti-Kink* in Grabenrichtung ausbreiten. Im Experiment konnte lediglich die Ausbreitung eines einzelnen *Kinks*, respektive *Anti-Kinks*, bis zur Dreiphasenkontaktlinie hin beobachtet werden, siehe Abbildung 32.

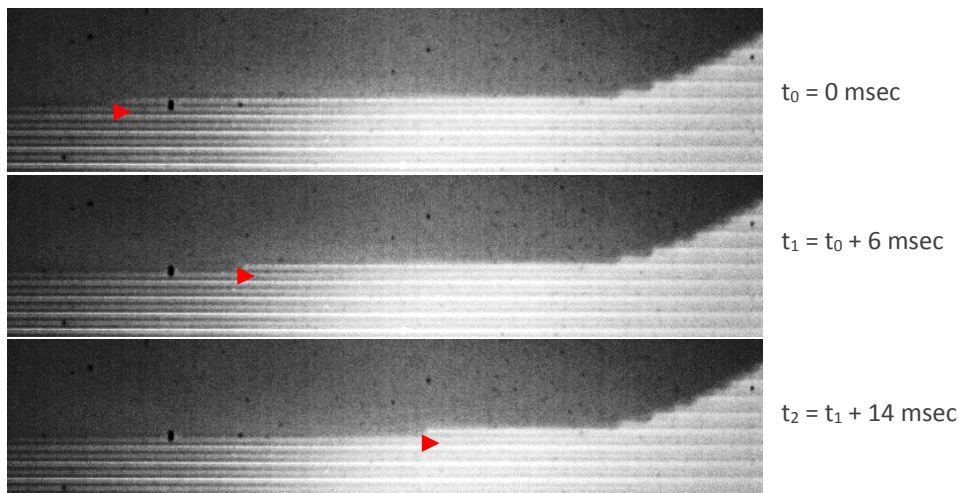


Abbildung 32: Zeitserie: Ausbreitung eines *Kinks* in Grabenrichtung nach der Benetzung eines weiteren Grabens. Die Position des *Kinks* wird durch den roten Pfeil markiert.

Der zeitliche Verlauf der Ausbreitung eines solchen *Kinks* ist in Abbildung 32 abgebildet, die momentane Position des *Kinks* ist als roter Pfeil markiert. Die Ausbreitung des *Kink-/Anti-Kink* Paares innerhalb des neu benetzten Grabens erfolgt typischerweise mit Geschwindigkeiten im Bereich von einigen Millimetern pro Sekunde.

Aus den sehr stark unterschiedlichen Zeitskalen für das Tropfenwachstum in Grabenrichtung und senkrecht zur Grabenrichtung ergeben sich direkte Konsequenzen für die Exzentrizität sehr kleiner Tropfen beim Wachstum, siehe dazu Abbildung 33.

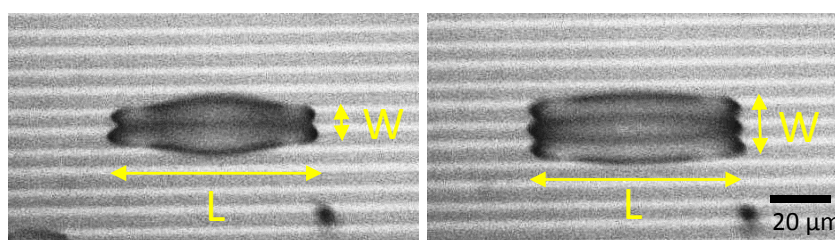


Abbildung 33: Tropfen aus einer Kalziumchloridlösung auf V-förmigen Gräben in NOA81. Links ein Tropfen, der zwei Gräben benetzt unmittelbar vor der Benetzung eines weiteren Grabens, rechts derselbe Tropfen unmittelbar nach der Benetzung eines weiteren Grabens. L kennzeichnet jeweils jeweils die Länge des Tropfens, W seine Breite.

Im Zuge der Benetzung eines weiteren Grabens der Struktur ändert sich die Breite W des Tropfens schlagartig (die typische Benetzungsgeschwindigkeit senkrecht zur Grabenrichtung beträgt mehrere mm/s), während die Länge L des Tropfens nahezu konstant bleibt (die typische Benetzungsgeschwindigkeit entlang der Grabenrichtung liegt in der Größenordnung von wenigen $\mu\text{m/s}$). Da sich die Exzentrizität als $(L-W)/(L+W)$ berechnet, zeigt die Exzentrizität besonders bei sehr kleinen Tropfen unmittelbar nach der Benetzung eines weiteren Grabens einen großen Sprung, denn die Breite W ändert sich bei der Benetzung eines weiteren Grabens stark, die Länge L dagegen kaum. Dieser Effekt ist umso stärker, je kleiner die Absolutgröße der beobachteten Tropfen ist. Für sehr große Tropfen macht es für die Tropfenbreite W kaum einen Unterschied, ob ein Graben mehr oder weniger benetzt ist. Aus diesem Grund zeigt die Exzentrizität bei der Benetzung eines weiteren Grabens im Fall großer Tropfen keinen so deutlichen Sprung mehr.

Dieses Verhalten ist nachfolgend in Abbildung 34 sehr gut zu erkennen, darin ist die Tropfenexzentrizität für eine Volumenzunahme der Tropfen über die Anzahl der benetzten Gräben aufgetragen. Zum Diagramm in Abbildung 34 wurden eine Reihe von Experimenten mit unterschiedlich großen Tropfen auf V-förmigen Gräben durchgeführt. Unter der Kurve farblich markiert sind typische Tropfenformen aus der jeweiligen Messreihe zu sehen.

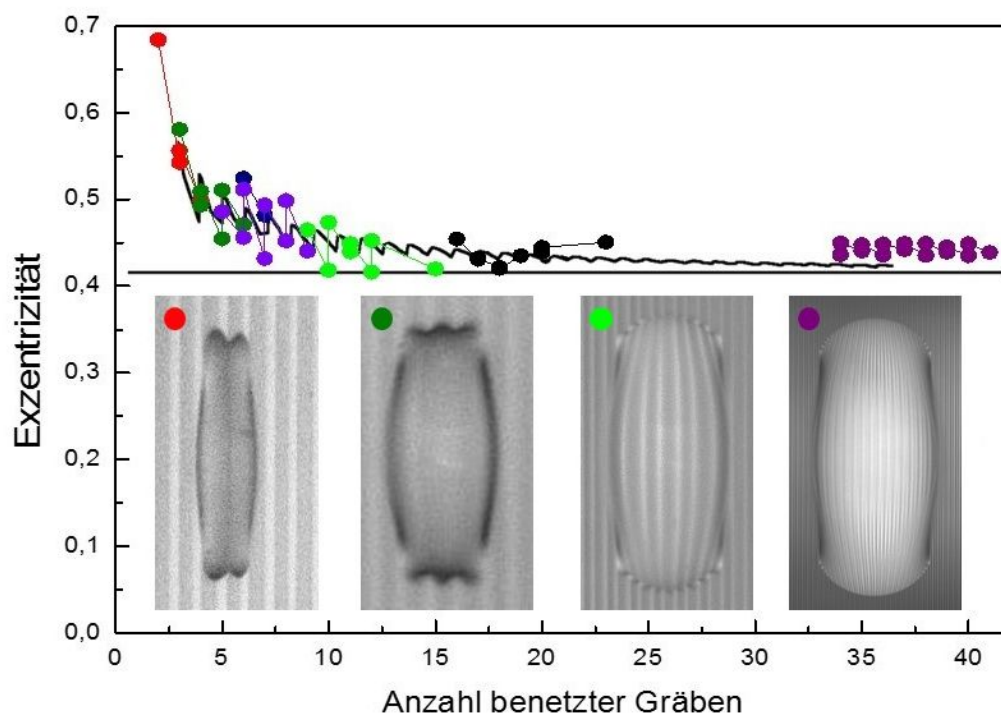


Abbildung 34: Tropfenwachstum von Calciumchlorid-Wassertropfen auf V-förmigen Gräben aus UV-aushärtbarem Kleber NOA81. Der Kantenwinkel der Gräben beträgt $54,7^\circ$, der Materialkontaktwinkel beträgt $79^\circ \pm 3^\circ$ im Experiment, 80° in der Simulation. Aufgetragen sind Exzentrizität der beobachteten Tropfen gegen die Anzahl der von dem jeweiligen Tropfen benetzten Gräben. Die Datenpunkte in diesem Graph sind aus mehreren Einzelexperimenten zusammengetragen, jedem Einzelexperiment entspricht eine Farbe in dem Graph. Die typische Tropfenform aus jedem Einzelexperiment ist unter der Kurve abgebildet. Die schwarze Kurve entspricht der Simulation, die schwarze horizontale Linie dient als Hilfslinie für das Auge, um zu verdeutlichen, dass die Exzentrizität für eine hohe Anzahl von benetzten Gräben gegen einen Sättigungswert strebt.

Zunächst einmal ist wie erwartet zu erkennen, dass für kleine Tropfen, die nur wenige Gräben benetzen, in Abbildung 34 bei der Benetzung weiterer Gräben starke Oszillationen in den Exzentrizitäten sichtbar werden. Die Amplitude dieser Oszillationen nimmt dann ab, je mehr Gräben benetzt werden. Weiterhin ist die Tropfenexzentrizität zu Beginn für sehr wenige benetzte Gräben deutlich erhöht und sinkt dann ab, je mehr Gräben benetzt werden. Ab ungefähr 20 benetzten Gräben nimmt die Exzentrizität einen Sättigungswert an und verändert sich nicht mehr bei einer Benetzung weiterer Gräben. Ab dieser Schranke findet das Tropfenwachstum also skaleninvariant statt. Die Ursache für die erhöhte Exzentrizität sehr kleiner Tropfen lässt sich bereits an den typischen Tropfenformen der zugehörigen Experimente erkennen: Für sehr wenige benetzte Gräben weist der Tropfen eine Größe in derselben Größenordnung wie die Strukturgröße auf. Damit hat die Grabenstruktur des unterliegenden Substrates einen sehr viel höheren Einfluss auf die Tropfenform als bei sehr vielen benetzten Gräben, bei denen die entsprechenden Tropfen deutlich größer sind, als die ihnen zugrundeliegende Struktur. Je stärker ein Tropfen von der Grabenstruktur beeinflusst wird, desto elongierter ist seine Form, was sich entsprechend in einer erhöhten Exzentrizität in Abbildung 34 widerspiegelt. Der Graph in Abbildung 34 ist aufgrund experimenteller Einschränkungen (mittels Kondensationsexperimenten lassen sich, wie im Methodenteil beschrieben, Tropfenvolumina nicht beliebig vergrößern) aus vielen Einzelexperimenten zusammengesetzt. Es lässt sich jedoch speziell in den Überlappbereichen der Daten erkennen, dass die verschiedenfarbigen Datensätze aus den Einzelexperimenten sehr gut aneinander passen, dies untermauert abschließend die gute Reproduzierbarkeit des verwendeten experimentellen Protokolls.

Die schwarze, durchgehende Linie in Abbildung 34 ist eine in Surface Evolver simulierte Kurve für das Tropfenwachstum auf V-förmigen Gräben mit einem Materialkontaktwinkel von 80° . Die Simulation passt sehr gut zu den experimentellen Daten, sie zeigt sowohl die erhöhte Exzentrizität zu Beginn wie auch die Abnahme der Exzentrizität für eine zunehmende Zahl von benetzten Gräben sowie die Existenz eines Sättigungsbereichs für die Exzentrizität ab einer bestimmten Anzahl von benetzten Gräben. Ebenfalls bestätigt sie die Existenz der Oszillationen in der Exzentrizität, die für sehr kleine Tropfen stark ausgeprägt sind und deren Amplituden mit wachsender Tropfengröße abnehmen. Dass die Experimente mit minimal kleinerem Materialkontaktwinkel als die Simulation durchgeführt wurden erklärt, warum die experimentellen Datenpunkte in Abbildung 34 im Sättigungsbereich minimal über der simulierten Kurve liegen.

Weiterhin ist an den Tropfenformen im Inset von Abbildung 34 zu erkennen, dass mit wachsender Anzahl von benetzten Gräben die Form der Dreiphasenkontaktlinie immer glatter wird: Dies geschieht bis zu einem Maße, dass sich die Form eines Tropfens auf einem strukturierten Substrat nicht mehr von der Form eines Tropfens auf einem chemisch strukturierten Substrat mit einem Streifen definierter Benetzbarkeit unterscheidet. Diese Beobachtung machten Ciro Semprebon und Martin Brinkmann (Max Planck Institut für Dynamik und Selbstorganisation, Göttingen) sich bei der Erstellung einer numerischen Simulation mit Hilfe des Programms Surface Evolver zunutze: Mit

zunehmender Anzahl an benetzten Gräben steigt der Rechenaufwand für die nötigen Energieminimierungsschritte in Surface Evolver enorm an. Daher wurde zur Berechnung der Tropfenformen bei sehr großen Tropfen, die sehr viele benetzte Gräben überspannen, eine andere Methode zur Berechnung der Tropfenform angewendet: Die Gleichgewichtsformen von solchen Tropfen, die bereits eine recht große Anzahl von Grabenstrukturen benetzen, können auf entsprechenden Tropfenformen abgebildet werden, die während des Anwachsens eines Tropfens auf einem chemisch strukturierten Substrat (ein Streifen homogener Benetzbarkeit umgeben von einer Fläche mit Kontaktwinkel 180°) beobachtet werden können, vergleiche dazu Abbildung 35 links bzw. die Insets in Abbildung 34 mit Abbildung 35 rechts.

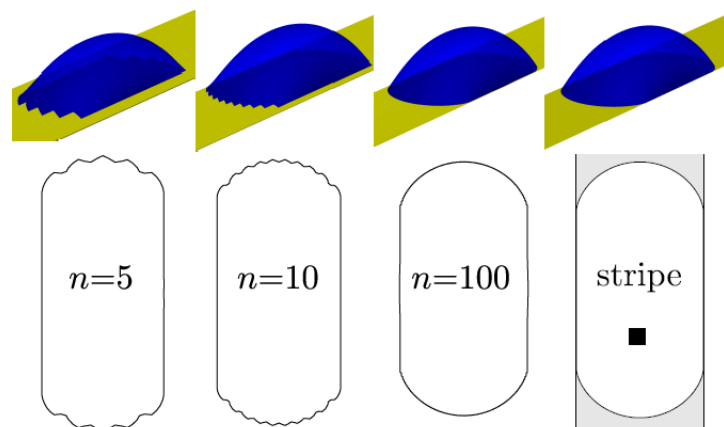


Abbildung 35: Numerisch berechnete Flüssigkeitsmorphologien auf V-förmigen Gräben für $n = 5, 10, 100$, n bezeichnet die Anzahl der benetzten Gräben und korrespondiert damit mit der Tropfengröße. Ganz rechts die numerisch berechnete Form eines Tropfen auf einem benetzbaren Streifen, umgeben von einem nicht benetzbaren Bereich. Im Vergleich sind die beiden rechten Tropfenformen, indiziert mit „ $n=100$ “ und „stripe“, identisch [71].

Je mehr Gräben von einem Tropfen benetzt werden, desto glatter wird, wie in Abbildung 34 und Abbildung 35 zu sehen, die Form seiner Dreiphasenkontaktlinie senkrecht zur Grabenrichtung, d.h. der Einfluss der ausgeprägten *Kinks* bzw. *Anti-Kinks* in Grabenrichtung verschwindet mit zunehmender Tropfengröße. Bei einer hinreichend großen Anzahl benetzter Gräben entspricht die Form eines Tropfens auf den V-förmigen Gräben der Form eines Tropfens auf einem chemisch strukturierten Substrat, bestehend aus einem einzelnen Streifen definierter Benetzbarkeit. Dieses Modell eines Tropfens auf einem benetzbaren Streifen beinhaltet, wie bereits im Stand der Forschung beschrieben, ebenfalls zwei Benetzungsregime: Das eines unidirektionalen Tropfenwachstums ausschließlich in Richtung des Streifens in Form einer Filamentmorphologie mit konstanter Querschnittsform und Breite sowie das einer elongierten Tropfenmorphologie. Zur Abbildung der Tropfenmorphologien, die ein topografisches Substrat zeigt, auf diejenigen eines einzelnen Streifens definierter Benetzbarkeit sind lediglich leichte Anpassung am Modell des benetzbaren Streifens nötig: Bei diesem Modell wird ein Tropfen eindeutig durch seinen Kontaktwinkel zum benetzbaren Streifen und

seine Breite (die der Breite des Streifens entspricht) bzw. sein mit dieser Breite reskaliertes Volumen charakterisiert. Diese beiden Parameter charakterisieren die Tropfenform eindeutig, da die Breite des Tropfens während einer Volumenvergrößerung konstant bleibt. Im Modell eines Tropfens auf topografischen Gräben funktioniert dies so nicht mehr, da der Tropfen entpinnen und weitere Gräben senkrecht zur Grabenrichtung benetzen kann. Damit wächst auch die Breite der Tropfen an, bei einem mit der Tropfenbreite reskalierten Volumen ändern sich also im Experiment sowohl Volumen wie auch Tropfenbreite. Somit ist dieser Parameter zur Charakterisierung der Tropfenform bei Tropfen auf topografischen linearen Mikrostrukturen nicht geeignet. Stattdessen wurden als Parameter zur Charakterisierung eines Tropfens zum einen der Kontaktwinkel θ_{\parallel} , unter dem der Tropfen die Struktur in Grabenrichtung benetzt (dieser entspricht dem Wenzelkontaktwinkel) und zum anderen der fortschreitende Kontaktwinkel senkrecht zur Grabenrichtung θ_{\perp} gewählt [71]. Unter der Bedingung, dass genügend Gräben benetzt sind, kann das Modell eines chemischen strukturierten Substrats mit einem einzelnen Streifen definierter Benetzbarkeit damit zu einem universellen Modell erweitert werden, welches die auftretenden Tropfenformen auf beliebigen, linear topografisch strukturierten Substraten beschreiben kann, solange das Wachstum so langsam ist, dass der Prozess als quasistatisch betrachtet werden kann. Abhängig vom Materialkontaktwinkel des verwendeten Substrats zeigen sich auch im so modifizierten Modell die beiden vom Modell des benetzbaren Streifens bekannten Benetzungsregime, siehe dazu das aus diesem Modell errechnete Morphologiediagramm in Abbildung 36 [71].

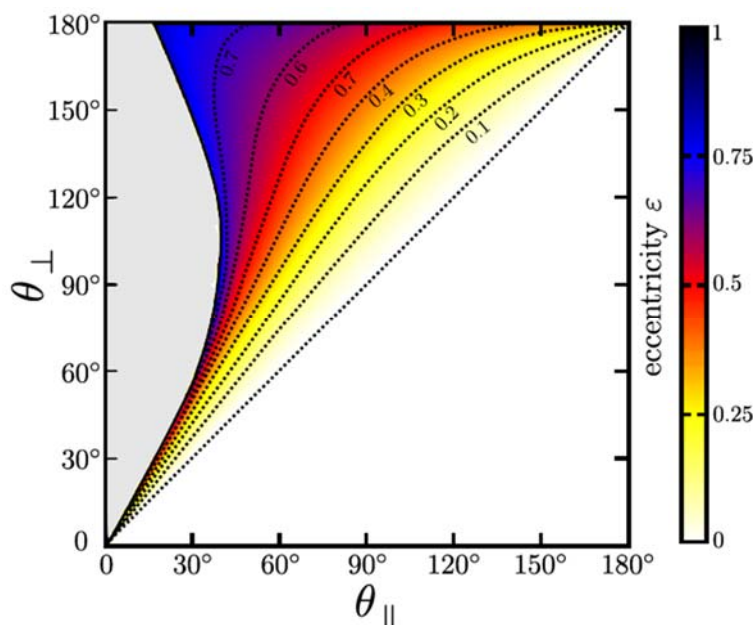


Abbildung 36: Morphologiediagramm als Farbkontourplot zu auftretenden Tropfenformen auf strukturierten Substraten in Abhängigkeit von den beiden Kontrollparametern θ_{\perp} und θ_{\parallel} . Im grauen Bereich konnten keine mechanisch stabilen Tropfenformen gefunden werden. Die mittels Farbskala kodierten Bereiche zeigen die verschiedenen Wachstumsregime der Tropfen mit ihrer jeweiligen Exzentrizität, die Exzentrizität kann aus der Farbskala rechts abgelesen werden. Die bunten Bereiche kennzeichnen das skaleninvariante Tropfenwachstum mit konstanter Exzentrizität, der schwarze Bereich mit Exzentrizität 1 zeigt das Wachstumsregime mit unidirektionalem Tropfenwachstum [71].

Im Farbkontourplot in Abbildung 36 ist der fortschreitende Kontaktwinkel senkrecht zur Grabenrichtung θ_{\perp} gegen den Kontaktwinkel θ_{\parallel} , unter dem der Tropfen die Struktur in Grabenrichtung benetzt, aufgetragen. Der weiße Bereich $\theta_{\parallel} > \theta_{\perp}$ ist unphysikalisch, solche Zustände können auf einem einzelnen benetzbaren Streifen nicht auftreten, dort muss immer $\theta_{\parallel} \leq \theta_{\perp}$ gelten [65]. Somit ist in dem Farbkontourplot aus Abbildung 38 nur die linke obere Hälfte zu betrachten. Der graue Bereich entspricht im Experiment Tropfen mit sehr kleinen Kontaktwinkeln, die keine mechanisch stabilen Tropfenformen annehmen und ausschließlich in Form von Filamenten in Grabenrichtung wachsen. Bei diesen Morphologien bleibt die Dreiphasenkontaktlinie in Grabenrichtung stets an den Kanten der unterliegenden Struktur festgepinnt, so dass Tropfen, die durch ein Winkelpaar aus diesem grauen Bereich charakterisiert werden, ausschließlich in die Länge anwachsen und ihre Exzentrizität im Grenzwert gegen 1 strebt. Die mit der Farbskala kodierten Bereiche zeigen die elongierten Tropfenmorphologien mit ihrer jeweiligen Sättigungsexzentrizität im skaleninvarianten Wachstumsregime wie im Experiment beobachtet, vergleiche Abbildung 25 und Abbildung 34 [71]. Der Wert der jeweiligen Sättigungsexzentrizität kann anhand der Farbkodierung abgelesen werden.

Mit der Universalität dieses theoretischen Modells ist es so erstmals möglich, Tropfenformen auf topographisch strukturierten Substraten mit beliebigem Grabenquerschnitt zu berechnen. Das Modell des chemisch strukturierten Streifens definierter Benetzbarkeit, welches hier als Grundlage zur Erweiterung auf ein Modell für Tropfen auf strukturierten linearen Mikrostrukturen verwendet wurde, ist bereits lange bekannt und vielfach bestätigt. Es ist in [65] und [71] detailliert erläutert.

Wie aus Abbildung 36 ersichtlich, ist die Sättigungsexzentrizität stark abhängig vom Materialkontaktwinkel. Diese explizite Abhängigkeit vom Materialkontaktwinkel wird nachfolgend experimentell untersucht. Wie bereits zuvor findet diese Untersuchung exemplarisch an einem V-förmigem Grabenquerschnitt statt. Bei einem Auftrag Exzentrizität über Anzahl der benetzten Gräben ergibt sich Abbildung 37.

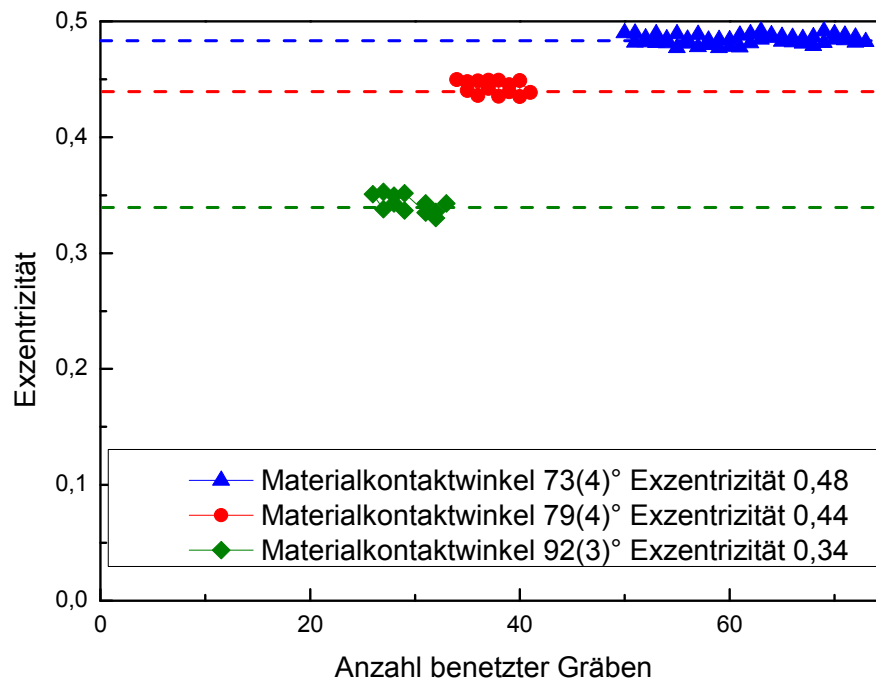


Abbildung 37: Exzentrizität über Anzahl benetzter Gräben für verschiedene Kontaktwinkel auf V-förmigen Gräben mit einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$. Die gestrichelten Linien visualisieren den Mittelwert der geplotteten Datenpunkte.

In Abbildung 37 ist zu erkennen, dass der gemittelte Sättigungswert für die jeweilige Tropfenexzentrizität (dies entspricht jeweils der gestrichelten Linie im Graph) für schrumpfende Kontaktwinkel zunimmt. Anschaulich bedeutet dies, dass die Tropfen eine stärker elongierte Form annehmen: Je kleiner der Kontaktwinkel wird, desto stärker wird der Einfluss der Gräben, die Tropfen „spüren“ die Gräben stärker. Im diesem Fall ist es für die Tropfen energetisch tendenziell günstiger, sich entlang der Grabenrichtung auszubreiten als die Energiebarriere zu überwinden, die nötig wäre, um weitere Gräben senkrecht zur Grabenrichtung zu benetzen.

Wie zuvor beschrieben existiert ein kritischer Kontaktwinkel, bei dem sich das Benetzungsverhalten der Tropfen ändert: Unterhalb dieses Schwellwertes wachsen die Tropfen nicht mehr skaleninvariant mit konstanter Sättigungsexzentrizität wie in Abbildung 37, sondern in Form von Filamenten ausschließlich unidirektional in Grabenrichtung innerhalb derjenigen Gräben, die sie bereits bei ihrer Präparation benetzt haben. Ein weiteres Wachstum senkrecht zur Grabenrichtung findet nicht mehr statt, da die Tropfen nicht mehr ausreichend Energie aufbringen können, um die Energiebarriere durch das Pinning an den Kanten der Gräben zu überwinden. Der Übergangsbereich zwischen unidirektionalem Tropfenwachstum und skaleninvariantem Tropfenwachstum wurde experimentell untersucht und ist graphisch in Abbildung 38 für den Fall V-förmiger Gräben dargestellt. Es wird der jeweilige Mittelwert der Sättigungswerte der Exzentrizität

als ein Datenpunkt über den zugehörigen Materialkontaktwinkel aufgetragen. Jeder der grünen Datenpunkte entspricht dem Mittelwert der in den Experimenten gefundenen Sättigungswerte für den jeweiligen Materialkontaktwinkel, die durchgezogene grüne Linie entspricht der numerisch berechneten Kurve aus der Simulation.

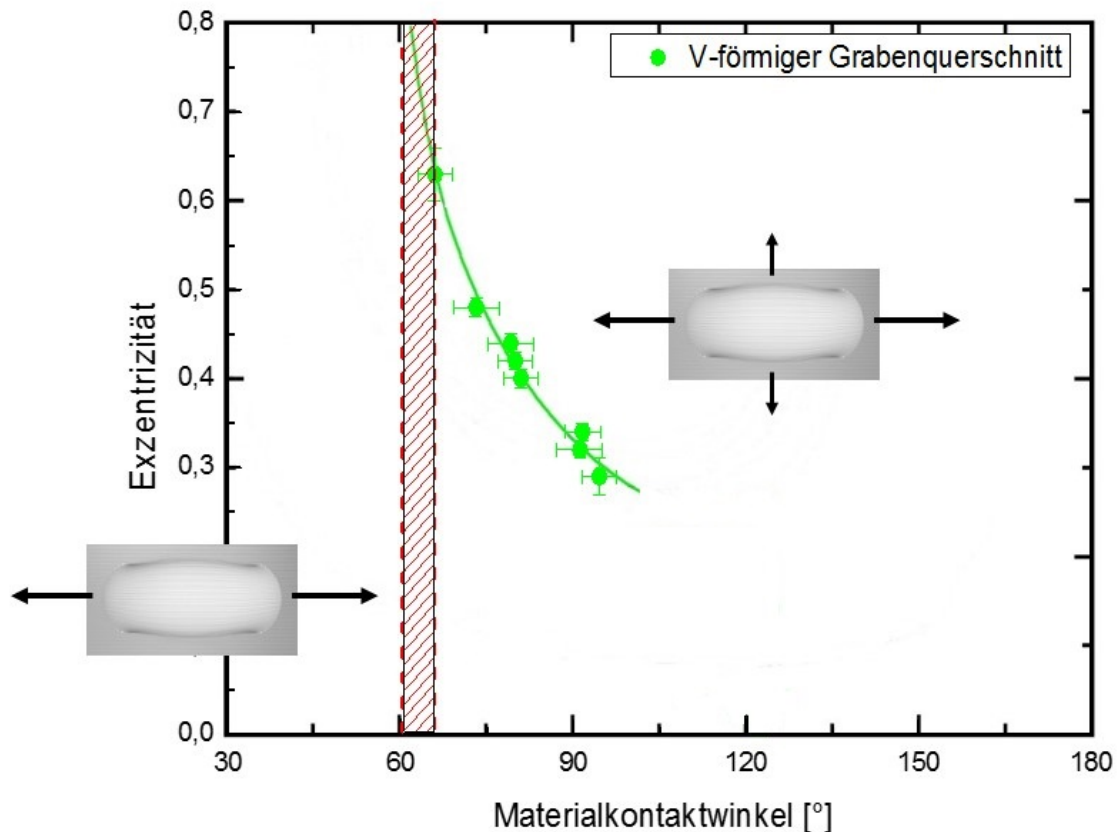


Abbildung 38: Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf Grabengeometrien mit V-förmigem Grabenquerschnitt mit einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$. Der Graph zeigt abhängig vom Kontaktwinkel den Übergang vom „Filamentregime“ links, in dem die Tropfen nur entlang der Gräben wachsen zum „Tropfenregime“ rechts, in dem die Tropfen skaleninvariant in Richtungen parallel und senkrecht zur Grabenrichtung anwachsen. Dieser Übergang konnte experimentell zwischen Materialkontaktwinkeln von 60° und 66° eingegrenzt werden: Unter 60° links vom schraffierten Bereich zeigte sich unidirektionales Filamentwachstum, über 66° rechts vom schraffierten Bereich zeigte sich skaleninvariantes Tropfenwachstum, der Übergang zwischen den Regimen ist durch den rot schraffierten Bereich gekennzeichnet.

Wie in Abbildung 38 zu sehen, wurde der kritische Kontaktwinkelbereich für den Übergang zwischen den genannten Benetzungsregimen bei der Benetzung von V-förmigen Gräben zwischen 60° und 66° Materialkontaktwinkel gefunden: Unterhalb von 60° Materialkontaktwinkel wachsen alle beobachteten Tropfen nur noch im unidirektionalen Filamentregime, oberhalb von 66° Materialkontaktwinkel dagegen skaleninvariant in Richtungen parallel und senkrecht zur Grabenrichtung und bei einer anreichenden Anzahl von benetzten Gräben hin zu einem konstanten Sättigungswert in

der Exzentrizität. Eine Übersicht aller Datenpunkte aus Abbildung 38 findet sich nachfolgend noch einmal in Tabelle 3.

Material-Kontaktwinkel	Filament oder skaleninvarianter Tropfen?	Exzentrizität
56(6)°	Filament	-> 1
< 57°	Filament	-> 1
59(3)°	Filament	-> 1
60(3)°	Filament	-> 1
Übergangsbereich		
66(3)°	Tropfen	0,63(3)
73(4)	Tropfen	0,48(1)
79(3)°	Tropfen	0,44(1)
80(3)°	Tropfen	0,42(1)
81(3)°	Tropfen	0,40(1)
91(3)°	Tropfen	0,32(1)
92(3)°	Tropfen	0,34(1)
95(3)°	Tropfen	0,29(2)

Tabelle 3: Übersicht aller Experimente zur Untersuchung des Übergangs zwischen Filamentregime für Materialkontaktwinkel kleiner 60° und skaleninvariantem Tropfenwachstum für Materialkontaktwinkel größer 66°. Die Exzentrizität wird als Kontrollparameter zur Überprüfung der Plausibilität der gemessenen Werte miterfasst.

Experimentell lassen sich neben V-förmigen Grabenquerschnitten natürlich auch noch weitere Geometrien linear strukturierter Substrate präparieren. Damit lässt sich im Rahmen einer Parameterstudie die Universalität der Simulation bezüglich der Topografie der verwendeten Substrate experimentell nachprüfen. Betrachtet wird nur der Bereich an Materialkontaktwinkeln, in dem für hinreichend große Tropfen das skaleninvariante Tropfenwachstumsregime auftritt. Verwendet wurden zwei rechteckige Grabenquerschnitte, einer mit einem Aspektverhältnis von 0,8 und einer mit einem Aspektverhältnis von 0,4. Ergänzend zu den V-förmigen Gräben, die sehr definierte Pinningzentren an den Kanten der Struktur aufweisen, wurde eine weitere Messreihe mit U-förmigen Grabenquerschnitten durchgeführt. Die U-förmigen Gräben besitzen deutlich schwächer ausgeprägte Kanten und sollten daher auch ein weniger ausgeprägtes Pinning zeigen, damit ist für diese Strukturen im Vergleich zu den V-förmigen Gräben eine geringere Sättigungsexzentrizität zu erwarten.

Abbildung 39 zeigt nachfolgend die Resultate der durchgeführten Parameterstudie, dort ist die Tropfenexzentrizität jeweils über den Materialkontaktwinkel aufgetragen. Jeder Datenpunkt entspricht wie in Abbildung 38 dem Mittelwert der Sättigungsexzentrizität des jeweiligen Kontaktwinkels.

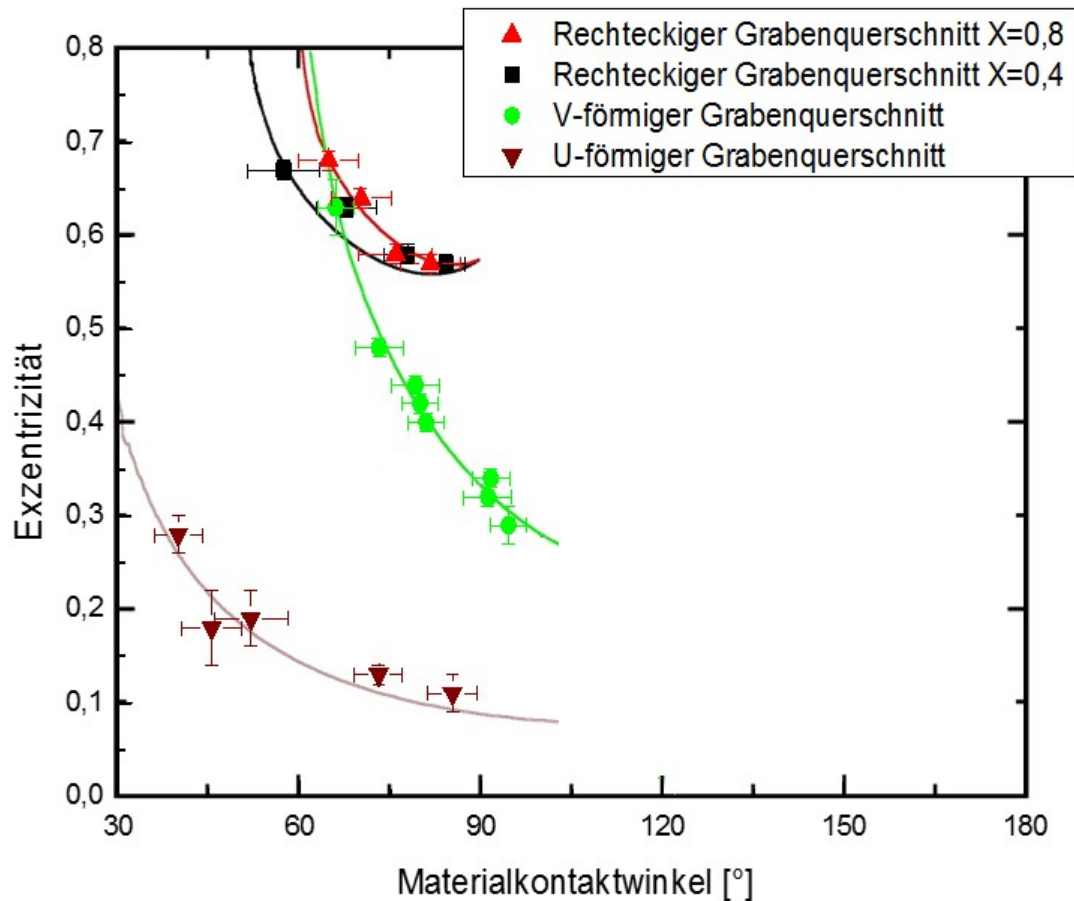


Abbildung 39: Parameterstudie zum Tropfenwachstum auf linear topografisch strukturierten Substraten. Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf Grabengeometrien mit unterschiedlichen Grabenquerschnitten. Die roten und schwarzen Daten entsprechen rechteckigen Grabenquerschnitten, die Gräben zu den roten Daten zeigen ein Aspektverhältnis $X = \text{Grabenhöhe}/\text{Grabenbreite}$ von $X = 4 \mu\text{m}/10 \mu\text{m} = 0,4$, die schwarzen Daten $X = 4 \mu\text{m}/5 \mu\text{m} = 0,8$. Die grünen Daten entsprechen Grabengeometrien mit V-förmigem Grabenquerschnitt und einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$. Die braunen Daten gehören zu Experimenten auf Gräben mit U-förmigem Grabenquerschnitt. Die Fehlerschranken resultieren bei der Exzentrizität aus der Berechnung dieses Mittelwertes, beim Materialkontaktwinkel ergeben sie sich aus Messfehlern beim Messen des Kontaktwinkels. Die durchgehenden Linien zeigen die Ergebnisse aus den Berechnungen gemäß der zuvor vorgestellten, numerischen Simulation.

Bei allen Datensätzen aus Abbildung 39 ist zunächst einmal wie erwartet zu erkennen, dass die Exzentrizität zu größeren Materialkontaktwinkeln hin abnimmt. Tropfen auf rechteckigen Gräben mit Aspektverhältnis 0,8 (rote Datenpunkte) zeigen für denselben Materialkontaktwinkel eine höhere Exzentrizität als Tropfen auf einem rechteckigen Grabenquerschnitt mit Aspektverhältnis 0,4 (schwarze Datenpunkte). Experimentell gemessene Datenpunkte und simulierte Kurven zeigen innerhalb der Fehlerschranken in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. Für beide Aspektverhältnisse nimmt die Exzentrizität mit steigendem Materialkontaktwinkel ab, für Gräben mit Aspektverhältnis 0,8 allerdings schneller als für solche mit Aspektverhältnis 0,4. Bei 90° Materialkontaktwinkel treffen sich beide Kurven dann und beide Aspektverhältnisse zeigen für diesen Kontaktwinkel identische Exzentrizitäten. Dies lässt sich

folgendermaßen verstehen: Die Pinningwinkel sind für beide Geometrien absolut identisch, diese hängen weder von der Strukturbreite noch von der Strukturtiefe ab. Somit ist das Wachstumsverhalten der Tropfen senkrecht zur Grabenrichtung unabhängig vom Aspektverhältnis bei beiden Strukturen identisch. Die Unterschiede in der Exzentrizität müssen ihre Ursache also in Unterschieden im Wachstumsverhalten in Grabenrichtung haben. Der Mechanismus, der das Wachstum in Grabenrichtung kontrolliert, ist die Wenzel-Benetzung: Aus Kapitel 2.4 ist bekannt, dass für Kontaktwinkeln kleiner als 90° der Wenzelkontaktwinkel kleiner wird als der Materialkontaktwinkel und dies umso stärker, je kleiner der Materialkontaktwinkel wird:

$$\theta_{Wenzel} = \arccos(r \cos\theta_{Material})$$

Die Strukturen mit Aspektverhältnis 0,4 weisen einen Rauigkeitsfaktor von $r = 1,4$ auf, diejenigen mit Aspektverhältnis 0,8 einen Rauigkeitsfaktor von $r = 1,8$. Somit ist im betrachteten Kontaktwinkelbereich für identische Materialkontaktwinkel $\theta_{Material}$ der Wenzelkontaktwinkel θ_{Wenzel} für die Strukturen mit Aspektverhältnis 0,8 aufgrund des höheren Rauigkeitsfaktors von 1,8 jeweils kleiner als θ_{Wenzel} bei den Strukturen mit Aspektverhältnis 0,4 und Rauigkeitsfaktor 1,4. Daraus folgen nach Abbildung 37 länger elongierte Tropfen und damit höhere Exzentrizitäten für die Tropfen auf Strukturen mit Aspektverhältnis 0,8 als für solche mit Aspektverhältnis 0,4. Dieser Unterschied wird aufgrund des Kosinus in der Gleichung größer, je weiter sich der Materialkontaktwinkel von 90° entfernt, deshalb weichen die Kurven für Aspektverhältnis 0,4 und 0,8 für kleiner werdende Materialkontaktwinkel immer stärker voneinander ab. Beim Materialkontaktwinkel $\theta_{Material} = 90^\circ$ ist der Kosinus null und damit sind die Wenzelkontaktwinkel unabhängig vom Rauigkeitsfaktor bei beiden Strukturen identisch gleich dem Materialkontaktwinkel: $\theta_{Material} = \theta_{Wenzel} = 90^\circ$.

Tropfen auf Strukturen mit V-förmigem Grabenquerschnitt zeigen für Materialkontaktwinkel größer als circa 70° eine geringere Exzentrizität als solche mit rechteckigem Grabenquerschnitt, die experimentell gemessenen Daten bestätigen auch hier die numerisch simulierte Kurve. Die Exzentrizitäten fallen für wachsende Materialkontaktwinkel deutlich schneller und stärker ab als bei den Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Dies entspricht der Erwartung, denn bei den V-förmigen Strukturen muss zur Benetzung eines weiteren Grabens nur eine Kante überwunden werden, an der ein Pinning der Dreiphasenkontaktlinie auftritt. Folglich ist die zur Benetzung eines weiteren Grabens benötigte Energie für V-förmige Grabenquerschnitte kleiner als bei den rechteckigen Querschnitten.

Auch für die U-förmigen Gräben passen experimentell gemessene Datenpunkte und simulierte Kurven aus Abbildung 39 sehr gut zusammen. U-förmige Gräben zeigen eine sehr viel geringere Exzentrizität als V-förmige Gräben. Die Exzentrizität nimmt für wachsende Materialkontaktwinkel auch deutlich langsamer ab als bei den V-förmigen Gräben. Durch die weniger stark ausgeprägten Kanten des U-förmigen Grabenquerschnitts müssen die Tropfen beim Wachstum senkrecht zur Grabenrichtung

eine wesentliche niedrigere Energiebarriere überwinden als bei V-förmigem oder gar rechteckigem Grabenquerschnitt. Dies führt im Vergleich zu den anderen Grabenquerschnitten zu einem ausgeprägteren Wachstum der Tropfen senkrecht zur Grabenrichtung, was sich in Abbildung 39 in geringeren Exzentrizitäten als bei allen anderen Strukturen äußert.

Bis zu Materialkontaktwinkeln von ungefähr 100° stimmen experimentelle Daten und numerisch generierte Kurven also nahezu perfekt überein. Für größere Kontaktwinkel nimmt die Störempfindlichkeit des Experiments deutlich zu: Bereits kleine Inhomogenitäten reichen bei diesen Kontaktwinkeln aus, um die ideale Wenzelbenetzung zu stören. Tropfen mit sehr großem Materialkontaktwinkel neigen bei weiterem Wachstum dazu, Luftsinschlüsse zwischen Tropfen und zugrundeliegendem strukturiertem Substrat zu bilden. Dies führt dazu, dass die Tropfen im Experiment ab ungefähr 100° Materialkontaktwinkel ganz oder teilweise in den Cassie-Zustand übergehen, siehe Abbildung 40.

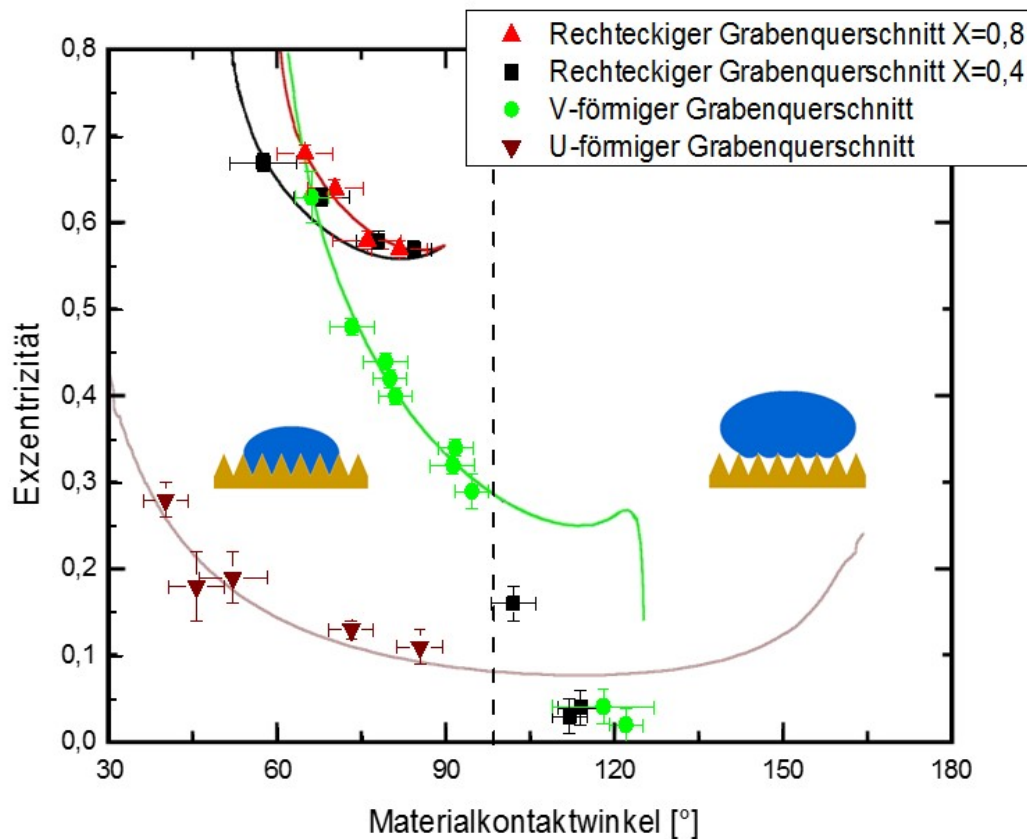


Abbildung 40: Parameterstudie zum Tropfenwachstum auf strukturierten Substraten. Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf verschiedenen Grabengeometrien. Der Graph zeigt die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment im Bereich für große Kontaktwinkel größer als 100° , der Beginn des abweichenden Bereichs ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. In diesen Fällen gehen die Tropfen im Experiment vom Wenzel-Zustand ganz oder teilweise in einen Cassie-Zustand über (vgl. exemplarische Skizzen im Graph), beim Tropfenwachstum bilden sich Luftsinschlüsse zwischen Tropfen und Substrat, so dass der Tropfen die Struktur des Substrats schwächer oder gar nicht mehr „spürt“ und sich ähnlich wie auf einem flachen Substrat verhält, ergo also eine geringere Exzentrizität als im reinen Wenzelzustand zu erwarten wäre, annimmt.

In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass das Experiment beim Auftrag Exzentrizität über Materialkontaktwinkel für große Kontaktwinkel über 100° wesentlich kleinere Exzentrizitäten zeigt als die Simulation vorhersagt. Der schwarze Datenpunkt bei 102° Materialkontaktwinkel zeigt eine Exzentrizität von 0,16, was darauf schließen lässt, dass der zugehörige Tropfen im Experiment einen Mischzustand zwischen Wenzel- und Cassie-Zustand angenommen hat. Die experimentell ermittelten Exzentrizitäten bei Materialkontaktwinkeln ab 110° liegen innerhalb der Fehlerschranken sehr nahe bei null. Die Tropfen, die diesen Datenpunkten entsprechen, zeigen vorwiegend den Cassie-Zustand. Sie spüren daher nichts mehr von den zugrundeliegenden Gräben und verhalten sich so, wie es ein Tropfen auf einer homogenen Oberfläche tun würde: Ihre Dreiphasenkontaktlinie nimmt eine nahezu runde Form an, was einer Exzentrizität von fast null entspricht. Sinkt die Exzentrizität wie bei dem grünen Datenpunkt bei knapp über 122° Materialkontaktwinkel innerhalb der Fehlerschranken vollständig auf null ab, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass der zugehörige Tropfen sich bereits vollständig im Cassie-Zustand befindet.

Im nachfolgenden Kapitel werden alle hier gefundenen Resultate noch einmal zusammengefasst und es erfolgt ein abschließendes Fazit.

5.3 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen der Experimente zur Benetzung linearer Mikrostrukturen wurde das anisotrope Benetzungsverhalten von Tropfen unterschiedlicher Größe auf linearen Mikrostrukturen verschiedenartiger Querschnitte als Funktion des Kontaktwinkels detailliert untersucht und analysiert.

Die grundlegenden Mechanismen und Benetzungsregime wurden am Beispiel V-förmiger Grabenquerschnitte eingehend untersucht. Es zeigte sich qualitativ wie quantitativ eine sehr genaue Übereinstimmung im Spreitverhalten der Tropfen in Experimenten und numerischer Simulation: Die experimentellen Befunde wurden sowohl bezogen auf das Wachstums- wie auch Schrumpfverhalten kleiner Tropfen mitsamt charakteristischer Merkmale von der Simulation bestätigt. Sehr kleine Tropfen zeigen so zunächst eine erhöhte Exzentrizität. Das anschließende Tropfenwachstum entlang der Grabenrichtung erfolgt gleichmäßig, wohingegen die Tropfen bei ihrem Wachstum senkrecht zur Grabenrichtung weitere Gräben benetzen und somit sprunghaft anwachsen. Diese Sprünge verursachen beim Tropfenwachstum Oszillationen in der Exzentrizität, die Amplitude dieser Oszillationen nimmt mit wachsender Tropfengröße bzw. Anzahl an benetzten Gräben ab. Mit weiter wachsender Tropfengröße ergibt sich im Grenzfall einer großen Anzahl benetzter Gräben ein stabiler Endwert der Exzentrizität. Durch Variation der Benetzbarkeit der verwendeten strukturierten Substrate konnten zwei verschiedene Benetzungsregime im Experiment beobachtet werden: Für Materialkontaktwinkel unterhalb einer kritischen Schwelle benetzen Tropfen lineare Mikrostrukturen in Form von Filamenten, deren Größe lediglich in Grabenrichtung zunimmt. Für höhere Materialkontaktwinkel oberhalb dieses Schwellwertes konnte eine skaleninvariante Tropfenform beim Wachstum von Tropfen auf linearen Mikrostrukturen beobachtet werden. Diese asymptotische Exzentrizität für topographische Grabenstrukturen und der Übergang der Wachstumsmodi konnte übereinstimmend auf das Benetzungsverhalten von chemisch strukturierten Oberflächen abgebildet werden. Zur Überprüfung der Ergebnisse einer numerischen Simulation von Brinkmann und Semprebon wurde im Anschluss eine Parameterstudie durchgeführt. Diese Parameterstudie in Geometrie und Benetzbarkeit der zugrundeliegenden linearen Mikrostrukturen konnte für Materialkontaktwinkel bis circa 100° eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation liefern. Für größere Kontaktwinkel wurden experimentell vereinzelt Bereiche mit Cassie-Benetzung gefunden, die in der idealisierten numerischen Beschreibung erst für etwas größere Kontaktwinkel erwartet wurden. Entsprechend stimmen lediglich im Bereich sehr hoher Kontaktwinkel experimentelle und numerische Ergebnisse nicht mehr quantitativ überein. Die Ergebnisse der Experimente auf topographisch strukturierten Substraten konnten also weitgehend übereinstimmend auf das Benetzungsverhalten chemisch strukturierter Oberflächen abgebildet werden und somit konnten beide Beschreibungen vereinheitlicht werden.

Kapitel 6: Be- und Entnetzungsexperimente in linearen viskoelastischen Gräben

Dieses Kapitel behandelt das Benetzungsverhalten in elastischen linearen Grabenstrukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel beeinflusst hierbei nicht nur die Struktur die Form der Tropfen, sondern umgekehrt üben die Tropfen bzw. Flüssigkeitsfilamente auch einen Einfluss auf die Form der elastischen Struktur aus. Experimente mit sehr kleinen Kontaktwinkeln zwischen Substrat und Fluid zeigen eine Instabilität in Form eines paarweisen Zusammenziehens benachbarter Trennwände. Werden dagegen Experimente auf Strukturen mit großem Kontaktwinkel zum benetzenden Fluid durchgeführt, so lässt sich im Verlaufe eines Experiments eine zunehmende Deformation der Grabenwände beobachten, bis sich ein deutlich sichtbares, homogenes Muster ausbildet. Zunächst werden die durchgeführten Experimente beschrieben und erklärt. Aus den experimentellen Daten werden zunächst Tropfenkorrelationen in Grabenrichtung untersucht und im Anschluss der Wachstumsmechanismus, der zur Bildung des beobachteten Musters führt, erklärt. Abschließend werden verschiedene Methoden zu einer darüber hinausgehenden Charakterisierung des auftretenden Deformationsmusters vorgestellt.

6.1 Stand der Forschung

Seemann et al. untersuchten Benetzungsverhalten und auftretende Tropfenmorphologien in starren Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt [66]. Dazu wurde ein Modellsystem aus Gräben in Siliziumstrukturen und Polystyrol als benetzendes Fluid verwendet. Das Polystyrol wurde aus der Gasphase auf die Struktur aufkondensiert und dann unter die Glasübergangstemperatur abgekühlt, so dass die auftretenden Morphologien mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet werden konnten. Auftretende Morphologien waren Tropfen, Filamente mit positiver und negativer Oberflächenkrümmung sowie Kantenbenetzungsmorphologien, die mit den vorgenannten Morphologien koexistieren können, siehe Abbildung 41.

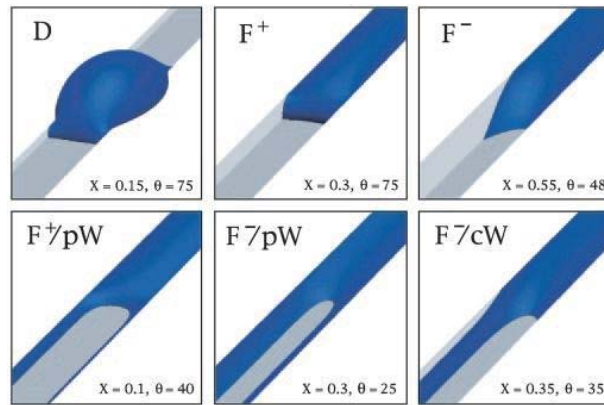


Abbildung 41: Flüssigkeitsmorphologien bei Kondensationsexperimenten in Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt: D steht für Tropfen, F+ für Filamente mit positivem und F- für Filamente mit negativem Laplacedruck. pW und cW Morphologien koexistieren mit Filamenten, pW Strukturen können bei Filamenten mit positivem (F+) und negativem (F-) Laplacedruck vorkommen, cW Morphologien dagegen treten nur bei Filamenten mit negativem Laplacedruck (F-) auf. Entnommen aus [66]. Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A.

Je nach Materialkontaktwinkel θ zwischen Fluid und Substrat und Aspektverhältnis X der Struktur nimmt ein Fluid in einer elastischen Grabenstruktur die in Abbildung 41 beschriebenen Morphologien an. Kantenbenetzungsmorphologien können nur für Kontaktwinkel kleiner 45° auftreten. Für größere Kontaktwinkel treten je nach Aspektverhältnis und Kontaktwinkel Tropfen und Filamente mit positivem oder negativem Laplacedruck auf: Der Übergang zwischen Filamenten mit positivem und negativem Laplacedruck wird durch eine Linie mit Laplacedruck 0 separiert. Alle Ergebnisse wurden in einem analytisch errechneten Morphologiediagramm aufgetragen, siehe Abbildung 42.

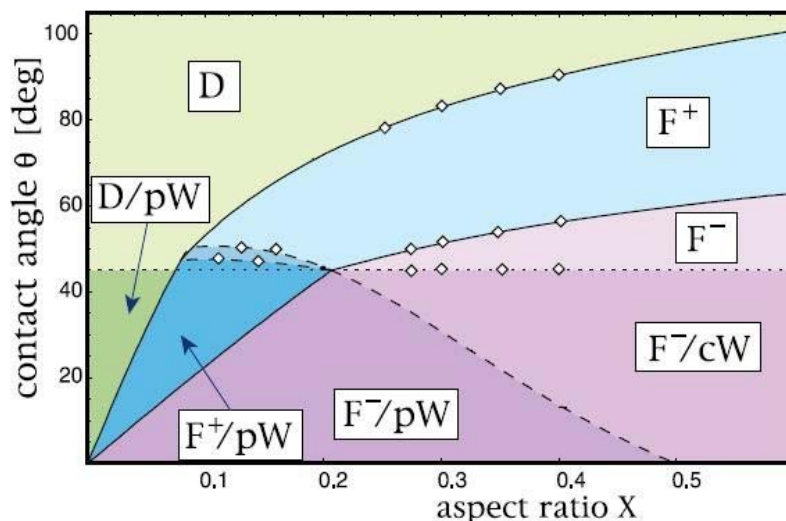


Abbildung 42: Morphologiediagramm mit allen auftretenden Flüssigkeitsmorphologien in Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt in Abhängigkeit von Kontaktwinkel θ und Aspektverhältnis X im Gleichgewicht. Das Diagramm enthält sieben verschiedene Bereiche, zur Erläuterung der Morphologien siehe Abbildung 41. Die horizontale gestrichelte Linie entspricht einem Kontaktwinkel von 45° . Entnommen aus [66]. Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A.

Das Morphologiediagramm in Abbildung 42 separiert die Morphologien aus Abbildung 41 abhängig vom Kontaktwinkel θ und dem Aspektverhältnis X der Struktur. Die diamantförmigen Punkte in Abbildung 42 entsprechen numerisch simulierten Datenpunkten. Neben diesen zeigten auch alle 185 durchgeführten Experimente eine sehr gute Übereinstimmung mit dem errechneten Morphologiediagramm.

Werden statt starrer Substrate wie in [66] analoge elastische Sylgard 184 Grabenstrukturen verwendet, so treten aufgrund der elastischen Deformation der Struktur mehr Morphologien als im Fall starrer Substrate auf. Die entsprechenden Morphologien der Strukturdeformation wurden von Dominik Michler in seiner Diplomarbeit [72] anhand eines zweidimensionalen Modells theoretisch untersucht: Grundlage dazu war ein Querschnittsmodell eines einzelnen Kanals aus zwei elastischen Lamellen, die an ihrer Unterseite jeweils fest verankert waren. Anhand dieses Modells wurde zunächst analytisch eine Formgleichung zur Beschreibung der Lamelle für die Extrema der freien Energie hergeleitet und damit ein grundlegender Konfigurationsraum an möglichen Zuständen der Lamelle und der Flüssigkeit erschlossen. Weiterhin wurde geprüft, ob die errechneten Extrema tatsächliche Minima der freien Energie darstellen, womit schließlich Gleichgewichtszustände für das zweidimensionale Modell errechnet werden konnten. Eine Übersicht der gefundenen Morphologien ist in Abbildung 43 dargestellt.

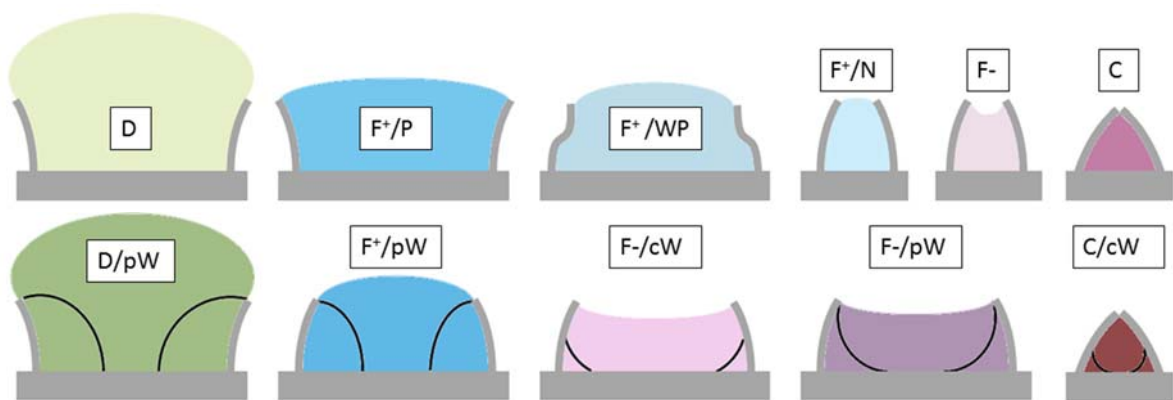


Abbildung 43: Übersicht über alle auftretende Morphologien bei der Benetzung eines Grabens mit elastischen Wänden. Es treten auf: Tropfen (D), Filamente mit positiver (F+) und negativer (F-) Krümmung und kollabierte Lamellen (C). Eine Indizierung mit „P“ bedeutet eine positive Krümmung der Lamelle, „N“ eine negative Krümmung der Lamelle und „WP“ zeigt einen Wendepunkt in der Krümmung der Lamelle an. Die Morphologien in der unteren Reihe koexistieren mit Kantenmorphologien, gekennzeichnet durch die schwarzen Linien (angelehnt an [72]).

Die in Abbildung 43 gezeigten Morphologien treten in Abhängigkeit von Kontaktwinkel θ und Aspektverhältnis X auf, die Übergänge zwischen den einzelnen Morphologiebereichen können analog [66] in einem Morphologiediagramm aufgetragen werden, siehe nachfolgend Abbildung 44.

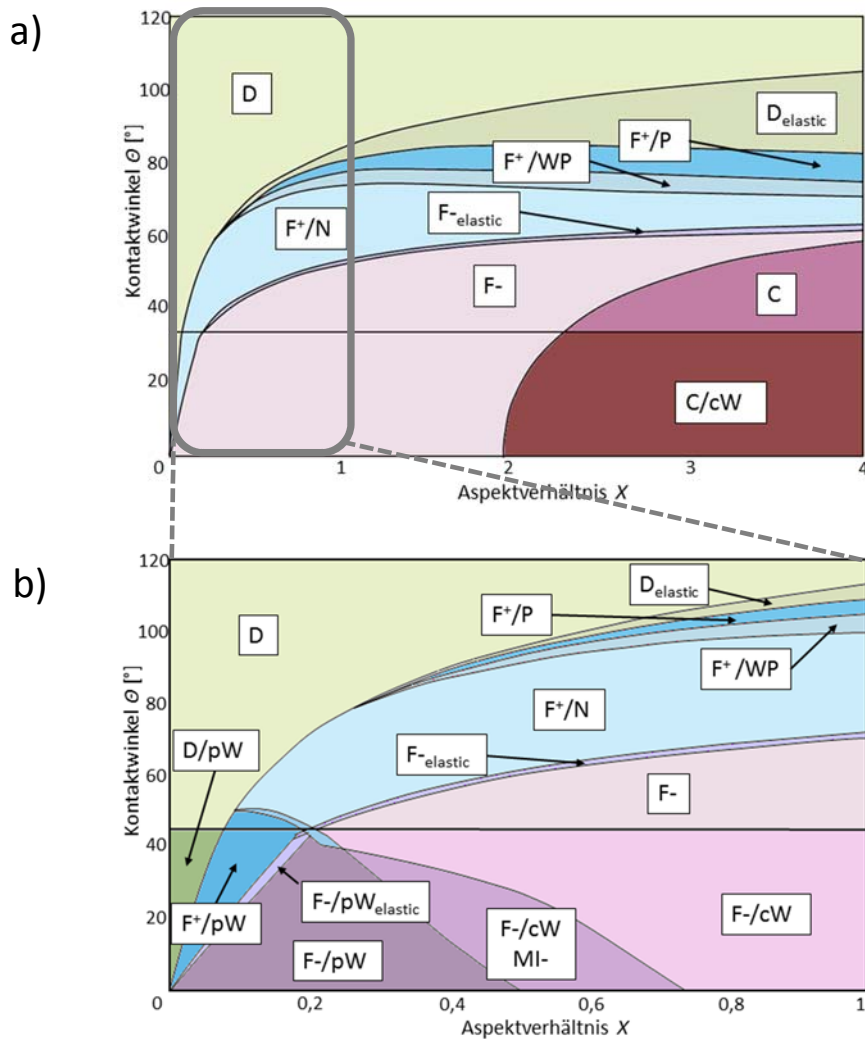


Abbildung 44: a) Morphologiediagramm mit allen auftretenden Flüssigkeitsmorphologien in elastischen Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt in Abhängigkeit von Kontaktwinkel Θ und Aspectverhältnis X im Gleichgewicht für Aspectverhältnisse zwischen 0 und 4. b) Vergrößerung des Morphologiediagramms aus a) für den Bereich zwischen $X = 0$ und $X = 1$. Zur Erläuterung der Morphologien siehe Abbildung 43 (angelehnt an [72]).

Im Vergleich zum Morphologiediagramm für starre Gräben aus Abbildung 42 mit rechteckigem Grabenquerschnitt sind die einzelnen Morphologiebereiche durch den elastischen Einfluss der Wände leicht verschoben bzw. vergrößert. Der Tropfenbereich („D“) ist im Vergleich zum Fall starrer Gräben aufgrund der Deformation der Lamellen, die einzelne Gräben voneinander separieren, um den Bereich „ $D_{elastic}$ “ auf Kosten der Filamente mit positivem Laplacedruck vergrößert. Diese Deformation entsteht aus einem Zusammenspiel dreier Kräfte: Durch die Oberflächenspannung des Tropfens wirkt an der Oberkante der Lamellen entlang der Dreiphasenkontaklinie stets eine attraktive Kraft auf benachbarte Lamellen. Durch den großen Materialkontaktwinkel zwischen Struktur und Wassertropfen weisen die Tropfen in der Struktur einen hohen positiven Laplacedruck auf, dieser führt zu einer repulsiven Kraft zwischen benachbarten Lamellen. Die dritte wirkende Kraft wird von den Lamellen selbst ausgeübt, die Lamellen werden durch einen

anwachsenden Tropfen aus ihrer Nulllage ausgelenkt und üben dementsprechend eine Rückstellkraft auf den Tropfen aus. Diese Kräfte sind in Abbildung 45 am Beispiel der linken Lamelle beschrieben.

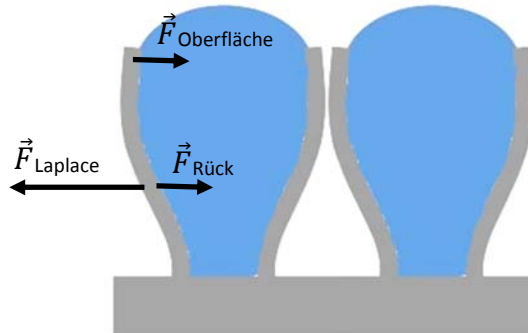


Abbildung 45: Schematische Darstellung eines deformierten Sylgard 184 Kanals im Querschnitt. Eingezeichnet sind schematisch die auf die Lamellen wirkenden Kräfte: F_{Laplace} bezeichnet die durch den Laplace-Druck verursachte Kraft, $F_{\text{Oberfläche}}$ die durch die Oberflächenspannung verursachte Kraft und $F_{\text{Rück}}$ die Rückstellkraft in der deformierten Lamelle.

In Abbildung 45 ist die Deformation der Lamellen an der Stelle skizziert, an der sich ein Tropfen im Kanal befindet. Die Verbiegung der Lamelle unmittelbar an ihrer Verankerung ist nahezu null. Auf die Lamelle wirken die drei eingezeichneten Kräfte und gemäß dem Zusammenspiel dieser Kräfte stellt die Lamelle ihre Form ein. Die betragsmäßig größte Kraft ist die durch den Laplace-Druck verursachte Kraft, sie wirkt der Rückstellkraft der Lamelle und der Kraft durch die Oberflächenspannung entgegen.

Im Gegensatz zum Fall großer Kontaktwinkel wirkt bei Experimenten mit sehr kleinen Kontaktwinkeln zwischen benetzendem Fluid und Substrat stets eine attraktive resultierende Kraft zwischen benachbarten Trennwänden. Durch die kleinen Kontaktwinkel wirkt ein negativer Laplace-Druck innerhalb der Flüssigkeitsstruktur. Somit wirken in dem System ausschließlich attraktive Kräfte zwischen benachbarten Lamellen und diese ziehen sich folglich gegenseitig an. Ähnliche Phänomene sind auch im Alltag sehr verbreitet, z.B. kennt jeder das Zusammenkleben von feuchten Haaren nach dem Duschen [73] oder das Zusammenkleben von Pinselhaaren, sobald ein Pinsel in Kontakt mit Flüssigkeit kommt [74], [75]. In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, die sich im Rahmen eines zweidimensionalen Modells mit dem Zusammenziehen von linearen elastischen Mikrostrukturen bei einer Benetzung mit einer Flüssigkeit unter der Randbedingung sehr kleiner Kontaktwinkel beschäftigen. Bereits 1993 diskutierten Tanaka et al. die Auswirkungen von Verdunstungseffekten auf das Kollabieren von Strukturen im Rahmen des Herstellungsprozesses von Mikrostrukturen mittels Lithografieverfahren [76].

Taroni et al. untersuchten theoretisch die Gleichgewichtszustände in einem zweidimensionalen System, welches den Querschnitt eines einzelnen Kanals mit rechteckigem Grabenquerschnitt beschreibt [77]. Der Kanal wurde begrenzt von zwei flexiblen, an einer starren Unterlage fixierten Lamellen, in den ein als konstant angenommenes Flüssigkeitsvolumen eingebracht wurde. Abweichend von den Untersuchungen von Michler et al. [72] wurden hier Gleichgewichtskonfigurationen ausschließlich für den Fall kleiner Kontaktwinkel im Bereich von 0° untersucht. Durch die Oberflächenspannung der eingebrachten Flüssigkeit kollabieren die beiden Lamellen, die den Kanal begrenzen. Es wurden die Fälle untersucht, bei denen sich die Lamellen bei sehr kleinen Flüssigkeitsvolumina ohne gegenseitige Berührung lediglich aufeinander zu biegen, sich bei größeren Flüssigkeitsvolumina an ihrem oberen Ende gerade berühren oder bei denen sich die Lamellen an ihrem oberen Ende sogar ein Stück weit zusammenziehen. Es wurde festgestellt, dass mehr als eine Konfiguration stabil sein kann. Mittels einer Stabilitätsanalyse und einer Simulation wurde festgestellt, dass das System jeweils das nächste lokale Energieminimum annimmt.

Singh et al. erweiterten diese Untersuchungen auf eine Aneinanderreihung einer großen Zahl solcher benachbarter Kanäle, jeweils getrennt voneinander durch elastische Lamellen [78]. Die theoretischen Untersuchungen dazu wurden mit einer Anzahl von bis 10.000 Strukturobjekten durchgeführt, die Flüssigkeitsmenge in diesen Strukturen wurde auch hier wieder als konstant angenommen, Einflüsse von Verdunstungseffekten wurden nicht berücksichtigt. Die Oberflächenspannung des benetzenden Fluides wurde als treibende Kraft zur Koaleszenz benachbarter Trennwände angenommen. Das Verhalten der Trennwände wurde von einer dimensionslosen Federkonstanten, welche die elastischen Eigenschaften der Lamellen modelliert, kontrolliert. Je nach Größe dieses Parameters ist das System entweder stabil oder instabil, im instabilen Fall koaleszieren benachbarte Lamellen zu Clustern. Die Größe dieser Cluster hängt ebenfalls wieder von der Federkonstanten der Lamellen ab. Die maximale Clustergröße wird bestimmt von der Ausbreitung von Flüssigkeitsfronten durch das System hindurch, diese haben ihre Ursache in lokalen Störungen. Als typische Verteilung von Clustergrößen im betrachteten System wurde eine Gaußverteilung gefunden.

Der größte Teil an Arbeiten zu dieser Thematik betrachtet zweidimensionale Systeme und beschäftigt sich lediglich mit der Koaleszenz benachbarter, flexibler Lamellenstrukturen in Abhängigkeit vom eingebrachten Flüssigkeitsvolumen und der Strukturbreite. Noch nicht verstanden sind die Mechanismen, die zur Ausbildung von Instabilitäten in dreidimensionalen Systemen führen, beispielsweise der Einfluss von Verdunstungseffekten. Möglicherweise stabilisiert eine schnelle Verdunstung eine auftretende Instabilität zwischen flexiblen Lamellen dadurch, dass die Flüssigkeit schneller verdunstet als sich die Instabilität ausbilden kann. Umgekehrt könnte eine Verringerung der Flüssigkeitsmenge im Kanal durch Verdunstung den (Fluss-) Widerstand, der einer Ausbildung von Instabilitäten im System entgegenwirkt, auch reduzieren. Welcher Effekt letzten Endes dominiert, ist noch völlig offen und muss in der Zukunft geklärt werden. Um diese Frage zu klären und um in Zukunft theoretische Simulationen mit geeigneten Parametern durchführen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit

Verdunstungsexperimente durchgeführt, bei denen unabhängig voneinander die Verdunstungsrate und die Viskosität der verdunstenden Flüssigkeit variiert wurden. Je höher die Viskosität der verdunstenden Flüssigkeit ist, desto langsamer sollte eine durch Verdunstung induzierte Umverteilung dieser Flüssigkeit im Kanal erfolgen, was wiederum Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der auftretenden Instabilität haben muss.

Weiterhin wurden Tropfenmorphologien sowie Filamente mit Kontaktwinkeln deutlich über 100° zum Substrat und positivem Laplacedruck in dreidimensionalen, elastischen Systemen experimentell untersucht. In der Literatur finden sich keinerlei Arbeiten, die sich mit einer durch Wassertropfen mit großem Kontaktwinkel zum Substrat induzierten Musterbildung in linear strukturierten, elastischen Mikrogräben beschäftigen. Durch die Wassertropfen werden die elastischen Trennwände zwischen den einzelnen Kanälen, wie in Abbildung 45, zu sehen deformiert. Damit verändern sich die effektiven Kanalbreiten, wodurch wiederum Übergänge zwischen einzelnen Morphologien induziert werden können. Diese Effekte könnten in zukünftigen offenen mikrofluidischen Bausteinen beispielsweise zur gezielten Manipulation oder zum Transport kleinster Flüssigkeitsmengen genutzt werden. Denkbar sind auch Anwendungen im Bereich selbstanordnender Muster [79].

6.2 Resultate und Diskussion

6.2.1 Experimente mit kleinen Kontaktwinkeln

In diesem Kapitel werden Be- und Entnetzungsexperimente auf Sylgard 184 Substraten mit rechteckigem Grabenquerschnitt und sehr kleinem Kontaktwinkel zum benetzenden Fluid beschrieben und erklärt. Ziel ist es, Hinweise auf den Mechanismus zu finden, der das Verhalten dieser Strukturen im Experiment bestimmt.

Die hier verwendeten Sylgard 184 Abgüsse wurden gemäß Kapitel 4.2.2 mittels 78 %igem Stickstoffplasma hydrophilisiert, so dass sie einen Kontaktwinkel zu Wasser bzw. den verwendeten Wasser-Dextran-Mischungen von weniger als fünf bis zehn Grad zeigen. Die relative Luftfeuchte innerhalb der Kondensationskammer wurde mittels in Reinstwasser getränkter Papierstreifen auf annähernd 100% gebracht. Dann wurde die Sylgard 184 Struktur auf ein Peltierelement aufgebracht und dessen Temperatur so gewählt, dass der Taupunkt unterschritten wird und eine langsame und gleichmäßige Kondensation über die gesamte Experimentdauer (typischerweise 15 - 25 min) gewährleistet werden konnte. Der zeitliche Verlauf eines typischen Benetzungsvorgangs ist nachfolgend in Abbildung 46 a) – d) zu sehen.

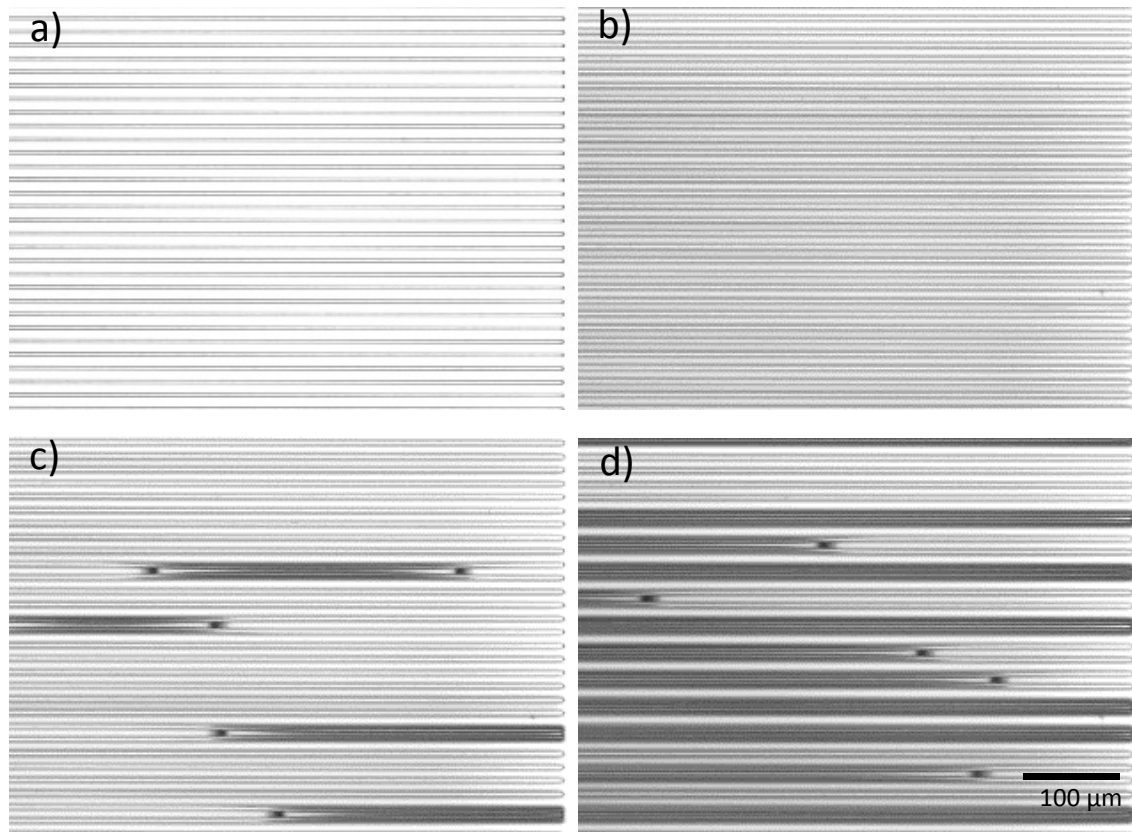


Abbildung 46 a)-d): Zeitserie aus Auflichtmikroskopieaufnahmen eines Kondensationsexperiments auf rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel kleiner 5° - 10° . Die Geometrie der Struktur lautet: Grabenbreite $16\ \mu\text{m}$, Trennwandstärke $5,5\ \mu\text{m}$, Strukturtiefe $30\ \mu\text{m}$. Von a) nach d) nimmt die Menge an kondensiertem Wasser zu.

Abbildung 46 a) zeigt die noch vollkommen trockene Struktur unmittelbar zu Beginn des Experiments. In Abbildung 46 b) ist bereits ein gewisses Wasservolumen in die Struktur kondensiert: Durch den kleinen Kontaktwinkel kondensiert das Wasser allerdings nicht in Form von Tropfen, sondern von Kantenfilamenten homogen über die gesamte Länge eines Grabens. Diese Kantenfilamente entsprechen den gleichmäßigen Schatten im Bild b) um die freistehenden Lamellen herum. In Abbildung 46 c) beginnen die Trennwände sich bereits zusammen zu ziehen, dieser Vorgang kann sowohl inmitten eines Grabens wie auch am Ende eines Grabens beginnen. Diese Instabilität breitet sich dann im weiteren Verlauf des Experiments über die gesamte Länge des jeweiligen Grabens aus. Abbildung 46 d) zeigt einen weit fortgeschrittenen Zustand des Experiments, fast alle benachbarten Trennwände sind bereits über ihre gesamte Länge zusammen gezogen oder sind gerade dabei, dies zu tun. Das im Experiment zu beobachtende, reiverschlussartige Zusammenziehen benachbarter Trennwände ist nachfolgend in Abbildung 47 a)-d) noch einmal im Detail abgebildet.

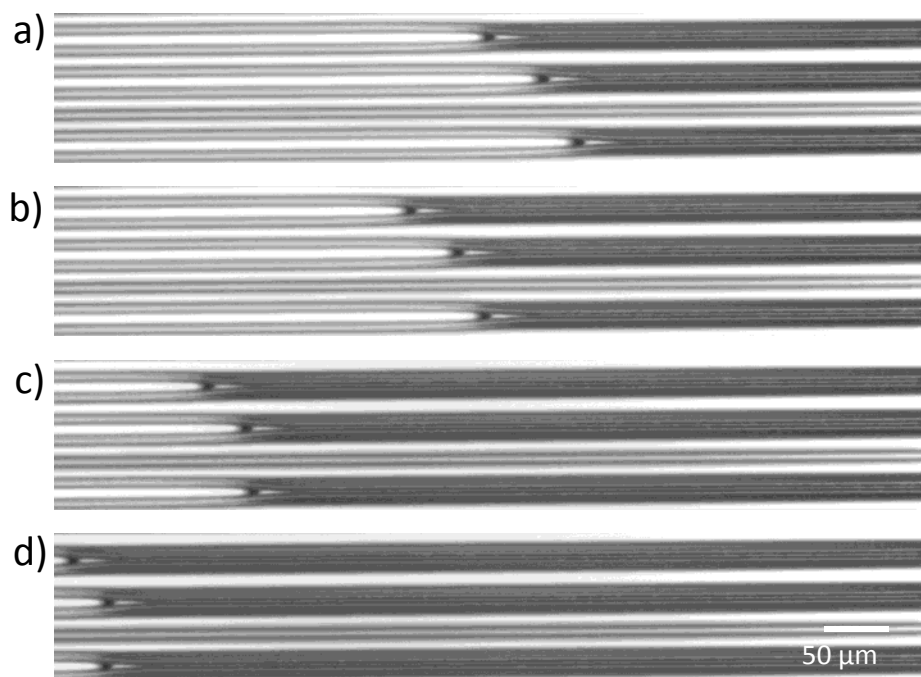


Abbildung 47 a)-d): Auflichtmikroskopieaufnahmen einer typischen Zeitserie der reissverschlussartigen Instabilität zwischen benachbarten Trennwänden in rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel kleiner 5° - 10° . Die Geometrie der Struktur ist Grabenbreite $16\ \mu\text{m}$, Trennwandstärke $5,5\ \mu\text{m}$, Strukturtiefe $30\ \mu\text{m}$. Zwischen a) und d) liegt eine Zeitspanne von 9 Sekunden, die Trennwände ziehen sich von rechts nach links zusammen.

Abbildung 47 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ausbreitung der auftretenden Instabilität zwischen benachbarten Trennwänden. Dies geschieht unabhängig von der Kondensationsrate auf einer typischen Zeitskala von einigen Sekunden. Die Teile der Struktur, bei denen die Trennwände bereits zusammengezogen sind, erscheinen in Abbildung 47 dunkel. Dieser zusammengezogene Bereich ist nachfolgend in Abbildung 48 noch einmal mit einem roten Rahmen markiert zu sehen.

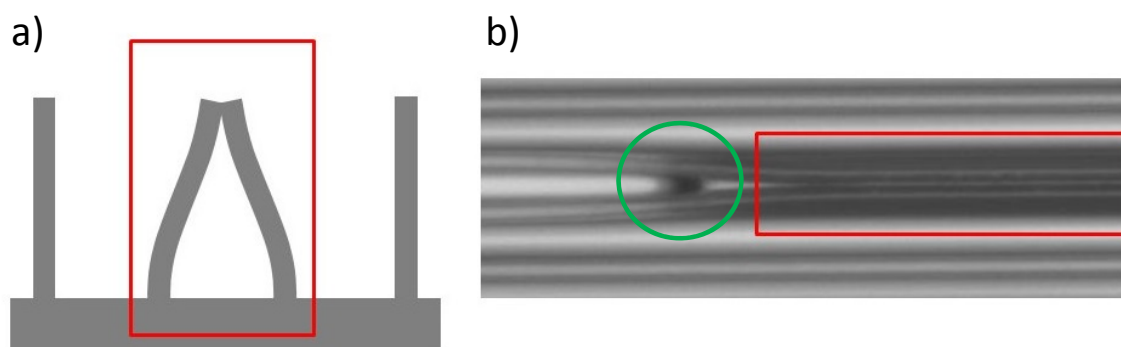


Abbildung 48): a) zeigt einen schematischen Querschnitt durch die deformierte Struktur. In b) ist der entsprechende Bereich als Auflichtmikroskopie zu sehen. Die dunklen Bereiche in b), entlang derer sich die Lamellen bereits zusammengezogen haben, entsprechen in a) in der Aufsicht von oben den Flanken der deformierten Lamellen. Grün markiert ist der Meniskus, den die Flüssigkeit beim Zusammenziehen benachbarter Lamellen ausbildet.

Abbildung 48 a) zeigt einen schematischen Querschnitt durch die PDMS Struktur, im Experiment erfolgt die Beobachtung der Struktur von oben. Bild a) zeigt schematisch den Querschnitt des Bereichs, innerhalb dessen sich die Struktur bereits zusammengezogen hat. In Abbildung 48 b) sind zwei Lamellen in einer Auflichtmikroskopieaufnahme zu sehen, die sich analog Abbildung 47 paarweise zusammenziehen. In b) erscheinen die Flanken der deformierten PDMS Lamellen dunkel. Der Grund hierfür ist, dass das von oben auf die Lamellen fallende Licht an den deformierten Flanken nicht wieder senkrecht zurück reflektiert, sondern in andere Raumrichtungen reflektiert bzw. gestreut wird. Zudem ist in Abbildung 48 b) in grün markiert der Flüssigkeitsmeniskus zwischen zwei benachbarten Lamellen zu erkennen.

In Abbildung 46 und Abbildung 47 wurden ausschließlich Experimente diskutiert, bei denen sich jeweils nur zwei Lamellen paarweise zusammenziehen. Es treten jedoch auch Fälle auf, in denen sich drei oder mehr Lamellen zusammenziehen: Ziehen sich beispielsweise drei Trennwände jeweils paarweise zusammen und breiten sich diese Instabilitäten entgegengesetzt gerichtet aus, so kann es passieren, dass sich die Instabilitäten beim Aufeinandertreffen gegenseitig blockieren. Dieser Fall ist rot markiert in Abbildung 49 zu sehen.

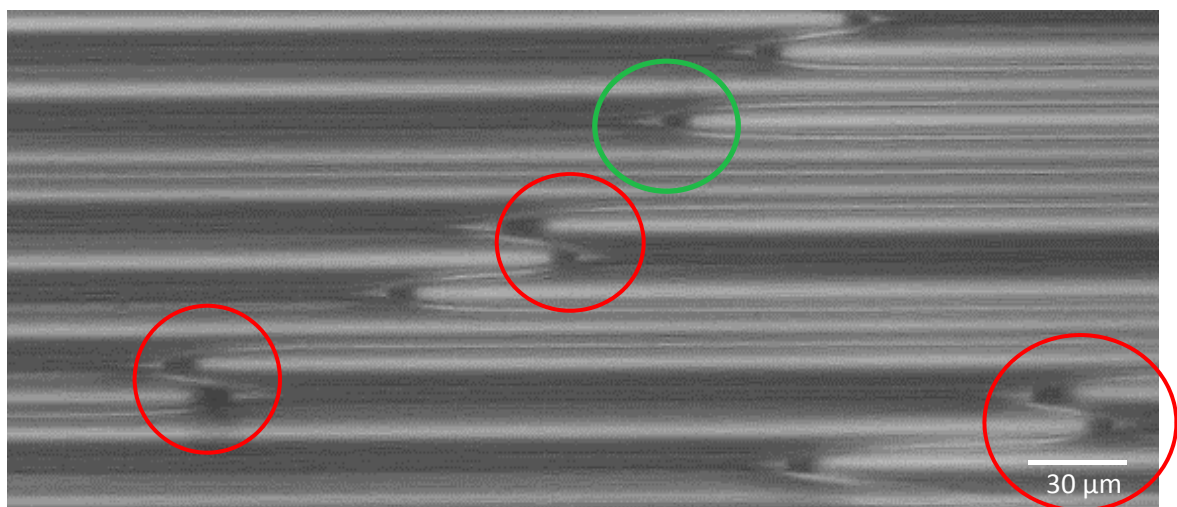


Abbildung 49: Reissverschlussartiges Zusammenziehen benachbarter Trennwände. An den dunkel erscheinenden Stellen haben sich benachbarte Trennwände bereits zusammengezogen. Die rot markierten Stellen zeigen das Zusammenziehen dreier benachbarter Trennwände in entgegengesetzter Richtung mit Überlappung. Die Überlappung führt dazu, dass die Ausbreitung der Instabilität blockiert wird. Die grün markierte Stelle zeigt ein Zusammenziehen lediglich zweier benachbarter Trennwände, diese Instabilität kann sich frei ausbreiten.

Der in Abbildung 49 grün markierte Meniskus zwischen zwei zusammenziehenden Trennwänden kann sich frei über die Länge der Probe fortbewegen. Die rot markierten Bereiche zeigen dagegen zwei Menisken dreier sich paarweise überlappend zusammenziehender Lamellen, die sich aufgrund der entgegengesetzten Ausbreitungsrichtung der Menisken gegenseitig an ihrer weiteren Fortbewegung hindern.

Um die Ausbildung der beobachteten Instabilität verstehen und in Zukunft eine Simulation für das Zusammenziehen benachbarter Trennwände entwickeln zu können, werden nun Hinweise darauf gesucht, welche Mechanismen bei dieser Instabilität eine Rolle spielen: Es ist zu klären, ob z.B. die Kondensations- bzw. Verdunstungsrate eine Rolle spielt, oder ob der Instabilität eine rein druckgetriebene Umverteilung der Flüssigkeit im Graben zugrunde liegt. Zur Klärung dieser Frage wurden Verdunstungsexperimente durchgeführt. Diese ermöglichen es auf einfache Art und Weise, unabhängig voneinander wie in Kapitel 4.3 beschrieben Verdunstungsrate und Viskosität zu variieren. Die Verdunstungsexperimente starten mit vollständig gefüllten Kanälen. Diese werden im weiteren Verlauf des Experiments zunehmend entleert und zeigen dabei prinzipiell dasselbe Zusammenziehen benachbarter Trennwände wie die Kondensationsexperimente. Da zunächst alle Gräben gefüllt sind und die Gräben während des Experiments via Flüssigkeitsaustausch miteinander kommunizieren können, gibt es eine Kopplung zwischen den Gräben. Dies hat zur Folge, dass sich immer mindestens vier Trennwände zeitgleich paarweise zusammenziehen. Dieses Zusammenziehen kann in sehr seltenen Fällen auch in der Grabenmitte starten, im Normalfall hat diese Instabilität ihren Ursprung jedoch an den Enden der Struktur, siehe Abbildung 50. In Abbildung 50 entsprechen die breiten dunklen Bereiche durch Deformation der Wände aufgeweiteten Gräben und nicht wie in Abbildung 47 zusammengezogenen Trennwänden.

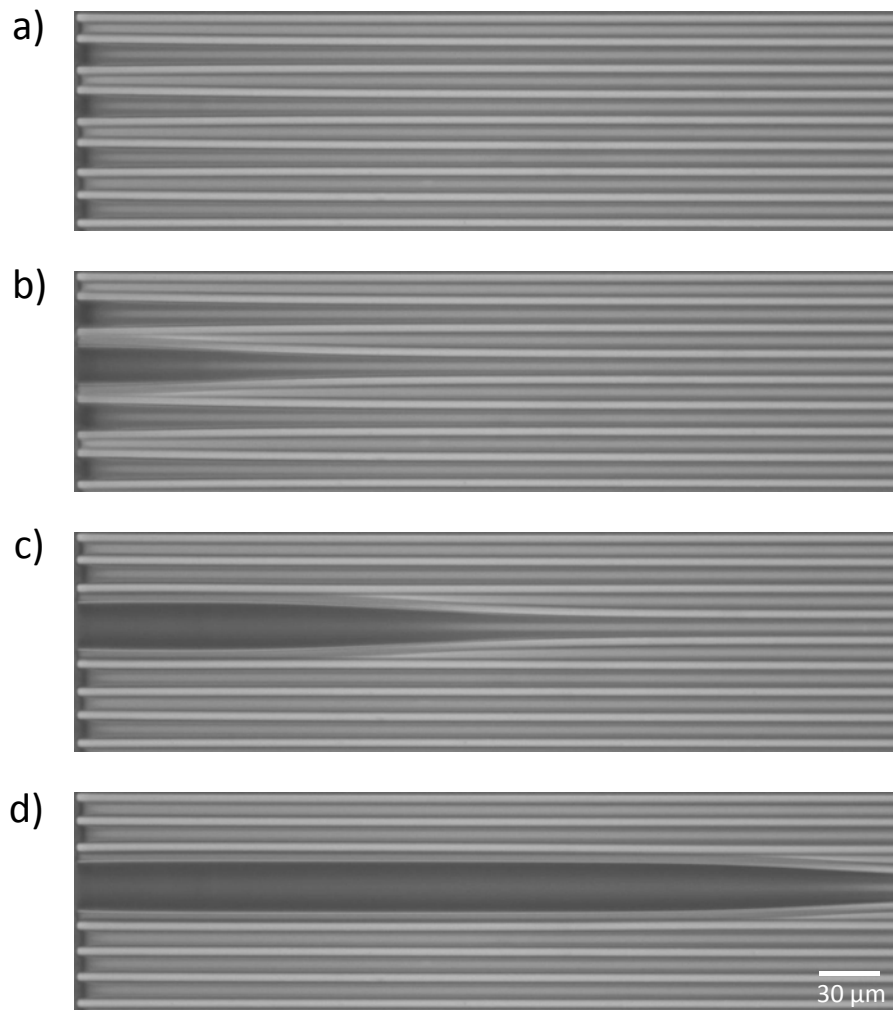


Abbildung 50 a)-d): Auflichtmikroskopieaufnahmen eines typischen Verdunstungsexperiments in einer Zeitserie. Die hellen Streifen zeigen die Trennwände, die dunkleren Bereiche sind die mit Wasser gefüllten Gräben, die sehr dunklen Stellen sind durch die Deformation der Wände aufgeweitete Gräben. Das Ende der Trennwände ist links im Bild zu erkennen. Es ist ein paarweises Zusammenziehen von vier Trennwänden zu erkennen, ausgehend vom linken Ende der Struktur. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass die Trennwände miteinander kommunizieren: In b) scheint es, als ob sich sogar 6 Trennwände zusammenziehen würden, sobald sich vier Trennwände berühren, entspannt sich das dritte Paar Trennwände allerdings wieder. Zwischen a) und d) liegen 8 Sekunden.

Am linken Rand von Abbildung 50 a) ist bereits eine leichte, paarweise attraktive Kraft zwischen benachbarten Wänden zu erkennen. Diese nimmt in b) weiter zu, bevor sich in c) dann vier Trennwände je paarweise zusammenziehen. In dem Moment, in dem die Instabilität startet, nehmen alle anderen Trennwände wieder ihre Ursprungsposition ein. Ab Bild c) ziehen sich die Trennwände dann weiter reißverschlussartig über ihre gesamte Länge zusammen. Der Grund dafür, dass die Trennwände sich bei den Verdunstungsexperimenten bevorzugt am Ende der Struktur zusammenzuziehen beginnen, liegt im zusätzlichen Meniskus, der sich zwischen den frei stehenden Trennwänden ausbildet. Dieser bewirkt am Ende der Trennwände eine zusätzliche attraktive Kraft zwischen benachbarten Wänden, siehe Abbildung 51.

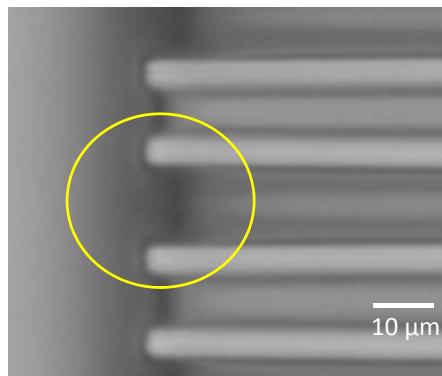


Abbildung 51: Auflichtmikroskopieaufnahme eines typischen Verdunstungsexperiments. Im gelben Kreis sieht man den Meniskus, der sich zwischen den freistehenden Trennwänden ausbildet und der ausgehend vom Ende der Struktur eine zusätzliche, attraktive Kraft zwischen benachbarten Wänden induziert.

Bei allen bisher gezeigten Mikroskopieaufnahmen lag die Fokalebene auf der Oberkante der Struktur. Durch Verändern der Fokalebene kann die Deformation der Trennwände noch einmal veranschaulicht werden, dies ist in Abbildung 52 zu sehen.

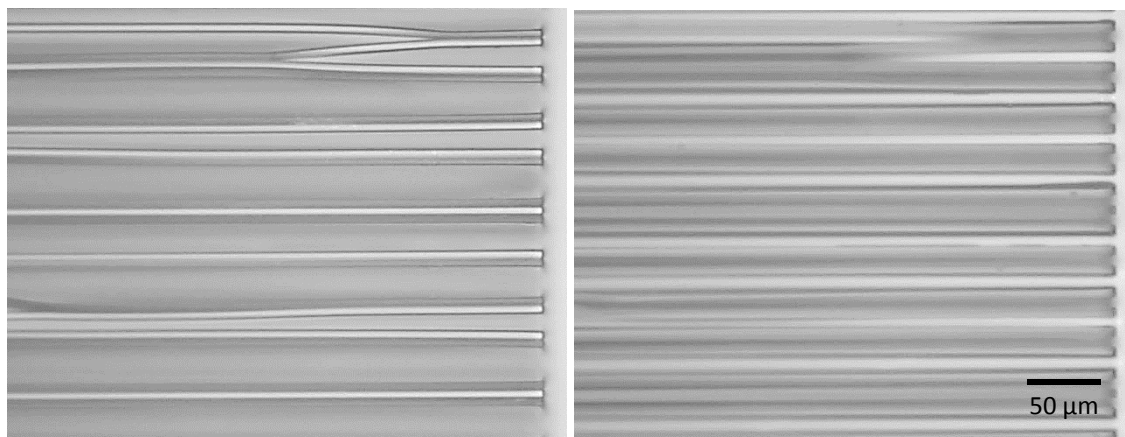


Abbildung 52: Auflichtmikroskopieaufnahmen eines typischen Endzustandes eines Verdunstungsexperiments. Links wurde auf die Oberkante der Trennwände der Struktur fokussiert, rechts dagegen auf den Boden des Grabens bzw. die Unterkante der Struktur. Die Deformation ist an den dunklen Bereichen zwischen den Wänden zu erkennen: Alles was im rechten Bild dunkel erscheint, sind deformierte Trennwände. Der Boden der Gräben erscheint an Stellen, die nicht von einer deformierten Struktur überdeckt sind, hell. Analog zu Abbildung 48 erscheinen die Flanken der deformierten Lamellen als dunkle Bereiche, in denen das von oben auf die Struktur fallende Licht nicht senkrecht zurück reflektiert, sondern in andere Raumrichtungen reflektiert bzw. gestreut wird.

Liegt die Fokalebene auf der Oberkante der Struktur, zu sehen links in Abbildung 52, so erscheint der Abstand der Wände sehr viel größer als im undeformierten Zustand der Struktur. Liegt die Fokalebene dagegen auf der Unterkante der Struktur, zu sehen rechts in Abbildung 52, so ist zu erkennen, dass die Wände ihre Verankerung nicht verlassen

haben: Die Lamellen sind also nicht abgerissen, sondern wirklich nur über ihre Höhe deformiert. Dies bestätigt die Annahmen, die von Dominik Michler zur Berechnung des Morphologiediagramms in Abbildung 44 getroffen wurden [72].

Den größten Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Instabilität sollten bei identischer Geometrie und Material die Viskosität und die Verdunstungsrate der Flüssigkeit haben. Um diese Einflüsse zu untersuchen, wurden Messreihen durchgeführt, bei denen zum einen die Verdunstungsrate variiert und die Viskosität konstant gehalten wurde und umgekehrt die Verdunstungsrate konstant gehalten und die Viskosität variiert wurde. Die Verdunstungsrate wurde wie im Methodenteil beschrieben durch partielles Abdecken der Probe reguliert. Gemessen wurde die durchschnittliche Geschwindigkeit, mit der sich die Instabilität ausbreitet, d.h. die zusammengezogene Strecke geteilt durch die dafür benötigte Zeit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt.

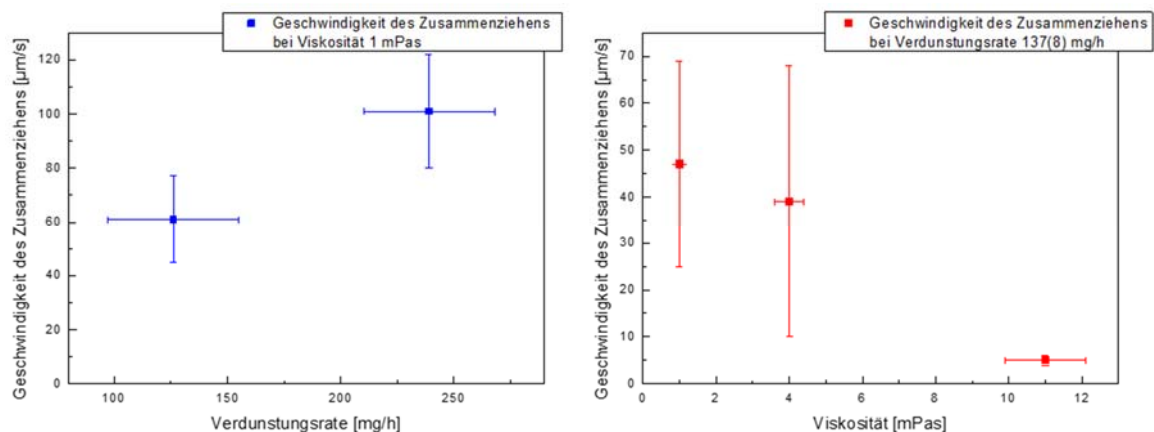


Abbildung 53: Links in blau Geschwindigkeit des Zusammenziehens der Trennwände über Verdunstungsrate bei konstanter Viskosität, rechts in rot die Geschwindigkeit des Zusammenziehens über Viskosität bei konstanter Verdunstungsrate.

In Abbildung 53 ist jeweils die Geschwindigkeit des Zusammenziehens der Struktur über die Verdunstungsrate (in blau) bzw. über die Viskosität (in rot) aufgetragen. Zu erkennen ist, dass die Geschwindigkeit des Zusammenziehens bei konstanter Viskosität mit steigender Verdunstungsrate zunimmt (blaue Daten) und dass die Geschwindigkeit des Zusammenziehens bei konstanter Verdunstungsrate mit steigender Viskosität abnimmt. Die Ergebnisse aus Abbildung 53 sind nachfolgend noch einmal detailliert in Tabelle 4 zusammengefasst.

Messreihe	Viskosität [mPas]	Verdunstungsrate auf/ von Probenoberfläche in [mg/h]	Geschwindigkeit des Zusammenziehens in [$\mu\text{m/s}$]
Wasser (freie Verdunstung)	1	146 ± 8	47 ± 22
Dextran 10w% (freie Verdunstung)	4	131 ± 7	39 ± 29
Dextran 20w% (freie Verdunstung)	11	133 ± 7	5 ± 1
Wasser (freie Verdunstung)	1	239 ± 29	101 ± 21
Wasser (gehemmte Verdunstung)	1	126 ± 29	61 ± 16

Tabelle 4: Übersicht aller Messreihen zum Einfluss von Verdunstungsrate und Viskosität auf die Geschwindigkeit des Zusammenziehens der Trennwände.

Die Abweichungen im Absolutwert der Verdunstungsrate von Wasser bei freier, ungehemmter Verdunstung zwischen Zeile 1 und 4 in Tabelle 4 liegen in unterschiedlichen Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten begründet. Um diese Abhängigkeit bestmöglich zu eliminieren, wurden die Experimente immer blockweise am selben Tag aufeinanderfolgend durchgeführt.

Die hier verwendeten Mikrostrukturen in Sylgard 184 können in sehr guter Näherung als Modellsystem für reale Systeme verstanden werden: Interpretiert man die Trennwände zwischen den einzelnen Gräben als freistehende Lamellen mit Höhe L und Dicke d , so lässt sich das in dieser Arbeit verwendete Modellsystem aus Sylgard 184 direkt auf Anwendungen in der industriellen Chipherstellung übertragen. Mittlerweile können Siliziumstrukturen mit extrem hohen Aspektverhältnissen hergestellt werden, bei einer typischen Strukturdicke von 16 nm bis 22 nm können Strukturiefen bis 220 nm erreicht werden. Dabei tritt während des Herstellungsprozesses das Problem auf, dass Strukturen im Zuge des Reinigungsprozesses zerstört werden, sobald sie herkömmlich nasschemisch abgespült werden [76], [80]. Die Ursache dafür liegt im extrem niedrigen Kontaktwinkel zwischen der gereinigten Struktur und dem Wasser. Dieser extrem niedrige Kontaktwinkel führt beim Entfernen oder Verdunsten der Flüssigkeit zu Flüssigkeitsmorphologien mit stark negativen Laplacedrücken, die enorme Kräfte auf die Strukturen übertragen können. Im Folgenden werden nun die elastokapillaren Längen der Lamellen für das Modellsystem in Sylgard 184 und das reale System in Silizium berechnet, Grundlage dazu sind die Werte aus Tabelle 5.

	PDMS Typ Sylgard 184	Silizium <110>
E-Modul	5 MPa	168 GPa
Poissonzahl ν	0,5	0,36
Oberflächenspannung $\gamma_{\text{Wasser/Luft}}$	72 mN/m	72 mN/m
Typische Strukturdicke d	(5-12) μm	(16-22) nm
Typische Strukturhöhe L	30 μm	220 nm

Tabelle 5: Vergleich typischer Parameter im Sylgard 184 Modellsystem und im realen Siliziumsystem (Werte entnommen aus [72], [81])

Wie bereits in Kapitel 2.6 motiviert, berechnet sich die elastokapillare Länge L_{ec} zu:

$$L_{ec} = \sqrt{\frac{E d^3}{12 (1 - \nu^2) \gamma}}$$

Um die verschiedenen Strukturgrößen effektiv miteinander vergleichen zu können, wird die elastokapillare Länge L_{ec} nun auf die typische Strukturhöhe L reskaliert:

$$l_{ec} = \frac{L_{ec}}{L}$$

Bei einer expliziten Berechnung dieser dimensionslosen, reskalierten elastokapillaren Länge für die beiden Systeme ergeben sich die folgenden Werte:

$$l_{ec} (\text{Sylgard 184}) = 1,03 \text{ für } d = 5 \mu\text{m}$$

$$l_{ec} (\text{Sylgard 184}) = 3,85 \text{ für } d = 12 \mu\text{m}$$

und

$$l_{ec} (\text{Silizium}<110>) = 4,34 \text{ für } d = 16 \text{ nm}$$

$$l_{ec} (\text{Silizium}<110>) = 7,01 \text{ für } d = 22 \text{ nm}$$

Somit bewegen sich die elastokapillaren Längen des weichen, gummiartigen Sylgard 184 auf Mikrometerskala im selben Bereich wie diejenigen der sehr starren Siliziumstrukturen im Nanometerbereich. Beide Systeme können daher direkt miteinander verglichen werden.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Instabilität zwischen den Trennwänden im Rahmen von Be- und Entnetzungsexperimenten in viskoelastischen Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt und sehr kleinen Kontaktwinkeln ihre Ursache nicht in einer reinen Umverteilung der Flüssigkeit im Graben haben kann: Die Resultate aus Abbildung 53 bzw. Tabelle 4 zeigen, dass ein Wechselspiel zwischen Verdunstung und Umverteilung der Flüssigkeit vorliegen muss. Eine Erhöhung der Viskosität hemmt durch den auftretenden viskosen Druckabfall die Umverteilung der Flüssigkeit im Graben und beeinflusst damit auch die Geschwindigkeit, mit der sich die Trennwände zusammenziehen. Eine höhere Verdunstungsrate beschleunigt die Umverteilung der Flüssigkeit dagegen sogar offensichtlich. Bei weiteren Untersuchungen bzw. Simulationen müssen also beide Faktoren beachtet werden.

Im folgenden Kapitel wird nun das Benetzungsverhalten von Sylgard 184 Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt für den Fall großer Kontaktwinkel zu Wasser untersucht.

6.2.2 Experimente mit großen Kontaktwinkeln

Zur Durchführung von Benetzungsexperimenten mit großen Kontaktwinkeln wurden unbehandelte Sylgard 184 Abgüsse mit rechteckigem Grabenquerschnitt verwendet. Diese zeigen mit Wasser einen sehr hohen fortschreitenden Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 4^\circ$ [42]. Ziel dieser Experimente ist das Verständnis des Wachstumsmechanismus der Tropfen in den Gräben und der im Laufe des Experiments eintretenden Wechselwirkung mit den elastischen Trennwänden zwischen den Gräben.

Zunächst wurde die relative Luftfeuchte innerhalb einer Kondensationskammer mittels in Reinstwasser getränkten Papierstreifen auf annähernd 100 % gebracht. Dann wurde die Sylgard 184 Struktur auf ein Peltierelement aufgebracht und so weit abgekühlt, dass der Taupunkt unterschritten wurde. Durch die mit Wasser übersättigte Atmosphäre und die Abkühlung unter den Taupunkt begannen Wassertropfen auf der Probe zu kondensieren. Die Temperatur des Peltierelements wurde so gewählt, dass eine langsame und gleichmäßige Kondensation über die gesamte Experimentdauer (typischerweise 20 – 30 min) gewährleistet wurde. Somit läuft ein Experiment jeweils quasistatisch ab und es stellt sich am Ende des Experiments eine möglichst homogene Tropfenverteilung ein. Eine typische Zeitserie eines solchen Experiments ist in Abbildung 54 zu sehen.

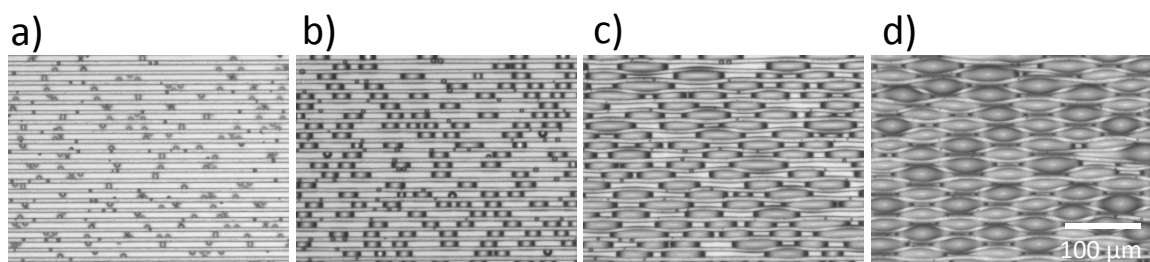


Abbildung 54 a)-d): Typische Zeitserie eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 4^\circ$. Geometrie der Struktur: Grabenbreite $10\ \mu\text{m}$, Trennwandstärke $5,1\ \mu\text{m}$, Strukturtiefe $30\ \mu\text{m}$. Von links nach rechts wachsen die kondensierten Tropfen an und koaleszieren.

Auf Abbildung 54 a) ist die beginnende Kondensation kleinster Tropfen in die Struktur zu sehen. Die Tropfen kondensieren unmittelbar zu Beginn bevorzugt in den Kanten der Struktur, da sie so Grabenboden und Trennwand gleichzeitig benetzen können. In Abbildung 54 b) wachsen die Tropfen durch weitere Kondensation bereits langsam an, bevor sie in c) zu größeren Tropfen koaleszieren. Absolut gesehen ist die Anzahl der Tropfen zu Beginn des Experiments am höchsten, diese Zahl nimmt durch paarweise Koaleszenzen der Tropfen untereinander im Verlaufe des Experiments kontinuierlich ab. Eine solche paarweise Koaleszenz ist nachfolgend noch einmal exemplarisch in Abbildung 55 dargestellt.

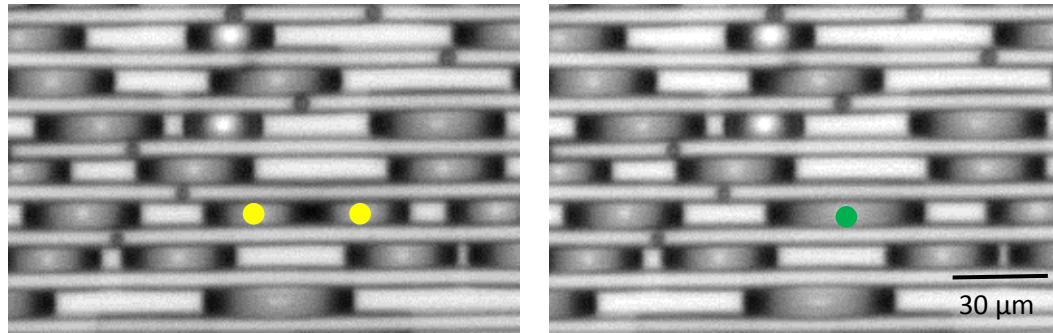


Abbildung 55: Optische Auflichtmikroskopieaufnahme einer paarweisen Koaleszenz zwischen zwei Tropfen. Links im Bild gelb markiert stehen die Tropfen unmittelbar vor der Koaleszenz, rechts im Bild grün markiert sind die beiden Tropfen zu einem größeren Tropfen koalesziert. Der Zeitabstand zwischen beiden Bildern beträgt eine Sekunde.

In Abbildung 54 c) ist eine beginnende Deformation der Lamellen zwischen den einzelnen Gräben zu erkennen. Durch diese Deformationen können die Tropfen sich in benachbarten Gräben gegeneinander leicht verschieben, c) markiert also den Zeitpunkt, ab dem die Tropfen sich gegenseitig spüren. Die Deformation der Trennwände nimmt im weiteren Verlauf des Experiments immer weiter zu, bis in dem System in d) ein deutliches, homogenes Deformationsmuster der Trennwände sowie eine lineare Anordnung der Tropfen in einer Art „isolierter Tropfenkette“ zu erkennen ist. Die Tropfen halten sich in den durch die Deformation des Substrats aufgeweiteten Bereichen der Struktur auf. Die repulsive Kraft zwischen benachbarten Trennwänden resultiert wie in Kapitel 6.1 erklärt aus dem positiven Laplace (Über-) Druck in den Tropfen. Das Deformationsmuster ist in Abbildung 56 noch einmal im Detail abgebildet.

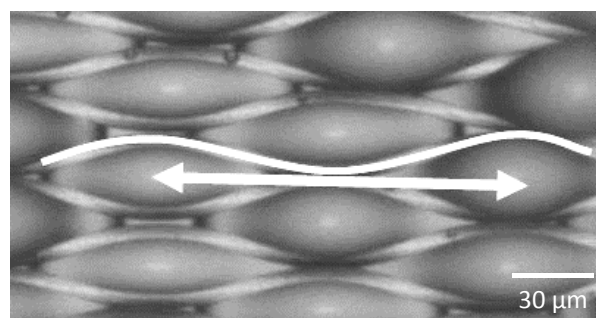


Abbildung 56: Auflichtmikroskopieaufnahme: Typisches Deformationsmuster der Trennwände bei fortgeschrittener Experimentdauer in einem vergrößerten Ausschnitt eines typischen Kondensationsexperiments in Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 4^\circ$. Der Pfeil markiert den Zentrum-zu-Zentrum-Abstand benachbarter Tropfen, welcher der Wellenlänge der sinusförmigen Deformation der Trennwände entspricht.

Neben dieser Ordnung in Grabenrichtung lassen sich bei fortgeschrittener Experimentdauer weitere Ordnungen beobachten, beispielsweise transversal zur Grabenrichtung, siehe dazu nachfolgend Abbildung 57.

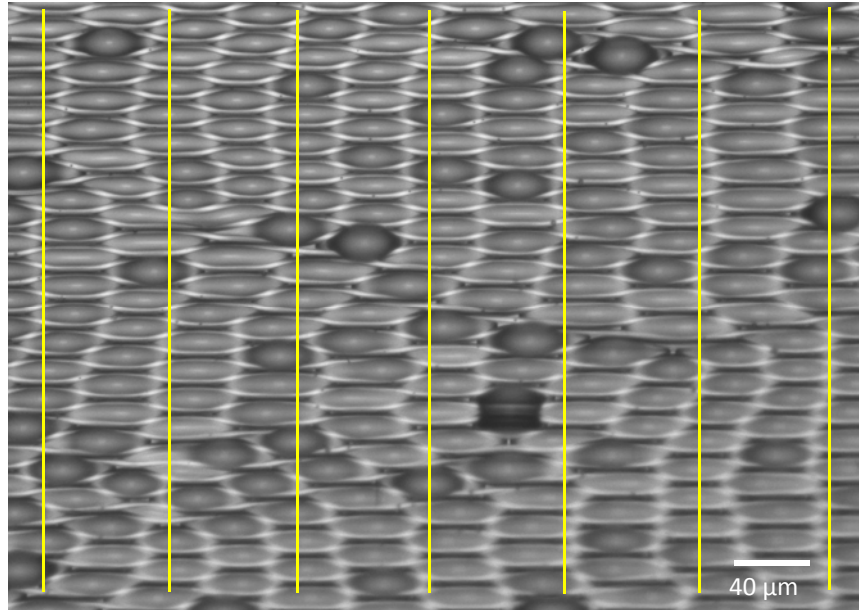


Abbildung 57: Auflichtmikroskopieaufnahme eines zeitlich weit fortgeschrittenen Zustands eines Kondensationsexperiments auf einer elastischen Sylgard 184 Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Gelb markiert sind vertikale Hilfslinien fürs Auge.

In Abbildung 57 sind in Gelb vertikale Hilfslinien für das Auge eingezeichnet. Entlang dieser Linien lässt eine gewisse Ordnung senkrecht zur Grabenrichtung zwischen den Tropfen erkennen. Diese schwankt etwas um einen Winkel von 90° , respektive 270° zur Grabenrichtung, ist jedoch zumindest in Form einer transversalen Nahordnung deutlich zu identifizieren.

Gestoppt wurden die Experimente jeweils, sobald die Tropfen nach oben aus den Gräben herauswuchsen oder bereits über die Wände hinweg koaleszierten, siehe Abbildung 58.

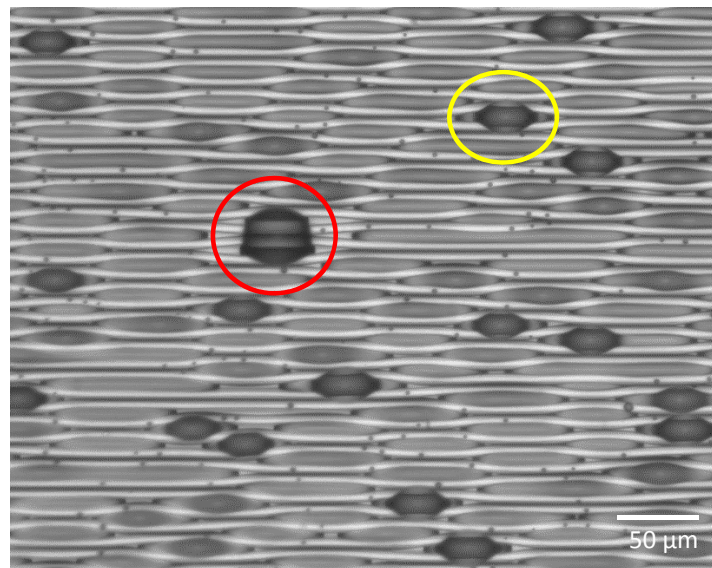


Abbildung 58: Typischer „Endzustand“ eines Kondensationsexperiments: Es ist zu sehen, wie die Tropfen bereits nach oben aus den Gräben herauswachsen (gelb) und beginnen, über Grabengrenzen hinweg zu koaleszieren (rot).

Gelb markiert ist ein Tropfen, der nach oben aus der Grabenstruktur herauswächst, rot markiert ist ein Tropfen, der aus einer Koaleszenz zweier solcher Tropfen, die bereits nach oben aus der Struktur herausgewachsen sind, entstanden ist. Eine Koaleszenz über die Grabengrenzen hinweg ist bei den hier vorgestellten Experimenten das Abbruchkriterium. Das letzte Bild vor Erreichen des Abbruchkriteriums wird im Folgenden „Endzustand“ genannt.

Bei genauerem Hinsehen kann in der Frühphase der Kondensation bei noch sehr geringen Tropfengrößen eine attraktive Deformation der Trennwände zwischen den Kanälen beobachtet werden, dies ist nachfolgend auf Abbildung 59 zu sehen. Mit anwachsender Tropfengröße verschwindet diese Deformation wieder.

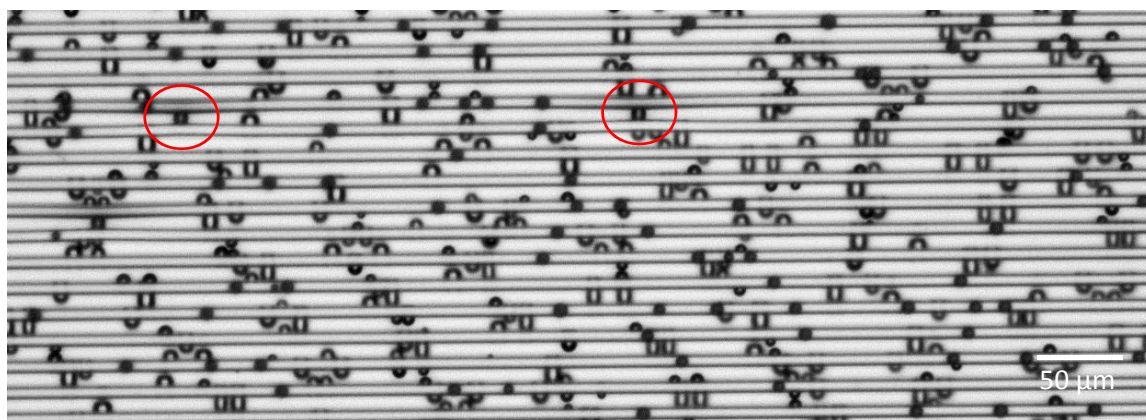


Abbildung 59: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. In den roten Kreisen markiert sieht man deutlich eine attraktive Verformung benachbarter Trennwände.

Die Ursache dieser Deformation kann nicht im positiven Laplacedruck der Tropfen liegen, damit wäre nur eine repulsive Wechselwirkung benachbarter Trennwände über die Tropfen wie in Abbildung 56 zu erklären. Die Ursache für die attraktive, resultierende Kraft zwischen den Trennwänden in Abbildung 59 liegt in der Oberflächenspannung der Tropfen: Diese Oberflächenspannung versucht gemäß Kapitel 2.1 die Grenzfläche zwischen Tropfen und umgebender Phase zu minimieren, wodurch benachbarte Lamellen unter bestimmten Randbedingungen zueinander hin gezogen werden können. Ob dieser Fall eintritt, hängt zunächst einmal von der Relativposition der Tropfen im Graben ab: Es findet natürlich keine Deformation statt, wenn sich in mehreren benachbarten Gräben an derselben Relativposition zueinander Tropfen befinden: Dann heben sich eventuell wirkende Kräfte auf einzelne Lamellen gerade wieder auf. Weiterhin spielt die Höhenposition der Tropfen im Graben eine entscheidende Rolle: Befindet sich ein Tropfen am Boden des Grabens, so reicht die durch seine Oberflächenspannung verursachte Kraft in der Regel nicht aus, um die Trennwände zu verbiegen. Hängt ein Tropfen dagegen sehr weit oben frei zwischen zwei Lamellen, so besitzt dieser Tropfen zwei Luft-Wasser-Grenzflächen, eine an seiner Ober- und eine an seiner Unterseite. Ein Tropfen, der auf dem Grabenboden anwächst, besitzt dagegen nur eine solche Grenzfläche. Die durch diese Grenzfläche induzierte, attraktive Kraft zwischen zwei Lamellen ist somit bei einem frei hängenden Tropfen deutlich größer als bei einem Tropfen, der den Grabenboden berührt. Zudem wirkt bei einem Tropfen, der sehr weit oben im Kanal frei zwischen zwei Lamellen hängt, die Länge der Lamelle unter dem Tropfen als Hebel, welcher die zum Verbiegen der Lamelle nötige Kraft reduziert. Aufgrund dieser Hebelwirkung reicht die durch die Oberflächenspannung der Tropfen verursachte Kraft dann plötzlich aus, um die Lamellen zu verbiegen und es kann eine leichte attraktive Kraft zwischen benachbarten Lamellen beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf des Experiments wachsen die Tropfen weiter an und sinken dann auf den Boden des Grabens ab. Sobald ein Tropfen den Grabenboden berührt, bildet er eine zusätzliche Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Grabenboden aus. Dadurch verändert sich der Krümmungsradius der Tropfen, was im Experiment als deutliche Änderung des Grauwertes zu erkennen ist. Weiterhin ist ein Anwachsen der Länge des Tropfens zu beobachten. Beide Merkmale sind nachfolgend exemplarisch in Abbildung 60 zu sehen.

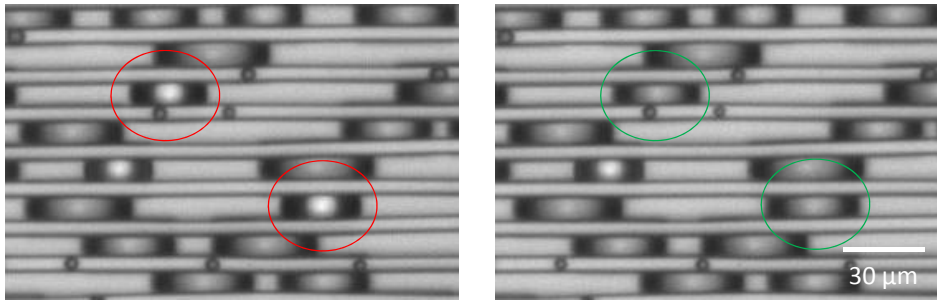


Abbildung 60: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. Zwischen beiden Bildern liegen zwei Sekunden, deutlich ist die Grauwertänderung und die Änderung der Länge der markierten Tropfen zu erkennen. Diese Merkmale entsprechen dem Unterschied, ob der Tropfen zwischen zwei Lamellen frei über dem Grabenboden hängt (rot) oder ob er den Grabenboden benetzt (grün).

Im linken Bild in Abbildung 60 rot markiert sind die Tropfen die den Boden des Grabens noch nicht berühren. Sie erscheinen deutlich heller als die benachbarten Tropfen. Im rechten Bild zwei Sekunden später sind diese Tropfen auf den Boden hinunter gesunken, die Tropfen erscheinen nun deutlich dunkler und ihre Länge hat im Vergleich zum linken Bild erkennbar zugenommen. Da zwischen beiden Bildern nur zwei Sekunden liegen, kann das Volumen der Tropfen zwischen auf beiden Bildern als konstant angenommen werden. Die relative Längenänderung der markierten Tropfen ist somit auf das Absinken der Tropfen auf den Grabenboden zurückzuführen.

Hin und wieder lässt sich zudem beobachten, dass mehrere Tropfen ganz oder teilweise übereinander an derselben Stelle im Graben kondensieren. Dies ist an den rot markierten Stellen in Abbildung 61 zu sehen.

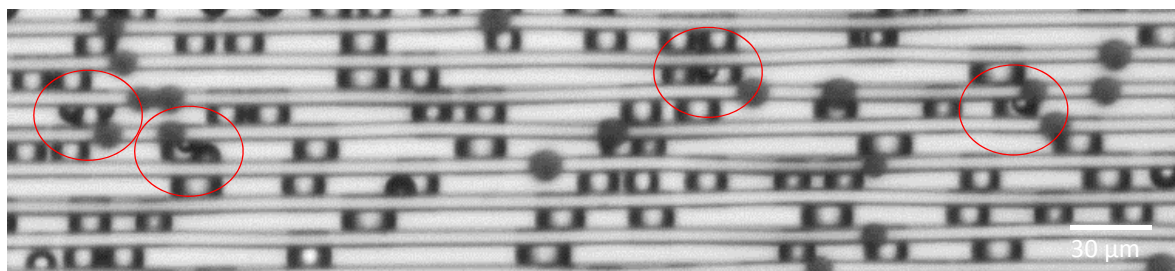


Abbildung 61: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. In den roten Kreisen markiert sieht man mehrere Tropfen übereinander an derselben Position im Graben.

Deutlich zu erkennen ist, dass ein größerer Tropfen am Boden des Kanals von einem kleineren Tropfen überdeckt wird, häufig hängen diese wie in Abbildung 61 lediglich an einer Lamelle.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das in Abbildung 56 gezeigte Deformations- bzw. Benetzungsmuster in Grabenrichtung näher untersucht und daraus der Wachstumsmechanismus dieser Strukturbildung abgeleitet.

6.2.3 Musterbildung im Falle großer Kontaktwinkel: Korrelationen in Grabenrichtung und Wachstumsmechanismus der Musterbildung

Um den Mechanismus der auftretenden Musterbildung zu verstehen, werden zunächst auftretende Tropfenkorrelationen in Grabenrichtung und der Entstehungsprozess dieser Musterbildung anhand eines Beispiels experimentell untersucht. Die Bildwiederholrate lag bei zehn Sekunden, das Experiment wurde mit einer zeitlichen Auflösung von 100 Sekunden bzw. gegen Ende sogar 50 Sekunden analysiert. Da die Auswertung der Tropfenabstände auf Grund von Segmentierungsproblemen dieser Bilder manuell erfolgen musste, wurde jeweils nur die obere Hälfte jedes 1392×1024 Pixel Bildes betrachtet, siehe dazu Abbildung 62.

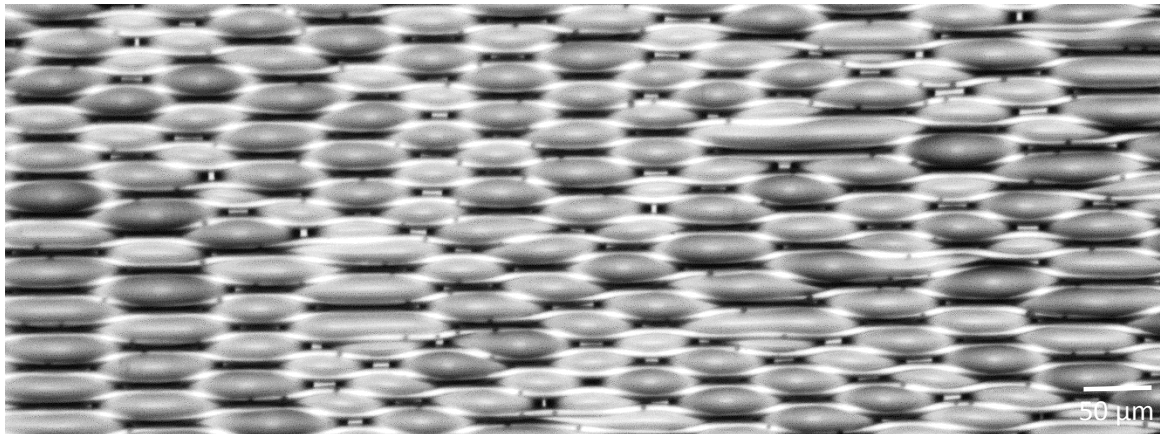


Abbildung 62: Obere Hälfte eines optischen Auflichtmikroskopiebildes eines Kondensationsexperiments auf rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einer Grabenbreite von $9 \mu\text{m}$, einer Trennwandstärke von $6 \mu\text{m}$ und einer Strukturtiefe von $30 \mu\text{m}$. Das Bild entspricht dem Zustand nach 1450 Sekunden. Der Kontaktwinkel zwischen Wasser und Sylgard 184 Struktur beträgt $116(4)^\circ$.

In den Bildern analog zu Abbildung 62 wurden in jedem Graben jeweils alle Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen ausgemessen. Dieser Wert entspricht bei großen Tropfen der Wellenlänge der sinusförmigen Deformation der Trennwände, siehe Abbildung 56. Alle so gemessenen Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen eines Bildes wurden in einem Histogramm aufgetragen. Das zugehörige Histogramm zum Bild aus Abbildung 62 ist in Abbildung 63 zu sehen.

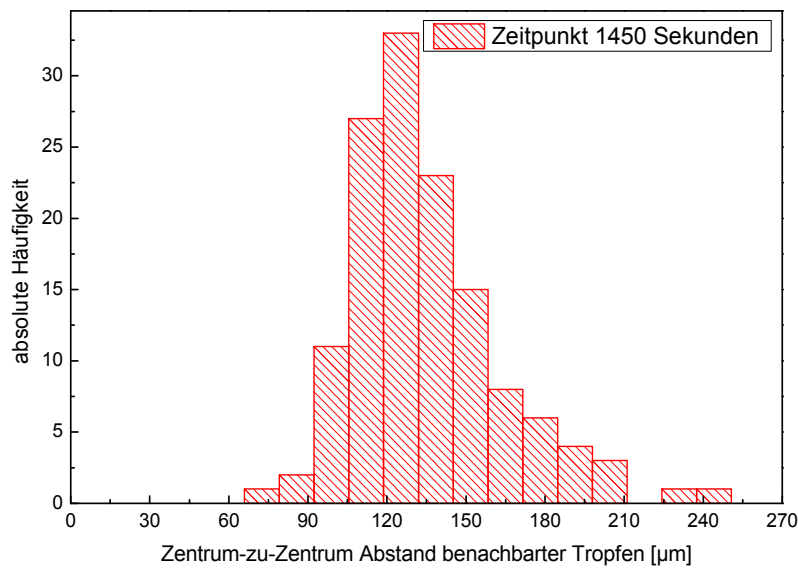


Abbildung 63: Histogramm zur Verteilung der Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen eines Kondensationsexperiments nach 1450 Sekunden auf Gräben mit einer Grabenbreite von $9\ \mu\text{m}$, einer Trennwandstärke von $6\ \mu\text{m}$ und einer Strukturtiefe von $30\ \mu\text{m}$ in einer Sylgard 184 Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt und einem Kontaktwinkel zu Wasser von $116(4)^\circ$.

Zur weiteren Analyse wurde für jeden Datensatz das zugehörige Histogramm auf die absolute Anzahl vorhandener Tropfen normiert und mit einer geeigneten Verteilungsfunktion angepasst. Für die Verteilung der Kondensationskeime unmittelbar zu Beginn eines Experiments wie auf Abbildung 54 a) würde man eine Poissonverteilung erwarten. Die Stellen, an denen Tropfen kondensieren, sollten der Erwartung nach absolut zufällig verteilt sein. Sobald allerdings bereits Tropfen kondensiert sind, bildet sich in der Dichtekonzentration des Wasserdampfdrucks um die Tropfen herum ein Gradient: Der bereits kondensierte Tropfen „saugt“ sämtliche Flüssigkeit in einem bestimmten Radius um den Tropfen herum auf. Somit ist es sehr unwahrscheinlich, dass unmittelbar neben einem bereits kondensierten Tropfen ein weiterer Tropfen entsteht. Aus diesem Grund wurde der unmittelbare Zeitpunkt der Kondensation der Tropfen in der Auswertung nicht berücksichtigt. Zur Anpassung der Verteilung aller späteren Zeiten (ab 100 Sekunden Experimentdauer) wurde eine logarithmische Normalverteilungsfunktion oder kurz Lognormal-Funktion gewählt. Diese Verteilung bietet sich zur Anpassung an, da sie die einfachste Verteilungsfunktion ist, bei der für die aufgetragenen Zentrum-zu-Zentrum-Abstände keine negativen Werte zu erwarten sind und bei der die Verteilungsdichte nicht symmetrisch, sondern wie in Abbildung 63 zu sehen, leicht schief ist. Die Anpassung mittels Lognormalfunktion für das Histogramm aus Abbildung 63 ist exemplarisch in Abbildung 64 zu sehen.

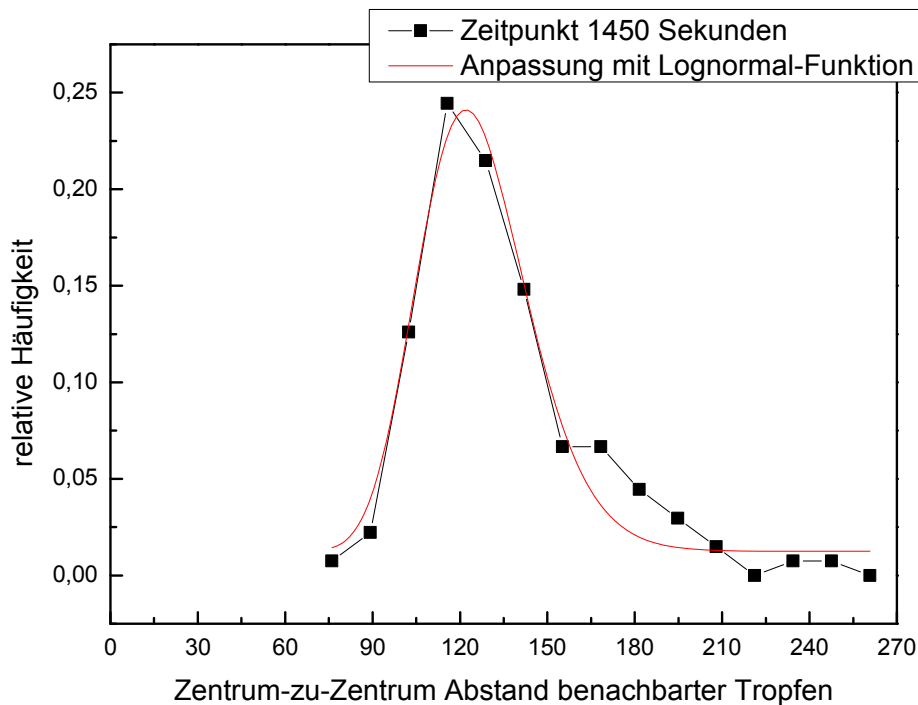


Abbildung 64: Auf die gesamte Tropfenanzahl normiertes Histogramm zur Verteilung der Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen eines Kondensationsexperiments nach 1450 Sekunden auf Gräben mit einer Grabenbreite von $9\ \mu\text{m}$, einer Trennwandstärke von $6\ \mu\text{m}$ und einer Strukturtiefe von $30\ \mu\text{m}$. Es erfolgte einer Anpassung mit einer Lognormal Funktion, diese entspricht der roten Kurve.

Aus der Anpassung mit der Lognormal Funktion wurde für jedes Bild der Maximalwert des Histogramms ermittelt, also derjenige Zentrum-zu-Zentrum Abstand bzw. diejenige Wellenlänge, die am häufigsten auftritt. Diese Wellenlängen wurden für jeden Zeitschritt ermittelt und nachfolgend in Abbildung 65 a) gegen die Zeit aufgetragen. Gleichzeitig wurde in blau die Anzahl der paarweisen Koaleszenzen zwischen zwei Tropfen normiert auf die Anzahl der vor der Koaleszenz vorhanden Tropfen über die Zeit aufgetragen. Dieser Wert gibt an, wieviel Prozent aller vorhandenen Tropfen zum nächsten Zeitschritt hin koaleszieren. Es handelt sich dabei also um eine Koaleszenzrate bzw. eine Koaleszenzwahrscheinlichkeit. Die Anzahl der Koaleszenzen wurde aus der Differenz der Anzahl der Tropfen zwischen zwei Bildern berechnet. Der jeweilige Wert der Koaleszenzrate wurde dann zwischen die beiden Zeitschritte aufgetragen, deren Tropfenanzahlen er vergleicht. Eine solche paarweise Koaleszenz zwischen zwei Tropfen wurde bereits zuvor exemplarisch in Abbildung 55 dargestellt. Abbildung 65 b) zeigt ebenfalls Wellenlänge in schwarz über die Zeit und Halbwertsbreite in blau über die Zeit aufgetragen.

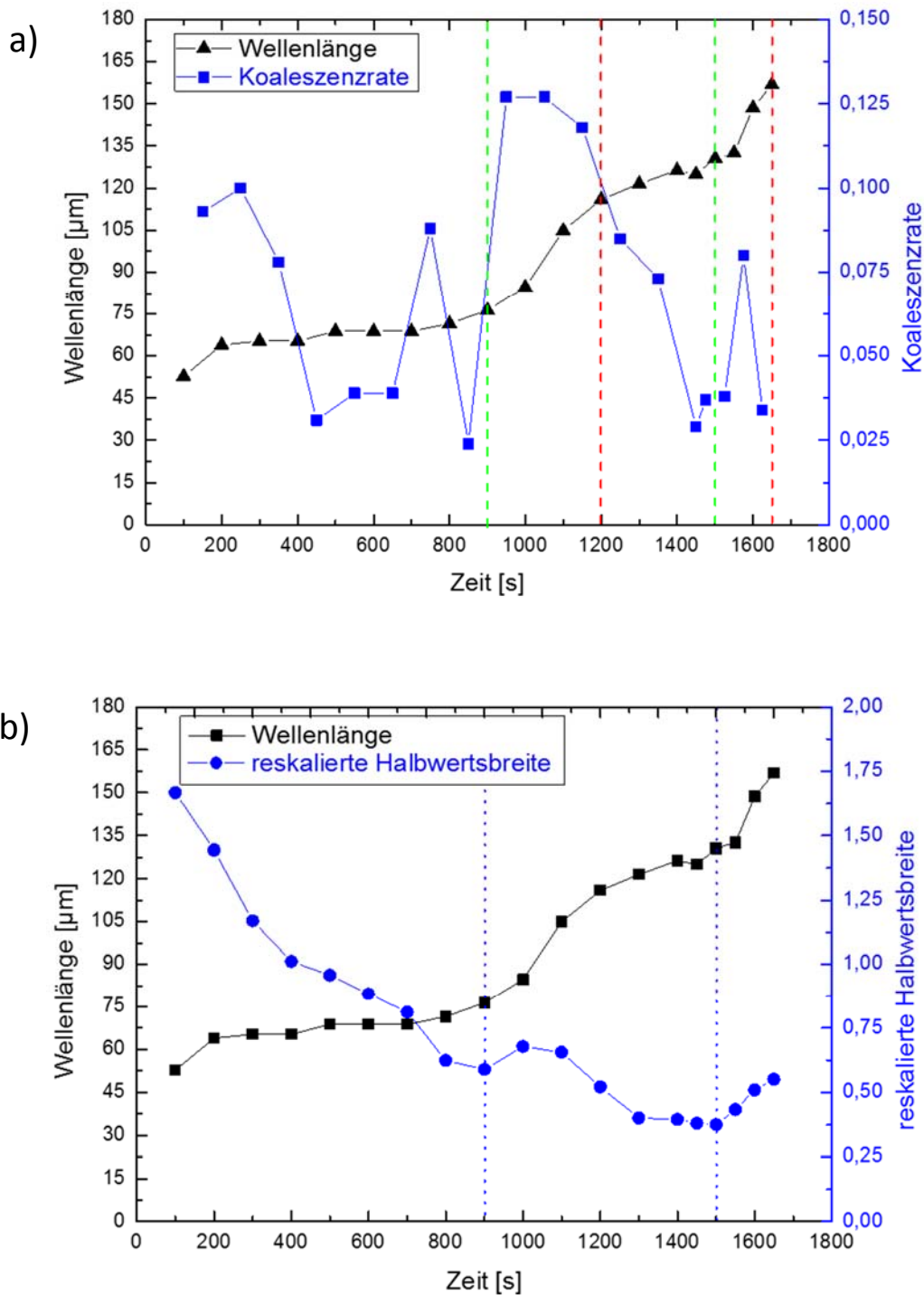


Abbildung 65 a) + b): a) Auftrag Wellenlänge in schwarz bzw. Koaleszenzrate in blau über die Zeit in einem Experiment zur Musterbildung von kondensierten Tropfen in elastischen Gräben, bestehend aus PDMS Typ Sylgard 184. Der Kontaktwinkel zwischen den Tropfen und dem PDMS betrug $116(4)^\circ$, die Gräben zeigen rechteckigen Grabenquerschnitt mit einer Tiefe von $30 \mu\text{m}$, einer Grabenbreite von $9 \mu\text{m}$ und einer Trennwandstärke von $6 \mu\text{m}$. Die Koaleszenzrate berechnet sich als Anzahl von Koaleszenzen, normiert auf die Anzahl zu diesem Zeitpunkt vorhandener Tropfen. Die gestrichelten grünen bzw. roten Linien kennzeichnen jeweils Beginn und Ende von Wachstumsschüben der Wellenlänge. b) Wellenlänge in schwarz und auf das Maximum der jeweiligen Verteilung normierte Halbwertsbreite in blau über die Zeit aufgetragen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die lokalen Minima der reskalierten Halbwertsbreite.

In Abbildung 65 a) sind die Wellenlänge in schwarz und die Koaleszenzrate in blau über die Zeit aufgetragen. Abbildung 65 b) zeigt ergänzend zur Wellenlänge in schwarz die Halbwertsbreite der Wellenlängenverteilung bei halbem Maximum („Full Width Half Maximum“, FWHM aus einer Anpassung mittels Gaußfunktion) als Ordnungsparameter für die Musterbildung in blau über die Zeit. Je schmaler das Maximum im Histogramm der Wellenlängenverteilung ist, desto wohldefinierter ist die Wellenlänge im entsprechenden Bild und desto geordneter erscheint das Deformationsmuster der Lamellen. Abbildung 65 zeigt zunächst einmal klar, dass die Wellenlänge mit fortschreitender Experimentdauer immer weiter ansteigt. Es sind zwei plateauartige Bereiche zu erkennen, in denen die Wellenlänge fast konstant ist: Einmal ist dies im Wellenlängenbereich von ungefähr $68\ \mu\text{m}$ der Fall und einmal im Wellenlängenbereich von ungefähr $128\ \mu\text{m}$, zwischen beiden Plateaus liegt also ungefähr ein Faktor zwei. Zu den entsprechenden Zeiten nimmt die Koaleszenzrate jeweils ein lokales Minimum ein. Zu Zeiten unmittelbar vor und nach diesen Bereichen wächst die Wellenlänge stark an, diese Zeiten zeigen entsprechend jeweils lokale Maxima der Koaleszenzrate. Die Zunahme der Wellenlänge erfolgt also nicht linear, es gibt Zeiten stärkeren Wachstums und Zeiten schwächeren Wachstums. Es ist zu erkennen, dass Bereiche mit hoher Koaleszenzrate ein besonders starkes Wellenlängenwachstum zeigen: Dies ist bereits zu Beginn erkennbar, im Bereich bis 200 Sekunden zeigt das System eine hohe Koaleszenzrate, fast 10 % aller vorhandenen Tropfen koaleszieren, folglich steigt die Wellenlänge stark an. Im Bereich von 200 Sekunden bis circa 900 Sekunden bricht die Koaleszenzrate dann ein, entsprechend wächst auch die Wellenlänge nur noch sehr langsam an. Die reskalierte Halbwertsbreite in Abbildung 65 b) zeigt bis zu diesem Zeitpunkt einen deutlichen Abfall: Ein erstes lokales Minimum tritt ebenfalls bei circa 900 Sekunden auf. Dies ist der Zeitpunkt, unmittelbar bevor die Wellenlänge zum nächsten Wachstumsschub ansetzt: Die Koaleszenzrate nimmt ausgehend von 900 Sekunden bis circa 1200 Sekunden wieder deutlich zu, sie erreicht bei 950 Sekunden mit 13% ihren absoluten Maximalwert und die Wellenlänge zeigt in diesem Bereich erneut einen starken Wachstumsschub. Das globale Minimum der Halbwertsbreite befindet sich bei 1500 Sekunden, dies entspricht dem Zeitpunkt, unmittelbar bevor die Wellenlänge zum letzten Wachstumsschub ansetzt. In diesem Bereich minimaler Halbwertsbreite flacht auch die Koaleszenzrate deutlich ab. Erst danach nimmt die Koaleszenzrate noch einmal deutlich zu, folglich wächst auch die Wellenlänge nach dem Zeitpunkt 1500 Sekunden bis zum Ende des Experiments noch einmal deutlich an. Nach dem Zeitpunkt 1500 Sekunden steigt auch die Halbwertsbreite bis zum Ende des Experiments wieder kontinuierlich an. Das Tropfenmuster in den Gräben zeigt also bei 900 Sekunden, respektive 1500 Sekunden den höchsten Ordnungsgrad. Dies entspricht jeweils Zeiten, unmittelbar bevor ein starkes Anwachsen der Wellenlänge durch eine hohe Koaleszenzrate getriggert wird. An der Halbwertsbreite ist weiterhin zu erkennen, dass der Zustand, unmittelbar bevor das Experiment abgebrochen wurde, nicht derjenige mit dem höchstmöglichen Ordnungsgrad ist.

Somit ist festzuhalten, dass die Musterbildung während eines solchen Kondensationsexperiments nicht homogen verläuft, sondern dass vielmehr immer wieder Schübe auftreten: In Abbildung 65 a) sind mindestens zwei Wachstumsschübe (begrenzt

durch die grünen bzw. roten Linien) zu erkennen, einer zwischen 900 und 1200 Sekunden und einer zwischen 1500 und 1650 Sekunden. Aufgrund der eindeutigen Korrelation zwischen Wellenlängenwachstum und Koaleszenzrate ist der Mechanismus der Musterbildung eindeutig von den Koaleszenzereignissen getriggert. Die Tropfen wachsen während eines Kondensationsexperiments innerhalb von einzelnen „Generationen“ heran: Die erste Generation ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Tropfen dieser Generation gleichzeitig auf der Probe kondensiert sind. Die Wellenlänge wächst nun am stärksten, sobald die Tropfen der ersten Generation koaleszieren. Nachdem die Koaleszenzwelle der Tropfen der ersten Generation erfolgt ist, bilden die koaleszierten Tropfen eine neue, zweite Generation. In dieser zweiten Generation wachsen die Tropfen so weit an, dass sie beginnen, die Trennwände merklich zu deformieren. Durch diese Deformation der Trennwände „spüren“ die Tropfen sich über die Grabengrenzen hinweg und es kommt aufgrund der niedrigen Kontaktwinkelhysterese von Wasser auf dem verwendeten Sylgard 184 von lediglich 11° zu Verschiebungen einzelner Tropfenpositionen gegeneinander: Die Tropfen streben nach einer Anordnung, bei der sie in benachbarten Gräben jeweils um eine halbe Wellenlänge versetzt angeordnet sind. In diesem Fall können sie die Trennwände zwischen den Kanälen optimal deformieren und somit noch weiter in die Breite wachsen. Haben die Tropfen eine solche Anordnung erreicht, zeigen sie einen höheren Ordnungsgrad als vor der Verschiebung. Wächst ihr Volumen dann weiter an, so ist durch die im Zuge der Verschiebungen entstandene, höhere Ordnung klar, dass mehr Koaleszenzereignisse innerhalb kurzer Zeit auftreten und die Wellenlänge damit stärker anwächst als im ungeordneten Zustand. Diese Koaleszenzwelle und das damit verbundene, starke Anwachsen der Wellenlänge stellt den Übergang von der zweiten zur dritten Generation an Tropfen dar.

Bis hierhin wurde die Musterbildung in den Kondensationsexperimenten ausschließlich in Grabenrichtung untersucht, es wurden lediglich Abstände jeweils nächster Nachbarn in einem Graben untersucht. Im nächsten Kapitel wird die Untersuchung der Musterbildung auf weitere Raumrichtungen, und damit verbunden auch zweit- oder drittnächste Nachbartropfen zum Referenztropfen, ausgeweitet.

6.2.4 Musterbildung im Falle großer Kontaktwinkel: Korrelationen in alle Raumrichtungen

Im vorigen Kapitel wurde der grundlegende Wachstumsmechanismus der Musterbildung bei Kondensationsexperimenten auf rechteckigen Sylgard 184 Strukturen ausschließlich linear in Grabenrichtung untersucht. Nun wird die Analyse auf Tropfen in benachbarten Gräben ausgeweitet und somit auch auf zweitnächste oder sogar drittnächste Nachbarn erweitert. Ziel dieses Kapitels ist es, eine umfassende Charakterisierung des Deformationsmusters zu etablieren. Dazu werden sowohl bevorzugte Tropfenpositionen untersucht wie auch die Winkel, unter denen diese bevorzugten Tropfenpositionen auftreten.

Die in Kapitel 6.2.3 analysierten halben Bilder (vergleiche Abbildung 62) sind für diese Analysemethoden nicht geeignet, da sie zu wenig Tropfen enthalten und die Statistik nicht ausreichend wäre. Somit erfolgte die Analyse in diesem Kapitel anhand vollständig ausgewerteter Bilder zu sechs ausgewählten Zeitschritten nach 10 Sekunden, 100 Sekunden, 400 Sekunden, 800 Sekunden, 1200 Sekunden und 1650 Sekunden Experimentdauer. Die Zeitserie dieser Bilder ist auf der nächsten Seite auf Abbildung 66 dargestellt.

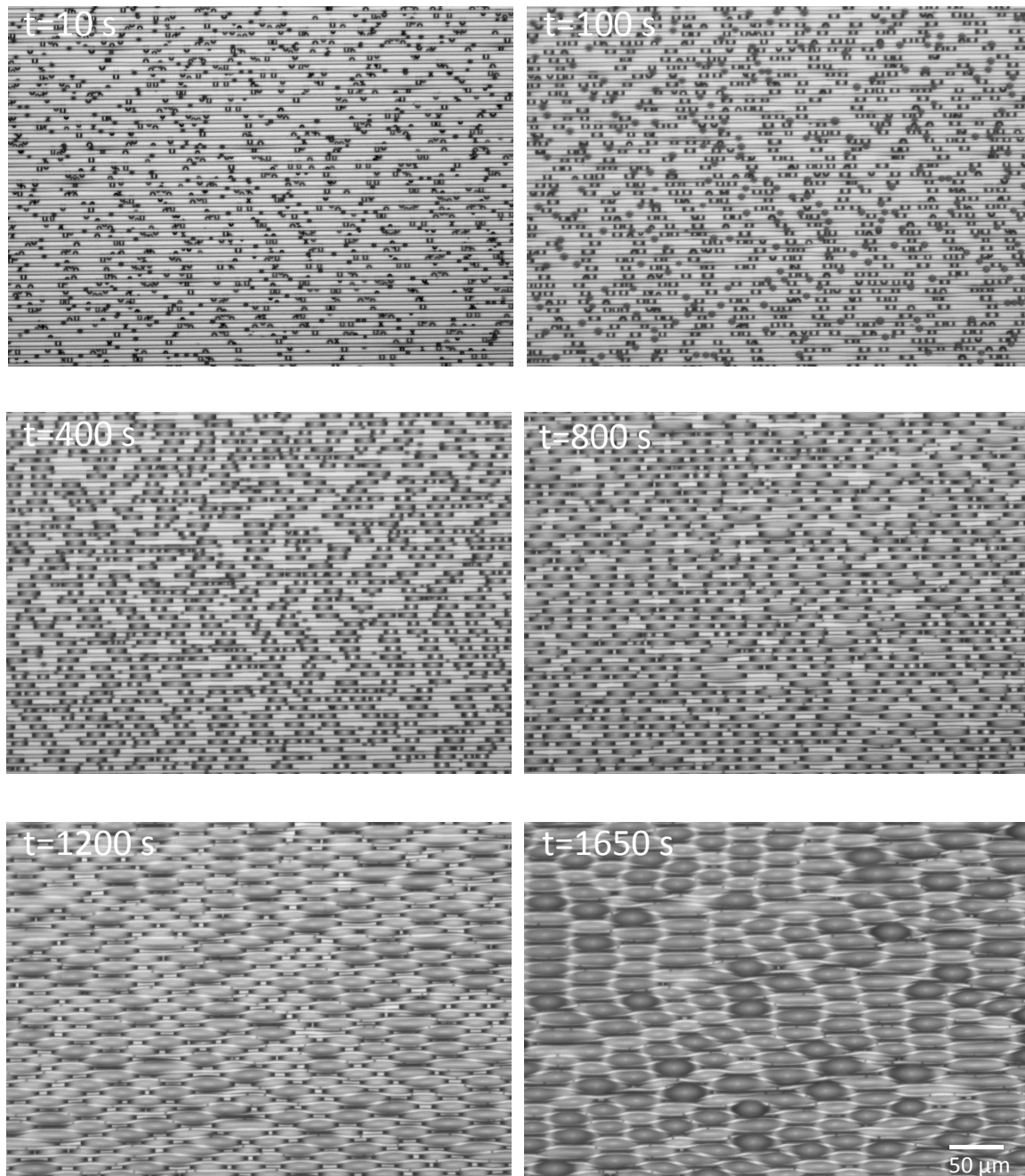


Abbildung 66: Auflichtmikroskopieaufnahmen einer Zeitserie zur Musterbildung bei Kondensation von Tropfen in Sylgard 184 Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Die Tiefe der Struktur beträgt 30 µm, die Kanalbreite 9 µm und die Breite der Lamellen 6 µm. Die Bilder zeigen das Experiment nach 10 s, 400 s, 800 s, 1200 s und am Ende nach 1650 s.

Aufgrund von Segmentierungsproblemen wurden alle Tropfenpositionen der Bilder aus Abbildung 66 in Image Pro Plus manuell erfasst und als Paare ihrer jeweiligen x - und y -Positionen in Pixeln in einer x - y -Matrix gespeichert. Die Umrechnung von Pixeln in Mikrometern erfolgt zweckmäßigerweise erst ganz am Ende.

Die Tropfenpositionen wurden anschließend mit Hilfe eines Matlab Skriptes (siehe Anhang B) weiterverarbeitet. Zunächst wurde um jeden einzelnen Tropfen ein Kreis mit einem Radius von 250 Pixeln gelegt. Es wurden für alle Tropfen innerhalb eines Kreises mit diesem Radius die Relativpositionen derjenigen Nachbarn zum jeweils untersuchten Referenztropfen bestimmt. Dies geschah durch eine Differenzbildung der x - und y -Positionen der jeweiligen Nachbarn, so dass eine Matrix entstand, die Paare von Δx und Δy Werten enthielt. Jeder Tropfen des Bildes agierte also einmal als Referenztropfen, somit konnten alle Relativpositionen aller Tropfen im vorgegeben Radius zueinander untersucht werden. Die Bestimmung der Relativpositionen ist in Abbildung 67 exemplarisch am Beispiel eines Tropfenpaares illustriert.

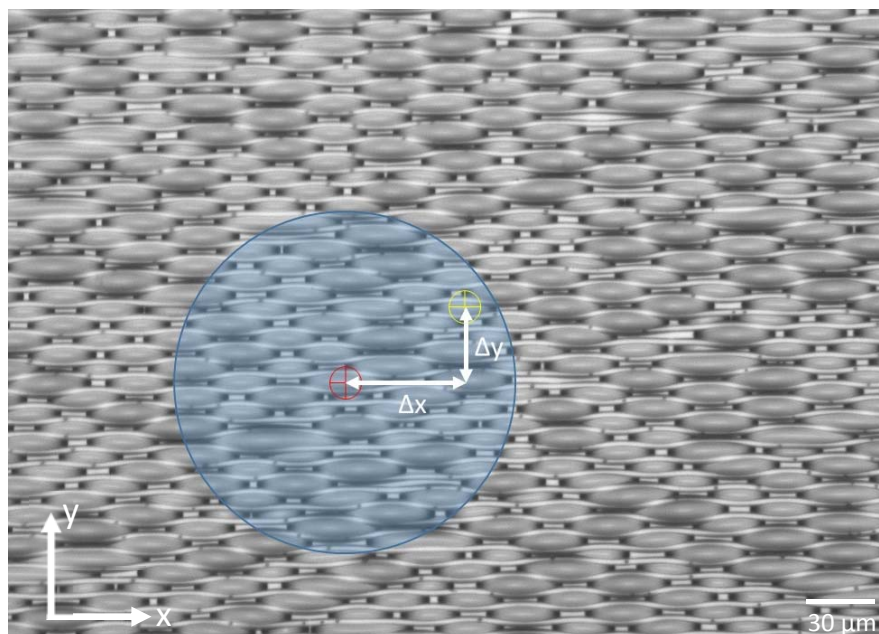


Abbildung 67: Veranschaulichung der Messung von Relativabständen in Δx und Δy um einen rot markierten Referenztropfen herum anhand des Bildes nach 1200 Sekunden Experimentdauer. Der 250 Pixel Radius um den beobachteten Tropfen ist im Bild blau markiert. Die Relativposition des hier exemplarisch betrachteten Nachbarn (markiert durch das gelbe Kreuz) wird durch die Abstände Δx und Δy erfasst.

Bei dieser Messmethode werden einzelne Nachbarn des beobachteten Tropfens vernachlässigt, sobald diese näher als 250 Pixel am Bildrand liegen. Dies passiert allerdings homogen über das ganze Bild verteilt, so dass keine Richtung bevorzugt oder benachteiligt wird. Die nicht erfassten Nachbarn heben sich über das ganze Bild gesehen auf.

Beispielsweise verliert der beobachtete Tropfen linke und untere Nachbarn, sobald er im äußersten linken unteren Eck des Bildes liegt. Liegt er dagegen im oberen rechten Eck des Bildes, so verliert er obere und rechte Nachbarn. Dies gleicht sich über das gesamte Bild gesehen wieder aus. Wären nur Tropfen erfasst worden, die mehr als 250 Pixel vom Bildrand entfernt liegen, so hätte die Anzahl an erfassten Tropfen und damit die Messstatistik erheblich gelitten.

Die aus den Positionsdaten errechnete Matrix aus relativen Tropfenabständen wurde anschließend in Matlab in ein dreidimensionales Histogramm (x-Position, y-Position und Anzahl detektierter Tropfen) übersetzt und als Farbkontourplot in Origin aufgetragen. Die Bingröße der Einteilung lag bei 5 Pixeln. Das Resultat eines solchen Auftrags ist nachfolgend in Abbildung 68 zu sehen.

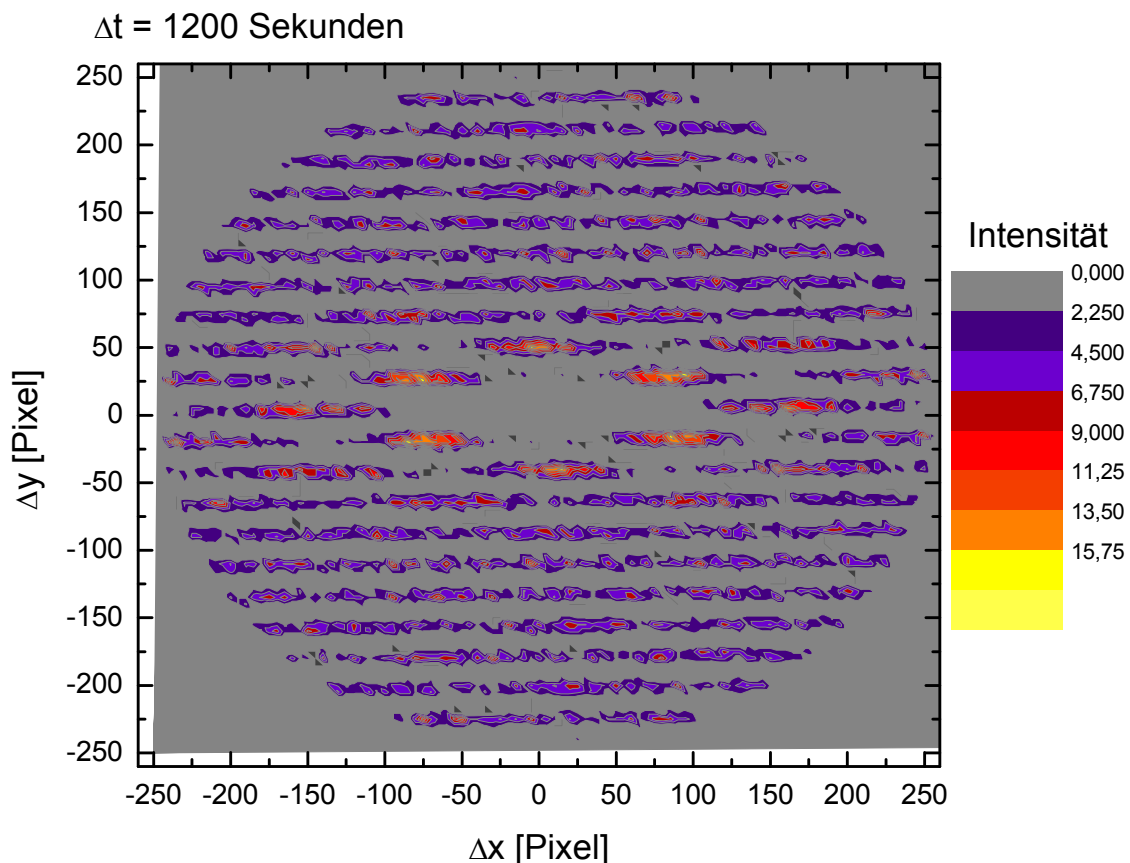


Abbildung 68: Farbkontourplot zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen nach 1200 Sekunden Experimentdauer. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Pixeln. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Tropfen.

Der beobachtete Tropfen hat in Abbildung 68 jeweils die Koordinaten $\Delta x = \Delta y = 0$ Pixel. Deutlich zu erkennen sind die Form des Kreises mit Radius 250 Pixel um den beobachteten Tropfen herum, sowie die Trennwände zwischen den Gräben, die als homogen graue Bereiche sichtbar werden. Der Vorteil dieses Plots liegt darin, dass alle bevorzugten Relativpositionen aller Tropfen in alle Richtungen in einem Diagramm als Maxima der Intensität sichtbar werden. Je heller die jeweilige Stelle in Abbildung 68 erscheint, desto mehr Tropfen wurden an der entsprechenden Position detektiert. Zusätzlich zur bereits in 6.2.3 beobachteten Ordnung im Graben des beobachteten Tropfens sind auch deutlich ausgebildete Maxima in benachbarten Gräben zum Referenztropfen sichtbar. Diese Maxima zeigen eine Punktsymmetrie bezüglich des Ursprungs, dies ist in der Analysemethodik begründet: In diesem Plot tauchen einzelne Relativpositionen von Tropfen zueinander doppelt auf, dies kann an zwei Tropfen plausibel gemacht werden, die auf einer gedachten, diagonalen Linie von links oben nach rechts unten durch das Bild liegen: Ist der Referenztropfen der linke obere Tropfen, so erzeugt der rechte untere Tropfen gespiegelt am Ursprung dasselbe Signal wie in dem Fall, in dem der Referenztropfen unten rechts liegt und der andere Tropfen relativ zu ihm oben links liegt.

Anhand von Abbildung 68 lassen sich die Maxima, also die Stellen, an denen die Tropfen bevorzugt lokalisiert sind, gut erkennen. Die Intensität der Maxima in Abbildung 68 ist allerdings nur sehr schlecht abzulesen, d.h. es bleibt die Frage, wie viele Tropfen jeweils an den bevorzugten Stellen sitzen. Um dies zu untersuchen, wurden die Daten in Matlab integriert: Im verwendeten Skript (siehe Anhang C) wurde dem Programm vorgegeben, an welcher y -Position sich die jeweiligen Gräben befinden. Ausgehend von dieser Position wurden die Intensitäten von $y-\Delta y$ bis $y+\Delta y$ über y integriert, als Δy wurde die Größe der Bins, also 5 Pixel gewählt. Durch diese Integration verschwindet die y -Abhängigkeit der Daten und es ergibt sich eine reine x -Abhängigkeit der Intensität für jeden einzelnen Graben. Für $t = 1200$ s ist das Resultat dieser Analyse in Form eines Stapeldiagramms über alle untersuchten Gräben in Abbildung 69 aufgetragen.

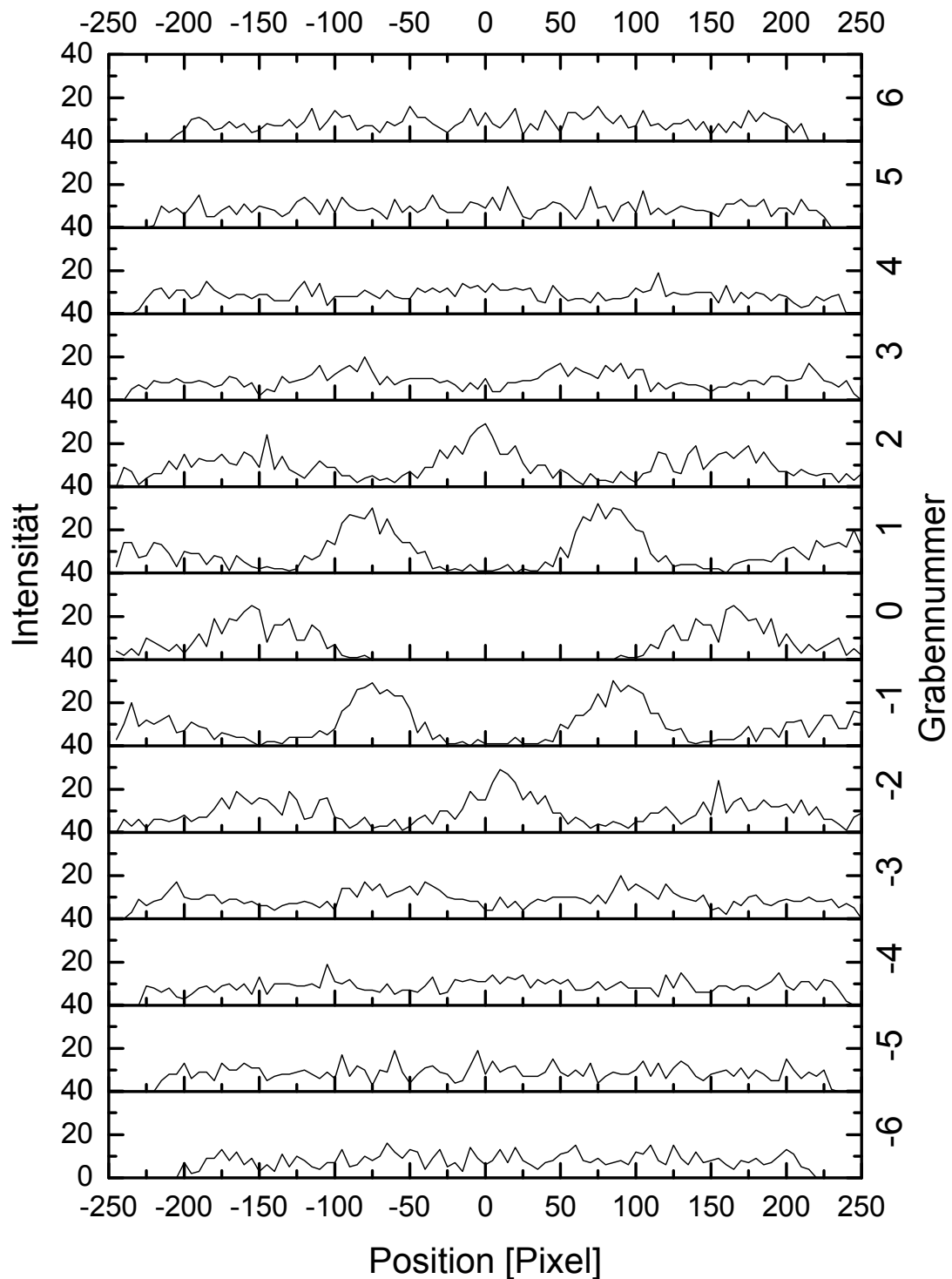


Abbildung 69: Stapeldiagramm Anzahl von Tropfen über Position in x-Richtung zur Zeit $t = 1200$ s. Die Graphen wurden durch grabenweise Integration der Histogramme aus Abbildung 68 über y erzeugt. 0 kennzeichnet den Graben mit dem Referenztropfen, die mit Ziffern von +1 bis +6 bzw. -1 bis -6 betitelten Gräben bezeichnen die Gräben darüber bzw. darunter.

In Abbildung 69 ist die Anzahl von Tropfen („Intensität“) über die jeweilige x -Position aufgetragen. Der beobachtete Tropfen hat wieder die Koordinaten $\Delta x = \Delta y = 0$ Pixel und befindet sich im 0. Graben. Daraus lassen sich damit für jeden Graben wie in Abbildung 68 einzeln die bevorzugten Tropfenpositionen ablesen, sowie zusätzlich dazu die Anzahl der Tropfen, die die jeweilige Position besetzen („Intensität“). Je höher diese Anzahl ist, umso stärker ist die Musterbildung in diesem Bereich. Es ist deutlich zu sehen, dass neben den beiden Maxima im 0. Graben auch in den ersten und zweiten Gräben Maxima auftreten. Diese werden teilweise von noch mehr Tropfen besetzt als die Maxima im 0. Graben. Dies lässt sich dahingehend interpretieren, dass die transversale Nahordnung (vergleiche beispielsweise Abbildung 57) sogar höher ist als die longitudinale Ordnung. Weiterhin ist zu erkennen, dass Maxima im selben Graben gleiche Höhe und damit eine sehr hohe Symmetrie bezüglich Ihrer x -Position besitzen.

Nun bleibt zu klären, wie diese Ordnungen im Verlaufe eines Experiments entstehen. Dazu wird nun die Musterbildung im Verlaufe eines Kondensationsexperiments anhand der zuvor vorgestellten Diagramme für die eingangs genannten Zeitschritte diskutiert. Der besseren Auflösung wegen werden die Histogramme als Farbkontourplot nicht über die gesamte Größe des 250 Pixel Kreises geplottet, sondern es wird der Bereich um den beobachteten Tropfen herum vergrößert. Damit verschwindet auch die in Abbildung 68 erkennbare, runde Form dieser Diagramme. Die x - und y - Achse sind jeweils in μm skaliert, der beobachtete Tropfen hat jeweils die Koordinate $(0 \mu\text{m} / 0 \mu\text{m})$. Die Farbkontourplots für die jeweiligen Zeitschritte finden sich in Abbildung 70 a) bis f). Die Intensität der darin auftretenden Maxima wird anhand von Stapeldiagrammen zu den jeweiligen Zeitschritten diskutiert, siehe Abbildung 71 a) bis f). Zu beachten ist, dass die Stapeldiagramme aus Abbildung 71 den kompletten untersuchten Bereich um den Referenztropfen herum darstellen, Abbildung 70 dagegen zeigte lediglich einen Ausschnitt davon. Alle Diagramme aus Abbildung 70 und Abbildung 71 sind im Anhang unter D, respektive E, noch einmal in vergrößerter Darstellung zu finden.

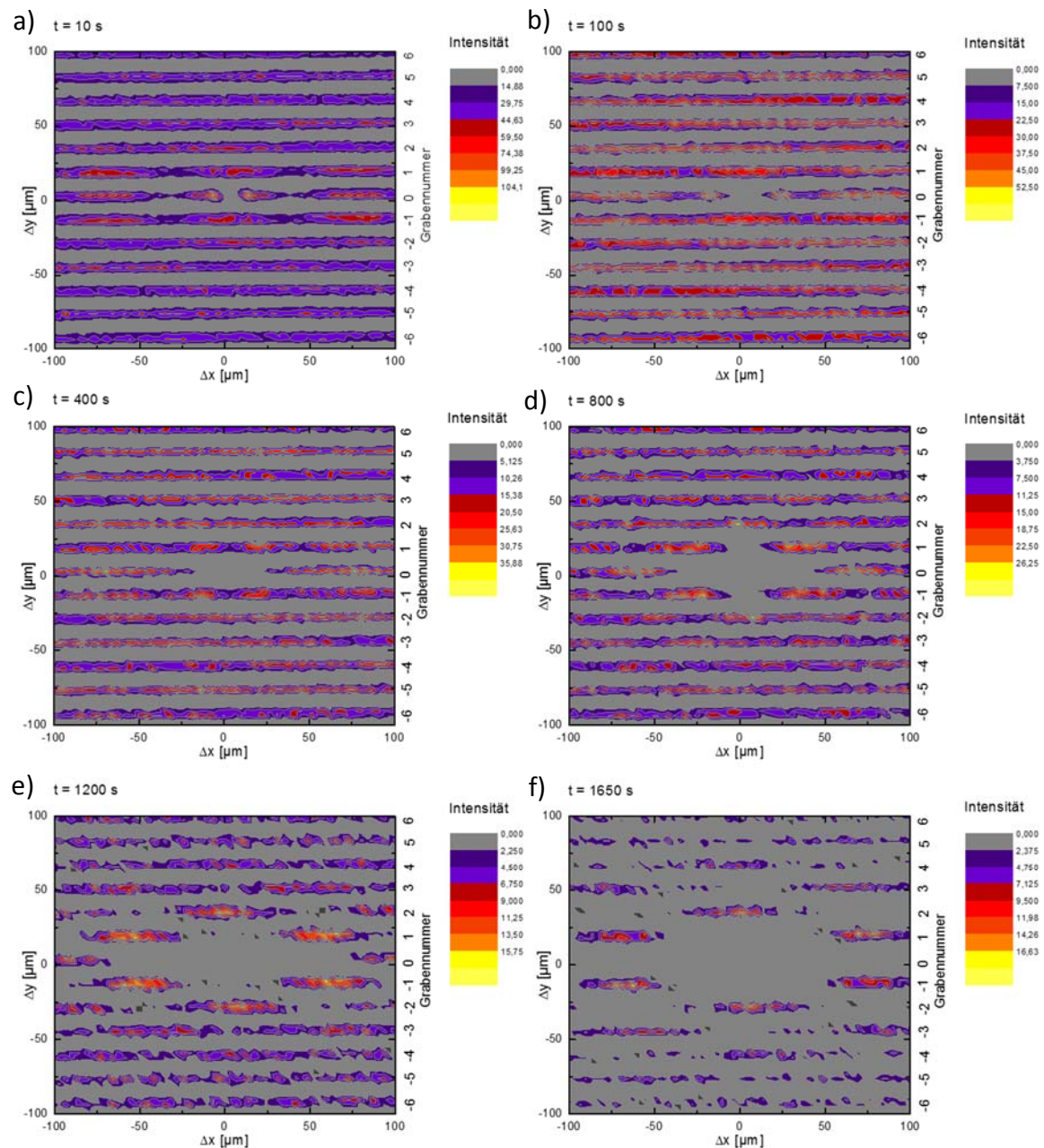


Abbildung 70 a)-f): Zeitserie aus Farbkontourplots zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die Position des Referenztropfens liegt in diesen Diagrammen jeweils bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des Referenztropfens.

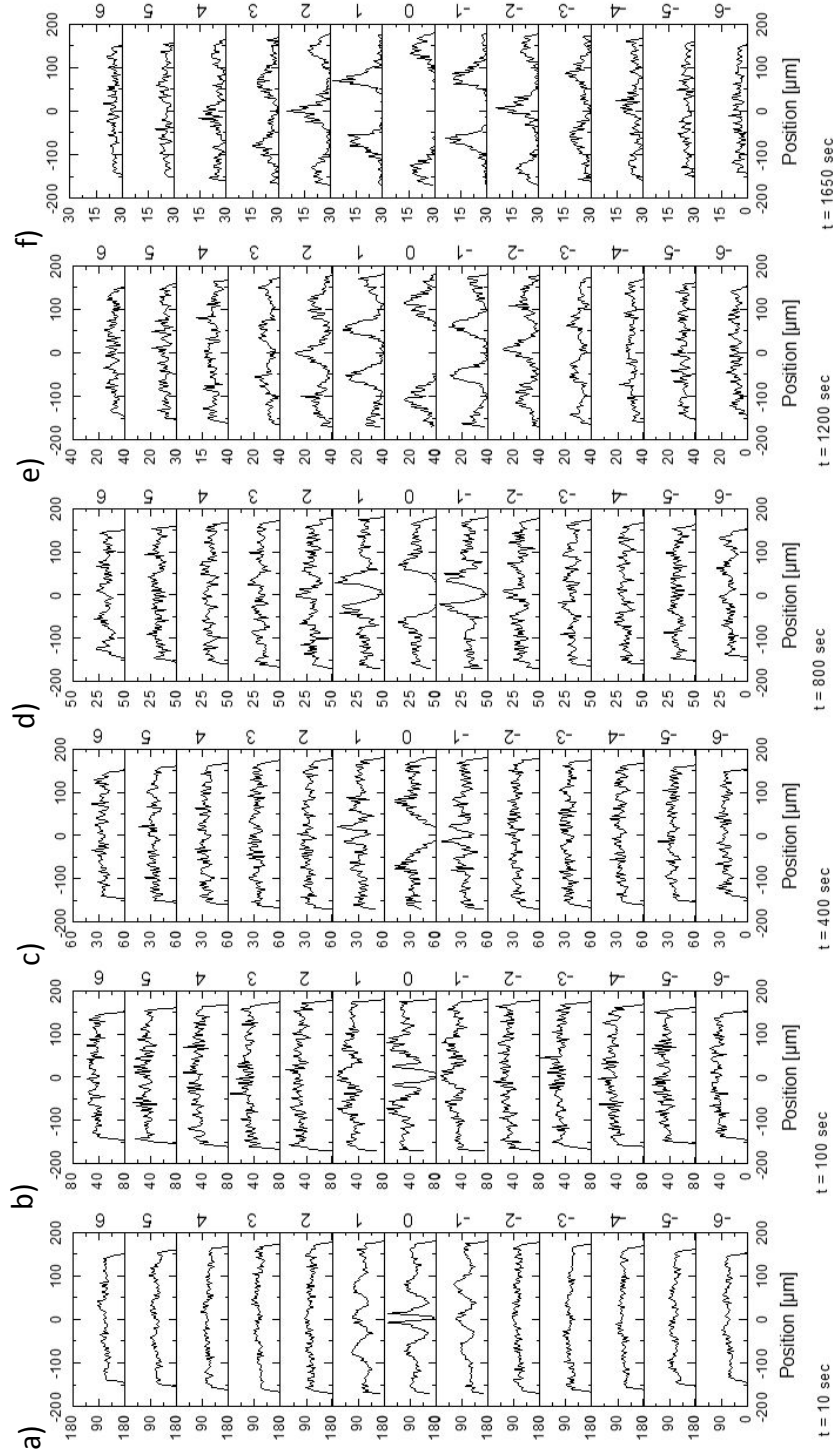


Abbildung 71 a)-f): Zeitserie aus Stapeldiagrammen Intensität über x-Position zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die linke y-Achse jedes Diagramms beschreibt die Intensität, die rechte y-Achse kennzeichnet die jeweilige Grabennummer. Die Position des Referenztropfens liegt in diesen Diagrammen jeweils bei $\Delta x = 0$ Mikrometern. Die Intensität ist ein Maß für die Anzahl der an der jeweiligen x-Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des Referenztropfens.

In Abbildung 70 sind jeweils die Abweichungen der Tropfen vom beobachteten Tropfen in y -Richtung Δy über die Abweichung in x -Richtung Δx aufgetragen. Der 0. Graben ist derjenige, in dem der Referenztropfen lokalisiert ist, alle weiteren Gräben werden von dort ausgehend nach oben hin positiv und nach unten hin negativ gezählt. Die Farbcodierung gibt an, wieviele Tropfen an der jeweiligen $(\Delta x / \Delta y)$ Position detektiert wurden, der Referenztropfen hat die Koordinaten $(0 \mu\text{m} / 0 \mu\text{m})$. Die Trennwände zwischen den Gräben sind in Abbildung 70 als durchgehende graue Streifen zu erkennen, da sich an den Positionen der Trennwände keine Tropfen aufhalten können. Weiterhin ist um den beobachteten Tropfen herum ein weiterer grauer Bereich zu erkennen, in dem keine Tropfen detektiert wurden: Dieser graue Bereich wird im zeitlichen Verlauf des Experiments größer, er entspricht der Volumenausdehnung des Referenztropfens, die im Laufe des Experiments mit anwachsender Tropfengröße zunimmt.

Abbildung 70 a) zeigt nach 10 Sekunden Experimentdauer im 0., 1. und -1. Graben ein leichtes Muster, zu erkennen an den helleren rot-orangen Stellen in der Intensität. Dabei zeigt der 0. Graben vier Maxima, der ± 1 . Graben jeweils drei Maxima. Die beiden Maxima im 0. Graben unmittelbar um den beobachteten Tropfen herum zeigen in Abbildung 71 a) eine erhöhte Intensität, alle anderen Maxima sind ungefähr gleich groß. Es ist bereits eine Ausdehnung der Tropfen zu erkennen: Im 0. Graben an der Stelle $x = 0 \mu\text{m}$ sinkt die Intensitätskurve auf 0 ab. Der Grund für die leichte Verschiebung der Tropfenposition (das Intensitätsminimum liegt ganz leicht rechts von der null) liegt in der Einteilung der Rohdaten in Bingrößen von 5 Pixeln, dadurch werden die Daten um 5 Pixel nach rechts verschoben. Mit fortschreitender Experimentdauer wird ein Anwachsen der Ausdehnung der Tropfen zu erkennen sein. Dies wird sich in einem Anwachsen der Breite des Bereichs äußern, in dem das Intensitätssignal auf 0 abfällt. Das Muster aus a) widerspricht der Erwartung, dass das Wasser isotrop über die ganze Probe verteilt kondensieren sollte. Zurückzuführen ist das Muster wohl auf die Tatsache, dass die entsprechende Probe vor dem beobachteten Experiment schon einmal benutzt wurde. Das Abspülen der Probe nach dem Experiment hat offensichtlich nicht ausgereicht, um allen Schmutz von der Probe zu entfernen. Dies führt dazu, dass das Wasser bevorzugt an den Stellen kondensiert, an denen bereits im vorigen Experiment Tropfen lokalisiert waren. In diesen Tropfen haben sich Staub, Schmutz und Ionen aus der Umgebungsluft gelöst und sind nach dem Verdunsten des Wassers und dem Spülen der Proben an den entsprechenden Stellen verblieben. Dieser Schmutz könnte dann im vorliegenden Experiment als Kondensationskeim gewirkt haben, eben an den entsprechenden Stellen, an denen vorher schon einmal Tropfen waren.

Nach 100 Sekunden Experimentdauer ist in Abbildung 70 b) das leichte Muster vom Beginn verschwunden, auch in Abbildung 71 b) sind nach 100 Sekunden Experimentdauer keine scharf ausgeprägten Maxima mehr zu erkennen, die entsprechende Ordnung scheint also zerstört. Lediglich die Breite des Bereichs im 0. Graben, in dem die Intensität auf 0 abfällt, wächst wie erwartet an. Somit beeinflusst die Tatsache, dass bereits ein Experiment mit dieser Probe ausgeführt wurde, das Endergebnis des hier diskutierten Experiments nicht. In dieser Arbeit geht es in erster Linie um das Verständnis des

Wachstumsmechanismus und die Etablierung einer Charakterisierungsmethode der auftretenden Muster. Bereits in [42] wurde anhand von Experimenten mit unterschiedlichen Kondensationsraten und mehrfacher Wiederholung von Experimenten auf einer Probe gezeigt, dass das primäre Muster an kondensierten Tropfen innerhalb der Messungengenauigkeit keinen Einfluss auf den Mittelwert der Wellenlänge hat. Die Kondensationsrate hat lediglich einen Einfluss darauf, wie scharf die auftretenden Wellenlängen auf einer Probe verteilt sind. Sobald in nachfolgenden Projekten wirklich quantitative Vergleiche zwischen Strukturen unterschiedlicher Steifigkeit oder Benetzbarkeit durchgeführt werden, sollte darauf geachtet werden, dass ausschließlich frische, unbenutzte Proben zum Einsatz kommen.

In Abbildung 70 c) nach 400 Sekunden Experimentdauer ist bereits wieder eine leichte Ordnung zu erkennen, im ± 1 . Graben zeigt die Intensität jeweils zwei leichte Maxima. Deren Intensität ist gemäß Abbildung 71 c) etwas erhöht im Vergleich zum Signalrauschen in allen anderen Gräben.

Eine Ausdehnung der jeweiligen Tropfen, die zu diesen Maxima gehören, ist erstmals in Abbildung 70 d) nach 800 Sekunden Experimentdauer zu erkennen: Das Farbband, welches die Häufigkeit der Positionen der Tropfen in den Gräben kodiert, ist hier im ± 1 . Graben erstmals außerhalb des 0. Grabens durch homogen graue Bereiche ohne detektierte Tropfen unterbrochen. Es existieren also nicht nur wie zuvor im 0. Graben Stellen, an der sich keine Tropfen aufhalten, sondern erstmals auch im ± 1 . Graben. Dies lässt sich als Anwachsen der Ordnung zwischen den Tropfen interpretieren, die Tropfen sind also mittlerweile schon so gut geordnet, dass im entsprechenden Farbkontourplot sogar die Ausdehnung der Tropfen in benachbarten Gräben zum beobachteten Tropfen sichtbar wird. Auch im 0. Graben bilden sich aus dem abgeschnürten Bereich zwei Maxima aus. Die Intensität der Maxima im 0. Graben ist allerdings kleiner als diejenige der Maxima im ± 1 . Graben, siehe Abbildung 71 d). Somit erscheint die Ordnung in den benachbarten Gräben höher als diejenige in dem Graben, in dem der Referenztropfen lokalisiert ist.

Die Ordnung wächst nach 1200 Sekunden Experimentdauer weiter an, zu erkennen an zwei Maxima im 0. und ± 1 . Graben und drei Maxima im ± 2 . Graben. Die beiden äußeren Maxima im ± 2 . Graben sind im Bildausschnitt, der für Abbildung 70 e) gewählt wurde, nicht mehr zu sehen. Zudem schnüren sich im 0. und ± 1 Graben jeweils zwei Bereiche und im ± 2 . Graben jeweils ein Bereich ab, innerhalb derer keine Tropfen detektiert werden. Im 0. Graben bewegen sich die Maxima weiter nach außen und sind kurz davor, den Bildausschnitt zu verlassen. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Maxima in benachbarten Gräben jeweils um ihren halben Abstand zueinander versetzt sind. Gut zu erkennen ist dies beim Vergleich der Positionen der Maxima im 0. Graben mit denen im ± 2 . Graben. Darin spiegelt sich die im Experiment auftretende, wellenförmige Deformation der Trennwände zwischen den Gräben wieder (siehe Abbildung 56). Die Intensität im 0. Graben ist etwas niedriger als die im ± 1 . und ± 2 . Graben, welche ungefähr gleich sind. Somit ist auch nach 1200 Sekunden die Ordnung in den Nachbargräben etwas höher als im Graben des Referenztropfens.

In f) hat das System nach 1650 Sekunden seinen finalen Zustand vor Abbruch des Experiments erreicht. 0., ± 1 . und ± 3 . Graben zeigen jeweils zwei Maxima, der ± 2 . Graben drei Maxima. In Abbildung 70 f) haben sich die Maxima im 0. Graben aufgrund der zunehmenden Ausdehnung der Tropfen mittlerweile vollständig aus dem Bildausschnitt herausbewegt. Der ± 4 . Graben zeigt ein deutliches Maximum, zwei weitere lassen sich mit etwas Mühe erkennen. Die höchste Intensität zeigt dabei der ± 2 . Graben, im ± 1 . Graben ist sie im Vergleich dazu minimal geringer und im 0. Graben deutlich geringer. Der ± 3 . und ± 4 . Graben zeigen in etwa dieselbe Intensität wie der 0. Graben. Im Vergleich zum Zeitschritt 1200 Sekunden sind die Maxima wiederum etwas weiter auseinandergewandert, bis zum ± 3 . Graben sinkt die Intensität zwischen den Maxima auf 0 ab, beim ± 4 . Graben ist dies nur annähernd der Fall. Die Ordnung hat also im Vergleich zum Zeitschritt 1200 Sekunden abermals zugenommen. Die Maxima und Minima sind in benachbarten Gräben jeweils um eine halbe Wellenlänge verschoben, im Vergleich zum übernächsten Graben liegen Maxima und Minima jedoch absolut deckungsgleich. Die absolute Intensität der Maxima nimmt während der gesamten Experimentdauer kontinuierlich ab.

Diese Abnahme der Intensitäten ist nachfolgend in Abbildung 72 für alle Zeitschritte jeweils für den 0. und 1. Graben noch einmal zusammengefasst dargestellt.

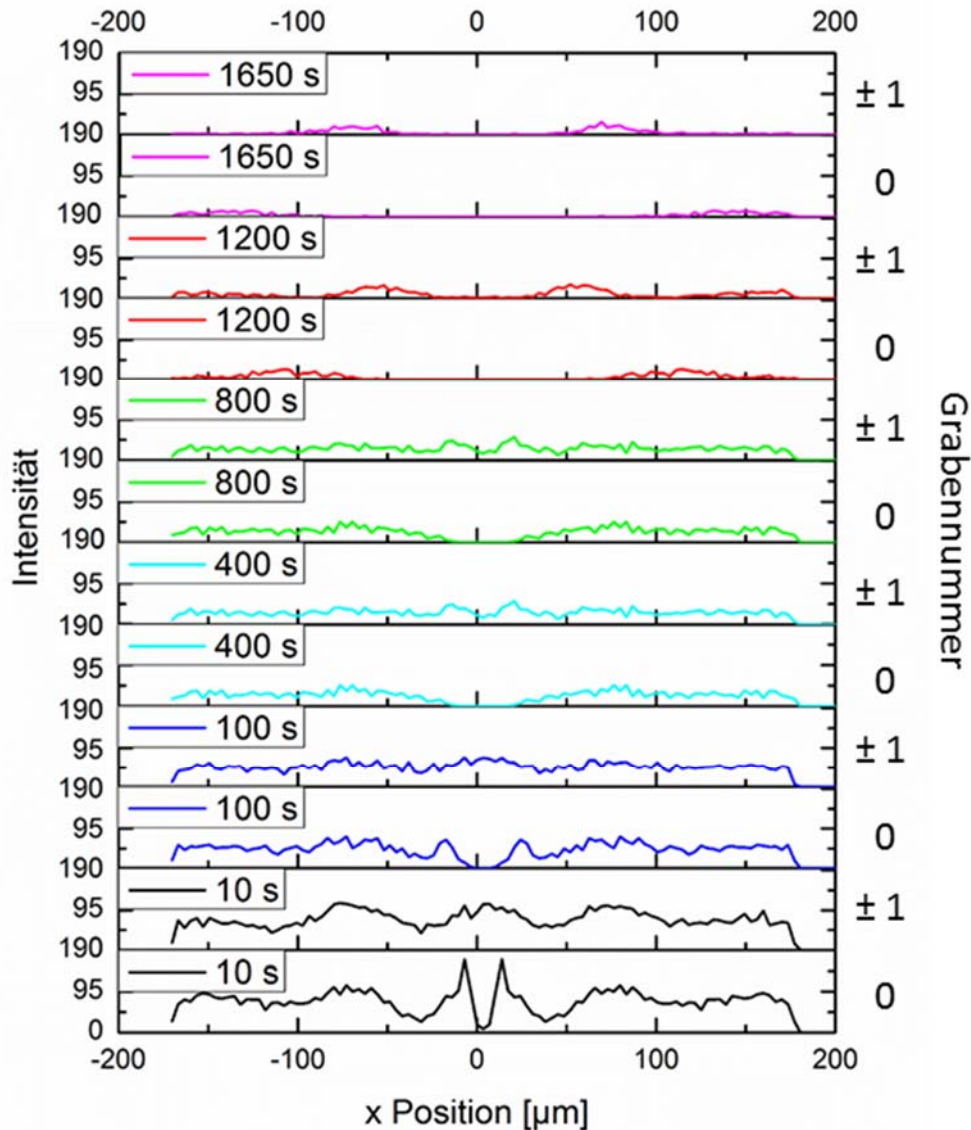


Abbildung 72: Stapeldiagramm Intensität über x Position in μm . Geplottet sind von unten nach oben jeweils der 0. Graben, in dem sich der beobachtete Tropfen befindet und der nächste Nachbargaben. Dies ist für alle untersuchten Zeitschritte aufgetragen, siehe Beschriftung im Graph.

Abbildung 72 zeigt einen Plot aus Intensität über jeweiliger x-Position in μm für den 0. Graben, in dem sich der jeweilige Referenztröpfchen befindet und den nächsten Nachbargaben. Dies wurde für alle analysierten Zeitschritte aufgetragen. Es ist deutlich eine Abnahme der Intensität mit fortschreitender Experimentdauer zu erkennen. Die Ursache dafür liegt in der kontinuierlichen Abnahme der Tropfenanzahl während des Experiments. Mit wachsendem Volumen berühren sich zwei Tropfen irgendwann und koaleszieren zu einem größeren Tropfen, siehe Abbildung 55. Durch diese paarweisen Koaleszenzen nimmt die Anzahl der vorhandenen Tropfen im Laufe des Experiments immer weiter ab, siehe auch Tabelle 6.

Zeit [Sekunden]	Anzahl zu diesem Zeitpunkt vorhandener Tropfen
10	1041
100	835
400	623
800	522
1200	374
1650	263

Tabelle 6: Anzahl der während des Experiments vorhandenen Tropfen zu den jeweils analysierten Zeitschritten.

Aus den Stapeldiagrammen in Abbildung 71 lassen sich innerhalb der Messungengenauigkeit auch wieder die in Abbildung 65 gefundenen Wellenlängen ablesen. Im 0. Graben entspricht der Abstand zwischen zwei Maxima aufgrund des nicht eingezeichneten Referenztropfens der doppelten Wellenlänge, in allen anderen Gräben ergibt sich aus dem Abstand zwischen zwei Maxima direkt die einfache Wellenlänge der Deformation der Trennwände. Abweichungen zwischen den Wellenlängen ergeben sich aus der Tatsache, dass der Auswertung, die zu Abbildung 65 geführt hat, lediglich halbe Bilder (nur die obere Bildhälfte) zugrunde lagen. Dementgegen entstammen die Daten aus Abbildung 71 vollständig ausgewerteten Bildern. Ein weiterer Faktor, der im Rahmen der Messungengenauigkeit beobachtet werden muss, ist das Binning der Daten im Zuge der Auswertung. Je nach Binngröße kann das Ergebnis variieren: Bei der Auswertung, die zu Abbildung 65 geführt hat, wurde die Binngröße der Daten jeweils als 10% des arithmetischen Mittelwertes der Wellenlänge gewählt. Bei der Auswertung der Positionsdaten hin zu Abbildung 71 betrug die Binngröße fix 5 Pixel. Weiterhin gilt es zu beachten, dass die Wellenlängen aus Abbildung 65 aus einer Anpassung mit einer Lognormal Funktion berechnet wurden: Bei einer solchen Anpassung muss das Maximum der Anpassung nicht zwangsläufig exakt dem Maximum der Daten entsprechen, dies ist auch in Abbildung 64 zu sehen.

Es lässt sich also festhalten, dass mit den hier vorgestellten Methoden in einem Plot die Relativpositionen aller Tropfen innerhalb eines vorgegebenen Radius dargestellt werden können. Zusätzlich zum vorigen Kapitel ergeben sich weitere Ordnungen in Nachbargräben zum beobachteten Tropfen: Diese transversalen Nahordnungen können sogar höher sein, als die longitudinale Ordnung im Graben des Referenztropfens. Sollen nun verschiedene Experimente auf Proben mit identischer Grabengeometrie, aber beispielsweise unterschiedlicher Benetzbarkeit oder Elastizität verglichen werden, ist der Vergleich aller detektierter Tropfenpositionen umständlich und unpraktisch. Nachfolgend wird daher eine Charakterisierungsmethode mittels Winkelkorrelationen beschrieben.

Mit den gemessenen Winkeln zwischen einem Referenztropfen und den Nachbartropfen innerhalb eines vorgegebenen Radius enthält diese Methode einen Parameter, anhand dessen verschiedene Experimente nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sehr einfach miteinander verglichen werden können.

Die Winkel zwischen den einzelnen Tropfenpositionen werden wieder aus den jeweiligen Δx - Δy -Positionen der Tropfen innerhalb eines vorgegebenen Radius errechnet. Dabei ist allerdings zu beachten, dass der Radius, innerhalb dessen diese Winkelbeziehungen untersucht werden, nicht zu groß gewählt werden sollte: Je größer der Radius für die Winkeluntersuchungen gewählt wird, umso mehr Nachbarn des beobachteten Tropfens werden detektiert. Dies führt im Grenzfall für sehr große Radien zu einem nahezu dichten Winkelspektrum, da unter nahezu jedem Winkel ein Nachbar zum beobachteten Tropfen gefunden werden kann. Es gilt also, eine sinnvolle Einschränkung für den Radius vorzunehmen. Der Radius wurde hier mit 100 Pixeln, also $70 \mu\text{m}$ gewählt, da so senkrecht nach oben und nach unten gerade noch zwei nächste Nachbarn zum Referenztropfen detektiert werden konnten, siehe nachfolgend Abbildung 73. Nach fortgeschrittener Experimentdauer sind bei diesem Radius die nächsten Nachbarn im beobachteten Graben bereits so weit vom Referenztropfen entfernt, dass sie nicht mehr in den untersuchten $70 \mu\text{m}$ -Radius fallen und im Auftrag der Winkelkorrelationen daher nicht auftauchen. Die Korrelationen in Grabenrichtung wurden bereits in Kapitel 6.2.3 eingehend untersucht, sie würden im Histogramm lediglich zu zwei Maxima bei 0° und 180° führen. Der Fokus bei der Untersuchung der Winkelkorrelationen liegt damit auf Tropfen in benachbarten Gräben zum Referenztropfen, diese nehmen nach der Definition der Winkel nachfolgend in Abbildung 73 Winkel zwischen 0° und 359° relativ zum Referenztropfen ein.

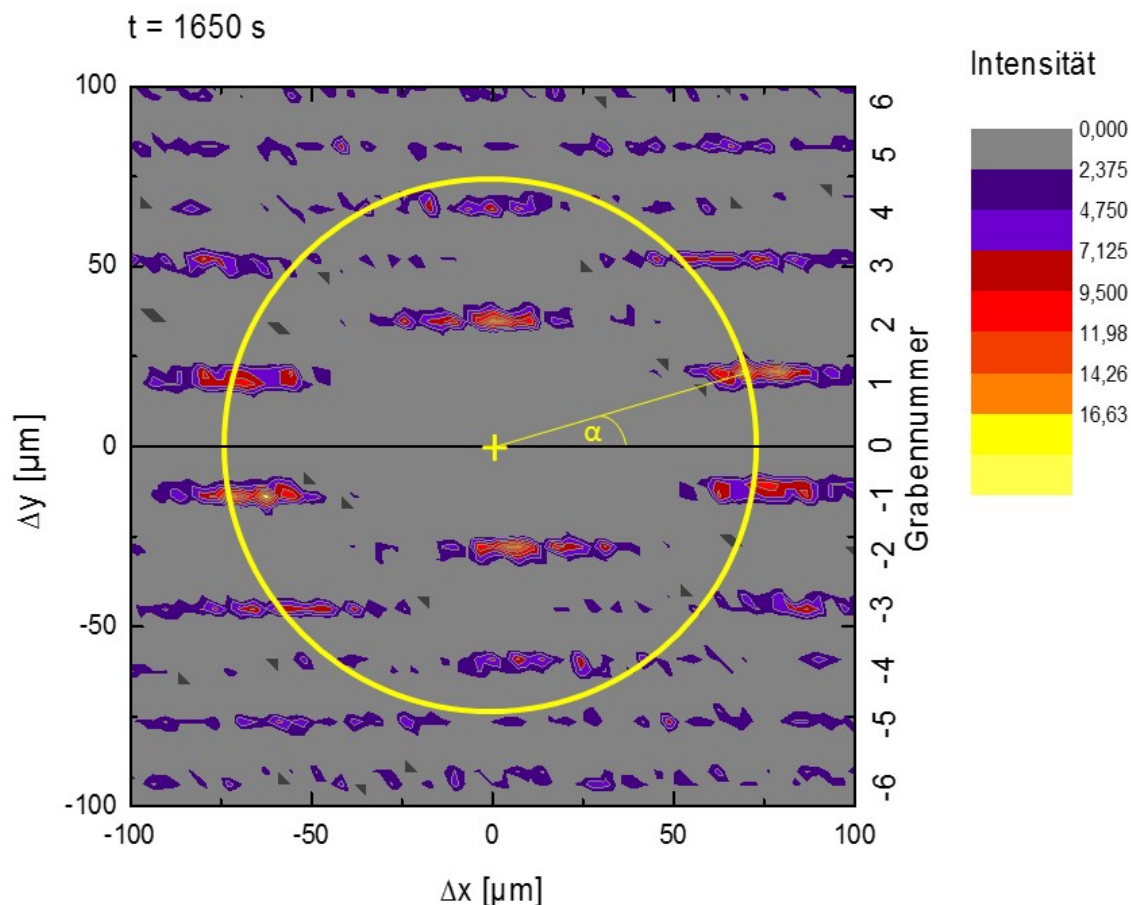


Abbildung 73: Farbkontourplot zur Verteilung der Referenztropfen liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens. Gelb markiert ist der Radius, innerhalb dessen die Winkelkorrelationen der bevorzugten Tropfenpositionen untersucht werden. Die Winkel α zwischen den Tropfen werden von 0° bis 359° zur positiven x-Achse gemessen wie skizziert.

Die Ergebnisse einer Winkelkorrelationsanalyse werden in einem Histogramm aufgetragen. Damit lässt sich analog zu den Tropfenpositionen auch bei einer Untersuchung der Winkelkorrelationen die zeitliche Entwicklung der Experimente nachvollziehen. In Abbildung 74 ist exemplarisch das Histogramm zur Verteilung der Winkel zwischen den auftretenden Tropfen nach 10 Sekunden Experimentdauer zu sehen. Die Binngröße der Daten beträgt jeweils immer 1° . Alle weiteren Histogramme zu den übrigen untersuchten Zeitschritten sowie deren Beschreibung finden sich in Anhang F.

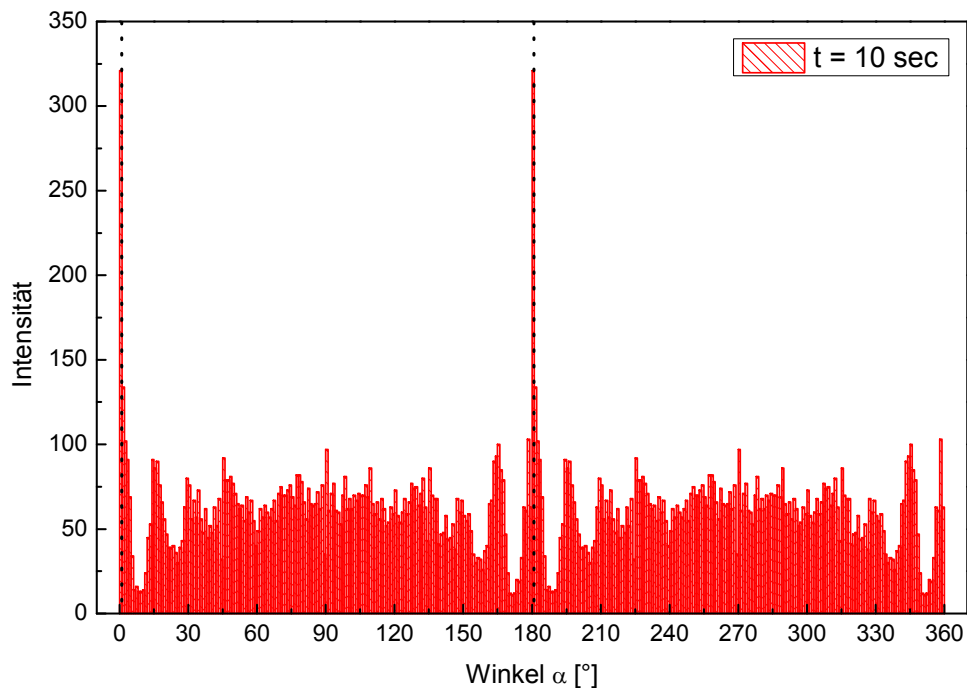


Abbildung 74: Histogramm zu den Winkelkorrelationen zu Beginn des Experiments nach 10 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Positionen der Maxima der Verteilung.

In einer Auftragung Intensität über Winkel zwischen den Tropfen innerhalb des beobachteten Radius wie in Abbildung 74 lassen sich lediglich zwei sehr scharfe Maxima bei 0° und 180° detektieren. Diese Maxima sind in der Abbildung durch gepunktete Linien gekennzeichnet, sie entsprechen Abständen zwischen Tropfen im selben Graben. Rechte Nachbarn zum Referenztropfen werden gemäß der Definition des gemessenen Winkels mit 0° detektiert und linke Nachbarn mit 180° . Alle weiteren Winkel zeigen ein gleichmäßiges Rauschen, somit sind zu diesem Zeitpunkt noch keine weiteren Korrelationen zwischen Tropfen außer denen in Grabenrichtung zu finden.

Die Histogramme zur Untersuchung der Winkelkorrelationen zeigen eine Symmetrie zum Winkel 180° , diese Symmetrie ist zurückzuführen auf die Analyseverfahren und analog zur Punktsymmetrie der Farbkonturplots für die Relativpositionen zu erklären, wie dies beispielsweise anhand Abbildung 68 diskutiert wurde. Ebenso wie die Maxima eine Punktsymmetrie bezüglich des Ursprungs zeigen, tun dies auch die Winkel: In diesem Plot tauchen die Winkel ebenso wie einzelne Relativpositionen von Tropfen zueinander mehrfach auf, dies kann an zwei Tropfen plausibel gemacht werden, die auf einer gedachten, diagonalen Linie von links oben nach rechts unten durch das Bild liegen: Ist der Referenztropfen der linke obere Tropfen, so erzeugt der rechte untere Tropfen gespiegelt am Ursprung dasselbe Signal wie in dem Fall, in dem der Referenztropfen unten

rechts liegt und der andere Tropfen relativ zu ihm oben links liegt. Dieses Signal kann sowohl eine Relativposition wie auch ein entsprechender Winkel mit einem Versatz von 180° sein.

Wird eine Untersuchung der Winkel, unter denen Maxima der Intensität erscheinen, für alle Zeitschritte durchgeführt und gegen die Zeit aufgetragen, so ergibt sich Abbildung 75. Die entsprechenden Histogramme zu allen weiteren untersuchten Zeitschritten analog Abbildung 74 finden sich in Anhang F.

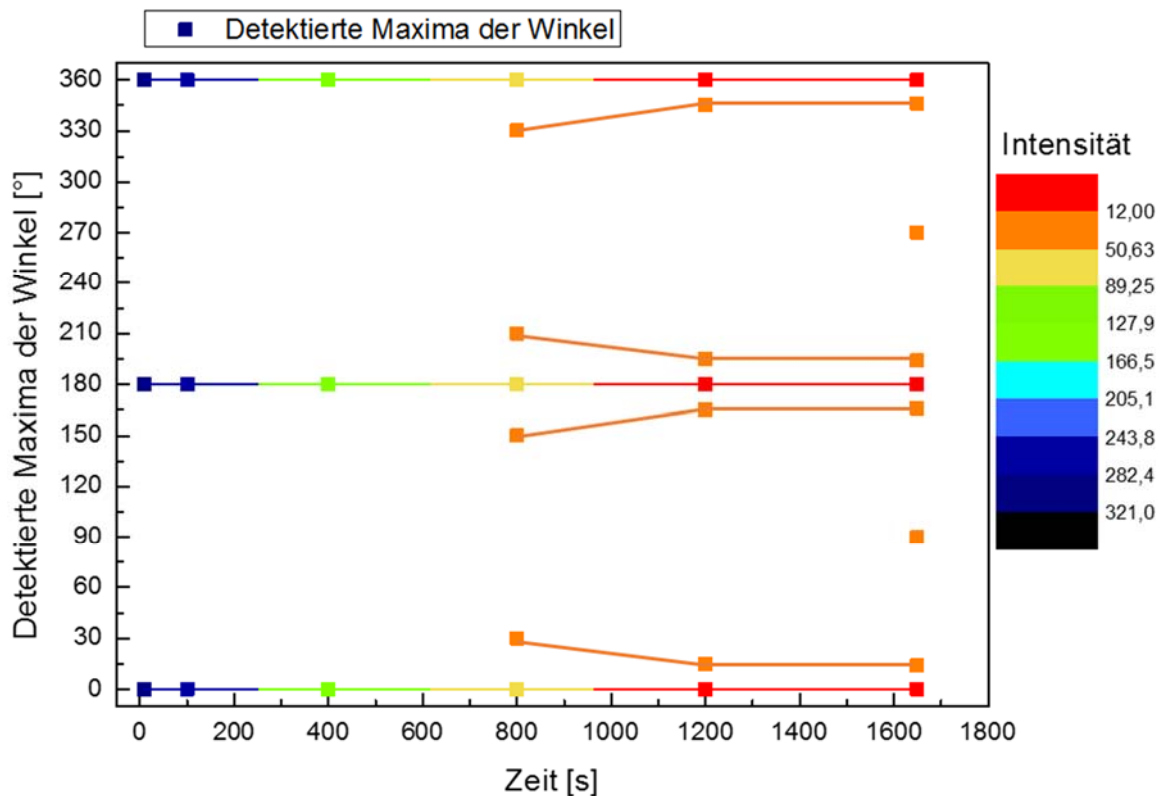


Abbildung 75: Auftrag dektierte Winkelmaxima über die Zeit. Die Intensität wird durch die Farbkodierung gekennzeichnet. Die Daten bei 0° und 360° sind identisch, die Daten bei 0° wurden aus Symmetriegründen noch einmal bei 360° eingetragen. Alle Datenpunkte, die miteinander verbunden sind, gehören zum selben Maximum und beschreiben, wie sich die Lage dieses Maximums zeitlich entwickelt.

In Abbildung 75 sind verschiedene Zweige mit Maxima, unter denen Winkel benachbarter Tropfen detektiert wurden, zu erkennen. Die Zweige bei 0° und 180° entsprechen Maxima im Graben des beobachteten Tropfens, diese Maxima verändern ihre Winkelposition im weiteren Verlauf des Experiments daher auch nicht mehr. Die Daten bei 360° entsprechen denjenigen bei 0° und wurden aus Symmetriegründen noch einmal bei 360° aufgetragen. Ab 800 Sekunden Experimentdauer tritt ein Zweig mit weiteren Maxima, markiert in Orange, auf: Die entsprechenden Maxima befinden sich beim Zeitpunkt ihres Auftretens unter Winkeln von 30° , 150° bzw. 210° und 330° . Im weiteren Verlauf des Experiments „spannt“ sich das Tropfenmuster durch Koaleszenzwellen, im Rahmen derer die Tropfen

wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben zu neuen Tropfengenerationen heran wachsen. Dadurch nimmt die Deformation der Lamellen zwischen den Gräben zu. In der Analyse der Tropfenpositionen äußerten sich die Koaleszenzwellen und das Spannen des Tropfenmusters in einer Zunahme des Abstands zwischen bevorzugten Tropfenpositionen in einem Graben, bei der Winkelkorrelationsanalyse verringern sich im Zuge dieses Vorgangs die Winkel, unter denen die Maxima des entsprechenden Zweigs detektiert werden. Diese Maxima werden am Ende des Experiments schließlich unter Winkeln von 14° , 166° bzw. 194° und 346° detektiert. Am Ende des Experiments treten zudem zwei weitere Maxima bei 90° , respektive 270° auf. Diese charakterisieren die transversale Nahordnung des Systems senkrecht zur Grabenrichtung, vergleiche Abbildung 57.

Als Ordnungsparameter kann neben der Relativposition der Tropfen zueinander also auch die Winkelbeziehung einzelner Tropfen zueinander gewählt werden. Die Ergebnisse sind konsistent mit der Analyse der Tropfenpositionen. Die hier etablierten Charakterisierungsmethoden bieten sehr viel Potential für zukünftige Projekte zur Untersuchung von Benetzungsmorphologien auf elastischen linearen Grabengeometrien: Sobald in entsprechenden Versuchsreihen geeignete Materialien zur Durchführung einer Parameterstudie identifiziert werden können (beispielsweise PDMS Typen mit anderen E-Modulen als Sylgard 184 bei ähnlichen Benetzungseigenschaften), bieten sich zum Vergleich von Experimenten mit verschiedenen Biegesteifigkeiten auf identischer Grabengeometrie die Winkelkorrelationen an. Anhand der Winkel der bevorzugten Tropfenpositionen zueinander lassen sich Verschiebungen im Deformationsmuster einfach ablesen und vergleichen.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden Experimente zur Benetzung viskoelastischer, linearer Mikrostrukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt durchgeführt, um das Benetzungsverhalten von Tropfen bzw. Filamenten mit unterschiedlich großen Kontaktwinkeln zum Substrat zu untersuchen.

Experimente mit sehr kleinen Kontaktwinkeln kleiner als 5° - 10° zwischen Mikrostruktur und benetzender Flüssigkeit haben eine Instabilität zwischen benachbarten Lamellen gezeigt, die sich in einem paarweisen Zusammenziehen dieser Lamellen geäußert hat. Dieses Verhalten konnte in Kondensations- wie auch Verdunstungsexperimenten beobachtet werden. Um die grundlegenden Mechanismen dieser Instabilität verstehen und eine Simulation dieses Systems entwickeln zu können, wurde untersucht, welche Parameter die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Instabilität in Grabenrichtung beeinflussen: Es konnte gezeigt werden, dass für die Geschwindigkeit, mit der sich die Struktur zusammenzieht sowohl die Verdunstungsrate wie auch die Viskosität der verdunstenden Flüssigkeit eine Rolle spielen. Somit beeinflusst nicht nur eine reine Umverteilung der Flüssigkeit im Graben die Ausbreitung der Instabilität, sondern vielmehr auch die Volumenänderung durch den Verdunstungsprozess während des Experiments. Unklar ist weiterhin die exakte Verteilung der Flüssigkeit in dem Volumen, welches von zwei zusammengezogenen Lamellen aufgespannt wird: Es ist noch zu untersuchen, ob dieses Volumen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist oder ob sich beim Zusammenziehen der Strukturen drei symmetrische Kantenfilamente in den Kanten des Volumens ausbilden. Um diese Frage z.B. mit Hilfe der Computertomografie zu klären, müssten verschiedene Probleme gelöst werden: Bei den aktuellen Computertomografen erreichen die Flüssigkeitsmorphologien, die abgebildet werden sollen, den Grenzbereich der möglichen Auflösung. Zudem müsste entweder eine Möglichkeit gefunden werden, die auftretende Instabilität zu stabilisieren („einzufrieren“) oder es müssten Tomografiemethoden mit deutlich schnelleren Abbildungsmethoden zur Anwendung kommen.

Kondensationsexperimente mit großen Kontaktwinkeln über 110° zwischen benetzendem Fluid und Substrat zeigten im Verlaufe der Experimente aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung zwischen elastischer Struktur und Flüssigkeit sowohl ein ausgesprochen homogenes Deformationsmuster der Kanalwände sowie ein ausgeprägtes Benetzungsmuster der Tropfen: Die Wassertropfen zeigten eine Anordnung entlang einer linearen Kette aus isolierten Tropfen in Grabenrichtung, diese Tropfen waren an den durch die Deformation aufgeweiteten Stellen der Struktur lokalisiert. Zunächst wurde eine longitudinale Ordnung benachbarter Tropfen in Grabenrichtung zwischen Struktur und Flüssigkeit gefunden und untersucht. Es wurde festgestellt, dass diese Ordnung sich nicht homogen über die gesamte Experimentdauer aufbaut, sondern dass es in Schüben zu einem Wachstum der Abstände benachbarter Tropfen („Wellenlänge“ der Deformation) kommt. Die Ursache für diese Wachstumsschübe liegt in der Koaleszenzrate

zwischen den Tropfen zu den entsprechenden Zeiten: Das stärkste Wellenlängenwachstum war immer dann zu beobachten, wenn die Koaleszenzrate am höchsten war. Somit ist die Musterbildung in den Gräben durch Kondensation nicht durch eine reine Energieminimierung des Systems zu erklären, sondern die Koaleszenzereignisse spielen die entscheidende Rolle. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass jeweils derjenige Zustand unmittelbar zu Beginn einer neuen Koaleszenzwelle den höchsten Ordnungsgrad aufweist. Zur Untersuchung weiterer Ordnungen in benachbarten Gräben wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem sich die zeitliche Entwicklung der räumlichen Ordnungen zwischen den Tropfen auch über Grabengrenzen hinweg beobachten lässt. Dabei wurde festgestellt, dass noch weitere Ordnungen wie z.B. eine transversale Nahordnung in dem System existieren. Diese kann einen höheren Ordnungsgrad zeigen als die longitudinale Ordnung im Graben des Referenztropfens. Als Werkzeug, welches sich speziell zum Vergleich der Ordnungen einzelner Endzustände von Experimenten auf identischen Geometrien mit unterschiedlichen Benetzungs- oder Elastizitätsparametern eignet, wurden Winkelkorrelationen beschrieben: Diese charakterisieren das System anhand der Winkelpositionen bevorzugter Tropfenpositionen als einfachen Vergleichsparameter. Die Wahl der Charakterisierungsmethode hängt also von der vorliegenden Fragestellung ab: Für Untersuchungen der longitudinalen Ordnung und Vergleiche zwischen verschiedenen Experimenten ausschließlich in dieser Richtung ist die Tropfenpositionsanalyse zu bevorzugen. Aus dieser Analyse kann die typische Wellenlänge zwischen den Tropfen auf einfache Weise extrahiert werden. Liegt der Fokus dagegen auf einem Vergleich der Strukturbildung in Systemen unterschiedlicher Benetzbarkeit oder Elastizität, also einer weitergehenden Charakterisierung des Deformationsmusters, bietet sich die Winkelkorrelationsanalyse an.

Im Zuge einer weiteren Fortführung dieser Experimente wurde aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse über das System bereits mit einer weiteren Optimierung des Versuchsaufbaus begonnen. Dazu wurde eine digitale Spiegelreflexkamera angeschafft. Diese bietet sowohl eine höhere Auflösung als die bisher verwendete Pixelfly Kamera wie auch durch einen größeren Sensor ein mehr als doppelt so großes Sichtfeld auf die Probe. Es können somit mehr Tropfen auf einer Probe erfasst werden, somit wird die Statistik der Experimente noch einmal deutlich verbessert. Nachdem verschiedene Werkzeuge zur Charakterisierung der Ordnungsstrukturen etabliert wurden, müssen nun in umfangreichen Studien Experimente bzw. Substrate auf ihre Eignung zur Durchführung einer Parameterstudie untersucht werden. Im Rahmen dieser Parameterstudie sollte der Einfluss von Kontaktwinkel, Grabengeometrie (Aspektverhältnis) und Elastizität der Grabenwände untersucht werden. Die Komplexität besteht darin, einzelne Parameter unabhängig voneinander einstellen zu können, um die gefundenen Effekte eindeutigen Ursachen zuordnen zu können. Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Steifigkeit der Kanalwände die Ausdehnung der Ordnung auf benachbarte Gräben immer weiter abnimmt. Derzeit wird von Brinkmann et al. parallel zu den Experimenten an der Erstellung numerischer Simulationen zur Grabendeformationen gearbeitet.

Anhang

A Anleitung zur Herstellung einer Silizium-Gussform im Reinraum

Die nachfolgende Anleitung ist [82] entnommen.

1. Reinigung der Siliziumscheibe

- Abspülen mit Isopropanol/Ethanol
- Abblasen mit N₂- Gas
- 2 min bei 200°C erhitzen

2. Beschichten mit OmniCoat

- Siliziumscheibe etwa zu 75% mit OmniCoat bedecken
- Aufschleudern der OmniCoat-Schicht in zwei aufeinander folgenden Schritten (*10 s bei 500 U/min zum Verteilen des Haftungsvermittlers und 30 s bei 3000 U/min um eine geringe Filmdicke zu erreichen*)
- 1 min bei 200°C aushärten

3. Strukturieren des Siliziumsubstrats für 4 µm hohe Strukturen

- Siliziumscheibe etwa zu 75% mit SU-8 2005 bedecken
- Aufschleudern des Fotolacks in zwei aufeinander folgenden Schritten (*10 s bei 500 U/min zum Verteilen des Fotolacks auf der Siliziumscheibe und 30 s bei 7000 U/min zum Erreichen der gewünschten Filmdicke*)
- 1 min bei 60°C und 2:30 min bei 95°C ausbacken
- Fotomaske durch Vakuumsaugung auf dem Wafer fixieren und 2 x 15 s belichten mit einer Pause von etwa 30 s
- 1 min bei 60°C, 2 min bei 95°C und anschließend noch einmal 1 min bei 60°C ausbacken
- 2 min auf einem Kreisschüttler in Entwicklerlösung eintauchen und anschließend mit Aceton und Isopropanol abspülen und mit Stickstoffgas trocknen

B Matlab Skript: Auswertung von Tropfenpositionen und Winkelkorrelationen

Das nachfolgende Matlab Skript wurde im Jahr 2015 in enger Zusammenarbeit mit Marc Schaber (Universität des Saarlandes, AG Seemann) erstellt.

```
function [result, binmatrix, binmatrix2] = carsten(filename, R)

d = '.txt';
ausgabe = strcat(filename, d);

B = dlmread(ausgabe)

%C = B(:, 1);

%G = B(:, 2);

s = size(B)

binsize = 5;

count = 0;

C = zeros(2.5*R/binsize, 2.5*R/binsize);

for(i = 1 : s(1))

    for(ii = 1 : s(1))

        if i ~= ii

            dist = sqrt((B(i, 1)-B(ii, 1))^2 + (B(i, 2)-B(ii, 2))^2);

            if(dist < R)

                count = count+1;
                deltax = B(i, 1) - B(ii, 1);
                deltay = B(ii, 2) - B(i, 2);

                H(count, 1) = deltax;
                H(count, 2) = deltay;
                H(count, 3) = sqrt(deltax*deltax + deltay*deltay);

                if(deltax > 0 && deltay > 0)
```

```
H(count, 4) = acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax > 0 && del tay < 0)
H(count, 4) = 360-acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax < 0 && del tay > 0)
H(count, 4) = 180-acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax < 0 && del tay < 0)
H(count, 4) = 180+acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax == 0 && del tay < 0)
H(count, 4) = 180+acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax == 0 && del tay > 0)
H(count, 4) = acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax < 0 && del tay == 0)
H(count, 4) = 180+acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

if(del tax > 0 && del tay == 0)
H(count, 4) = acos(abs(del tax)/H(count, 3))/(2*pi)*360;
end

bi nx = round((R + del tax)/bi nsi ze+1);
bi ny = round((R + del tay)/bi nsi ze+1);

C(bi nx, bi ny) = C(bi nx, bi ny)+1;

end

end

end

end

size(C)

for(i = 1 : size(C))
```



```
for(j = 1 : size(C))  
  
    gr = (i-1)*size(C)+j;  
    zeile = i + gr;  
  
    F(zeile, 1) = i;  
    F(zeile, 2) = j;  
    F(zeile, 3) = C(i, j);  
  
end  
  
end  
  
bi nmatrix=F;  
result = H;  
bi nmatrix2 = C;
```

Published with MATLAB® R2013a

C Matlabskript zur Integration der Intensitäten

Das nachfolgende Matlab Skript wurde im Jahr 2015 in enger Zusammenarbeit mit Marc Schaber (Universität des Saarlandes, AG Seemann) erstellt.

```
function B = carstenint(hist, gr)

Pos = [24, 28, 33, 37, 42, 47, 51, 56, 60, 65, 69, 74, 79];
Limit = size(Pos);

A = hist;

for(i = 1 : gr)

    for(ii = 1 : Limit(2))

        k = Pos(ii)

        B(i, ii) = A(i, k-1)+A(i, k)+A(i, k+1);

    end

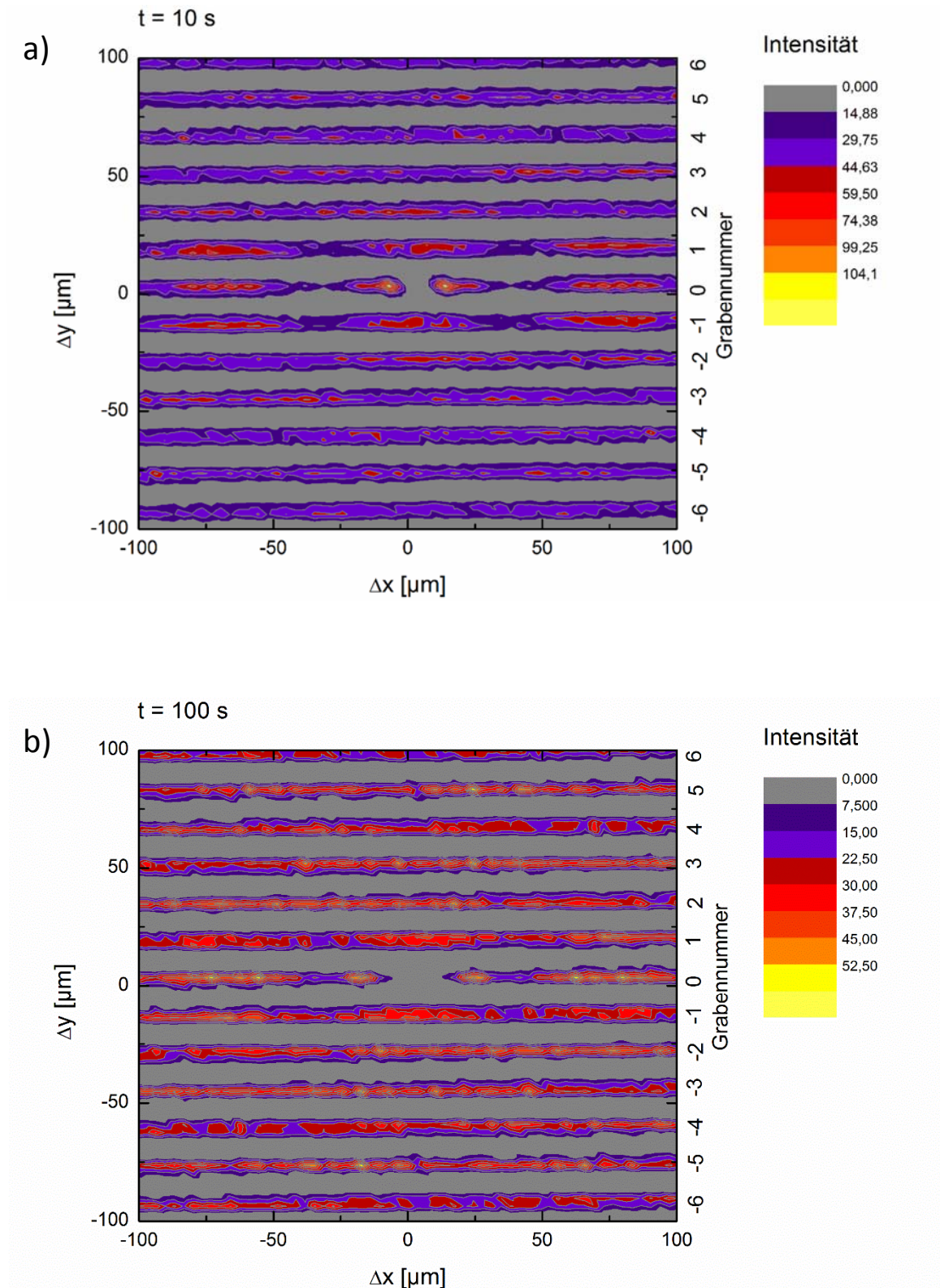
end

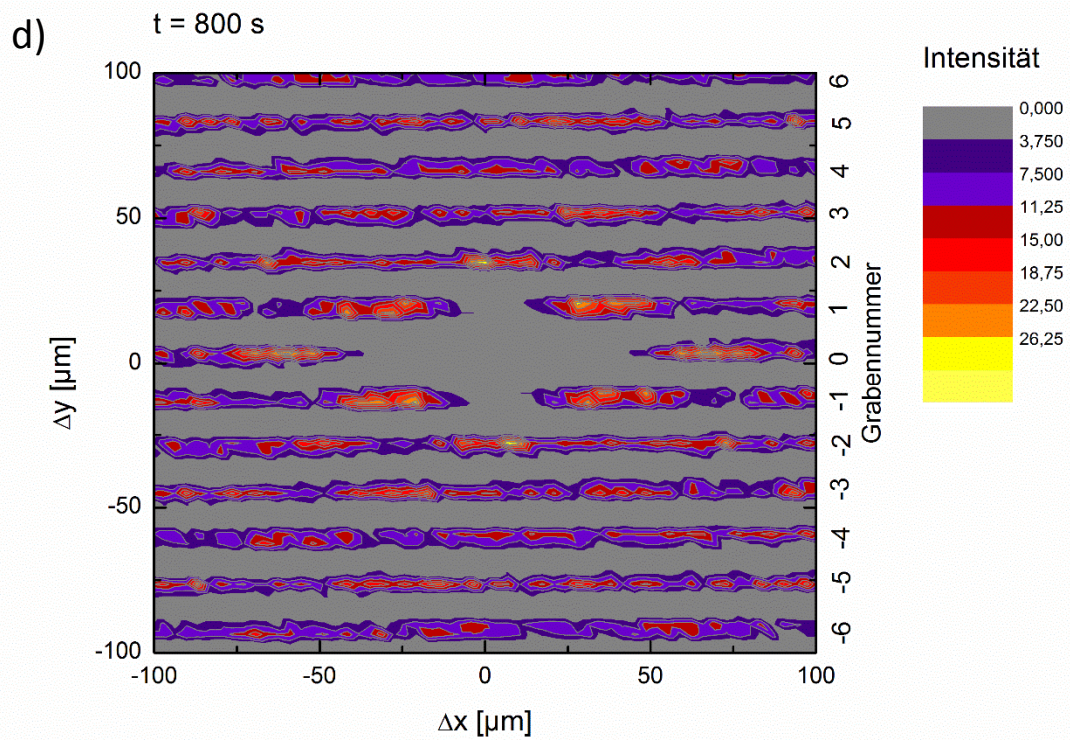
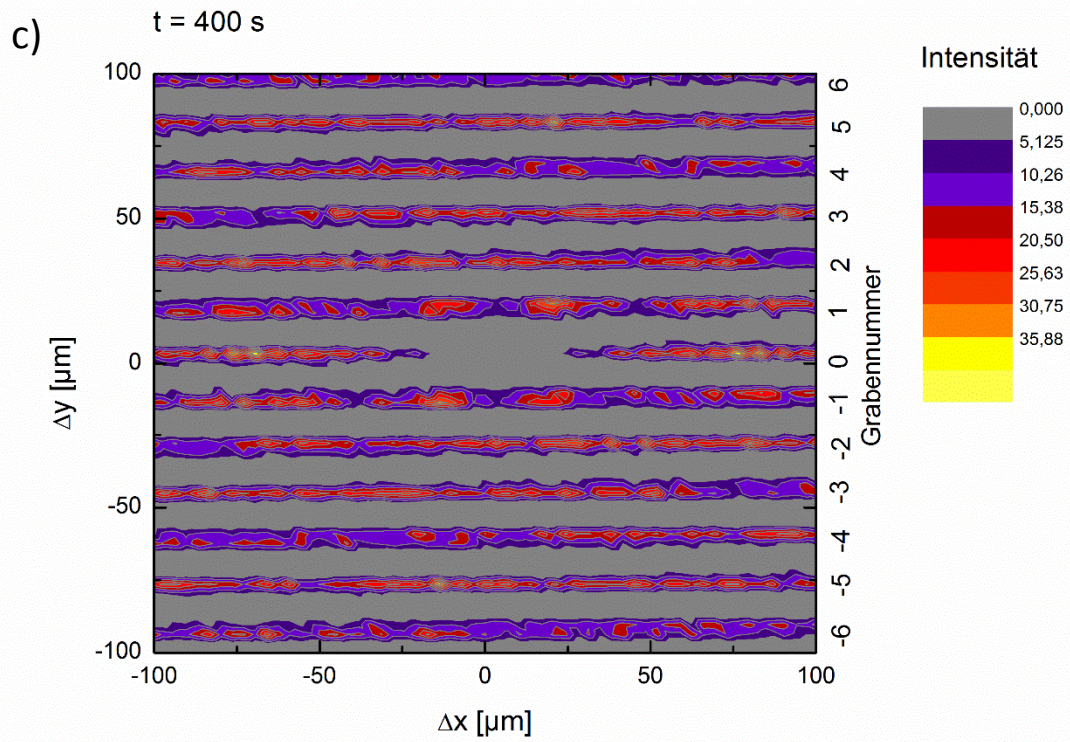
end
```

Published with MATLAB® R2013a

D Farbkontourplots

Nachfolgend finden sich alle Farbkontourplots aus Abbildung 70 a)-f) noch einmal in voller Größe.





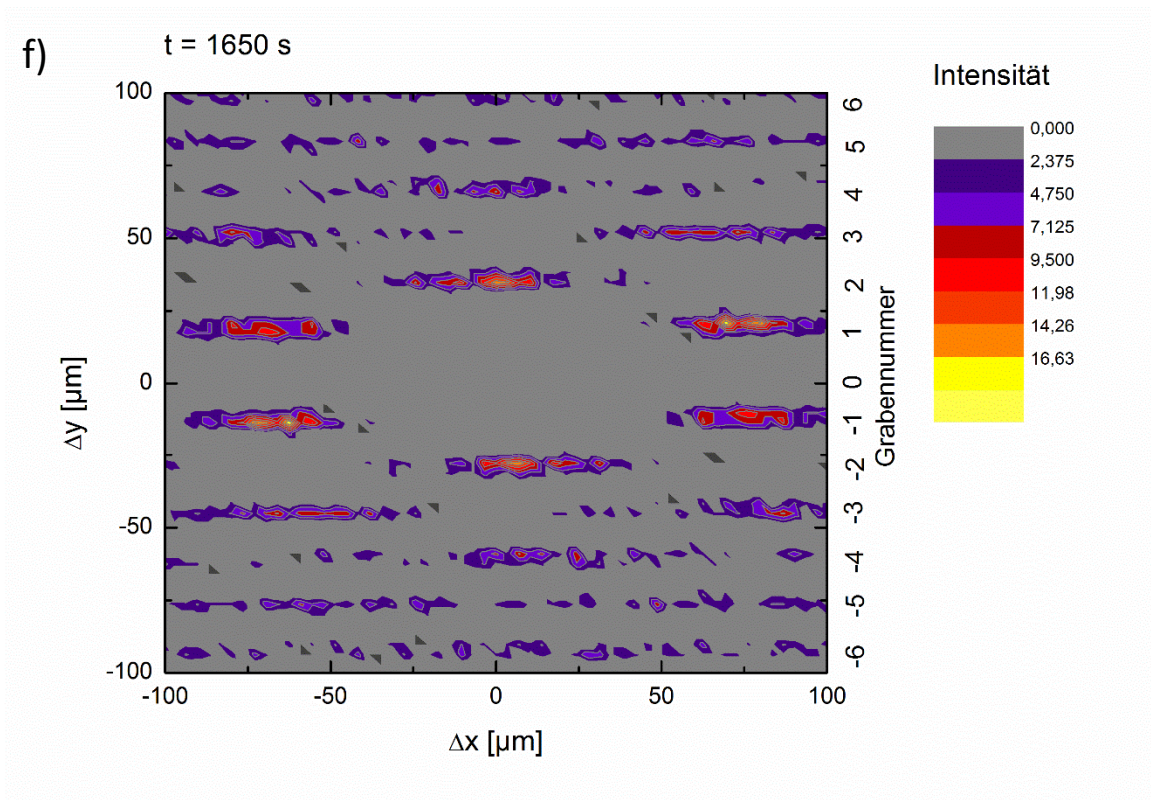
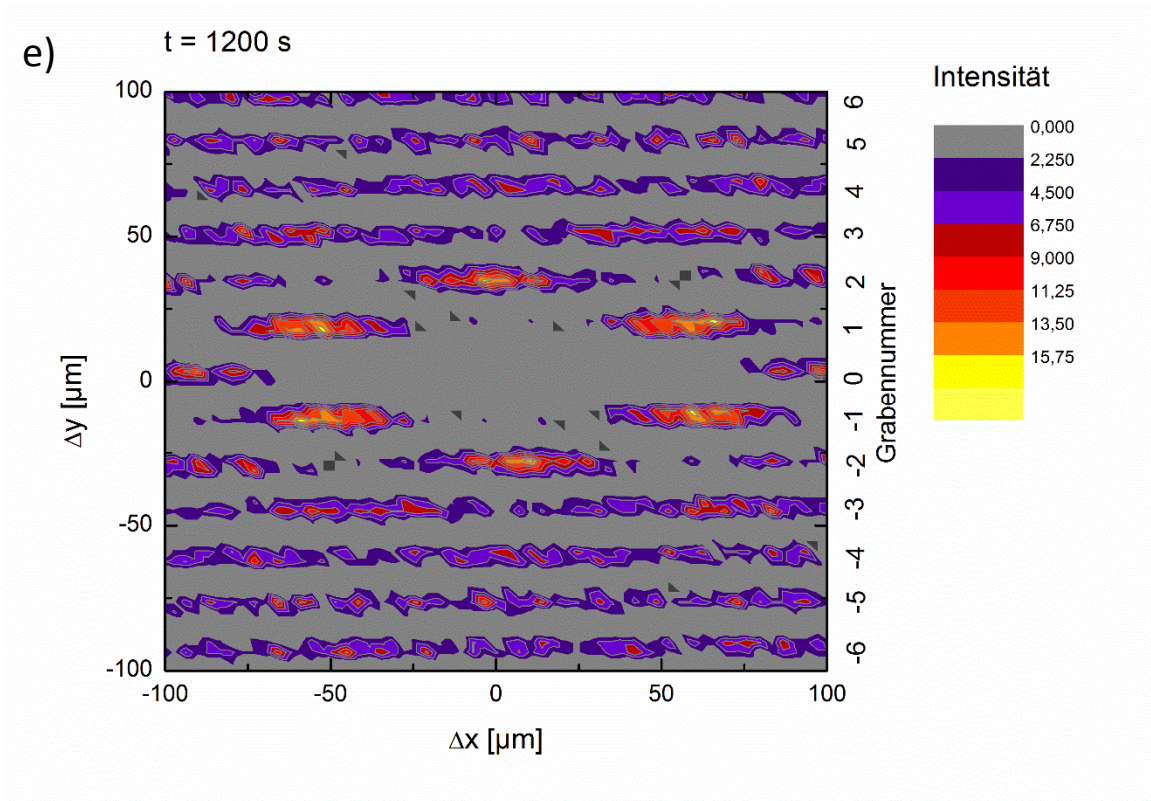
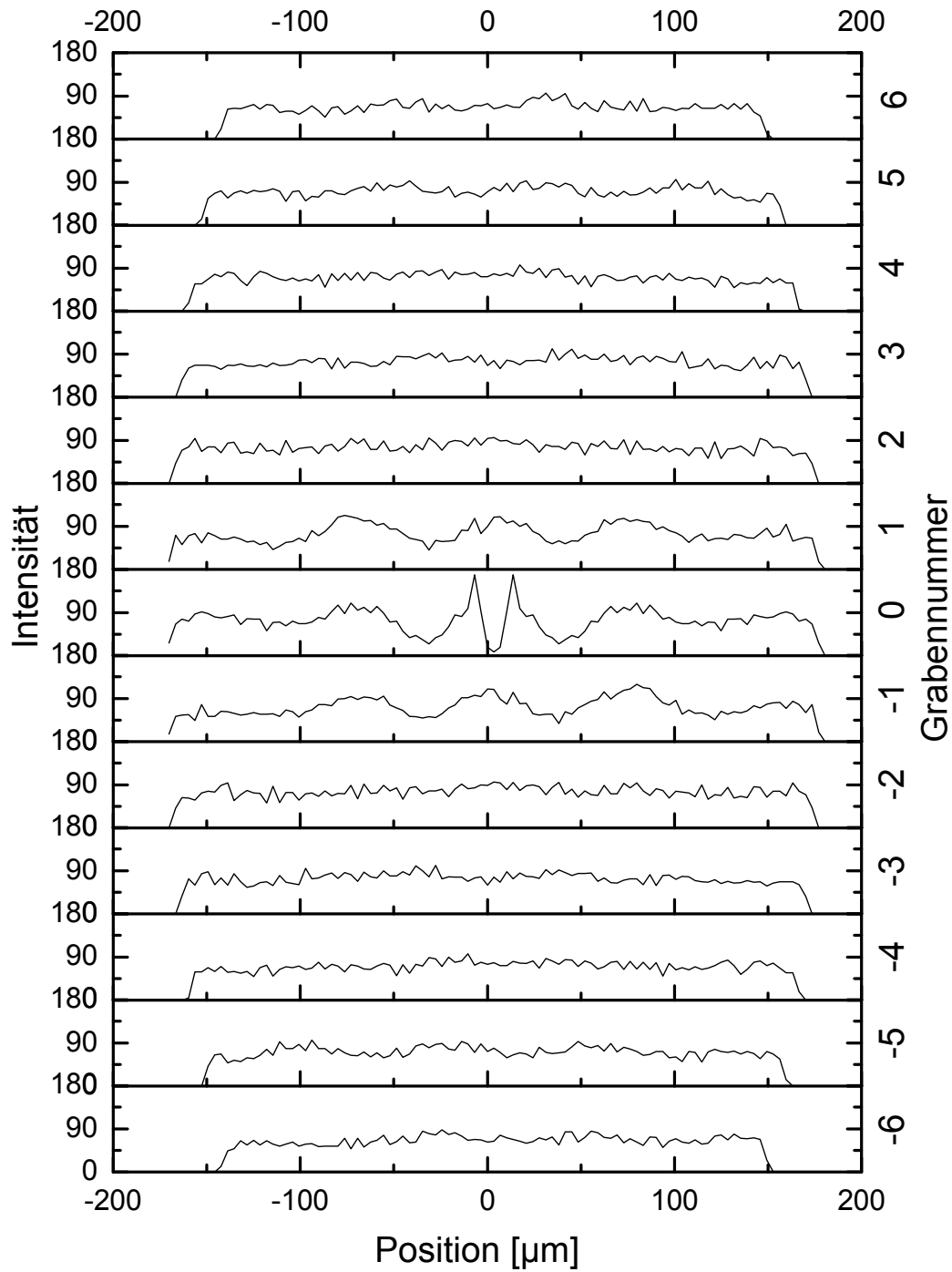


Abbildung 76 a)-f) Zeitserie aus Farbkontourplots zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer in voller Auflösung. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens.

E Stapeldiagramme

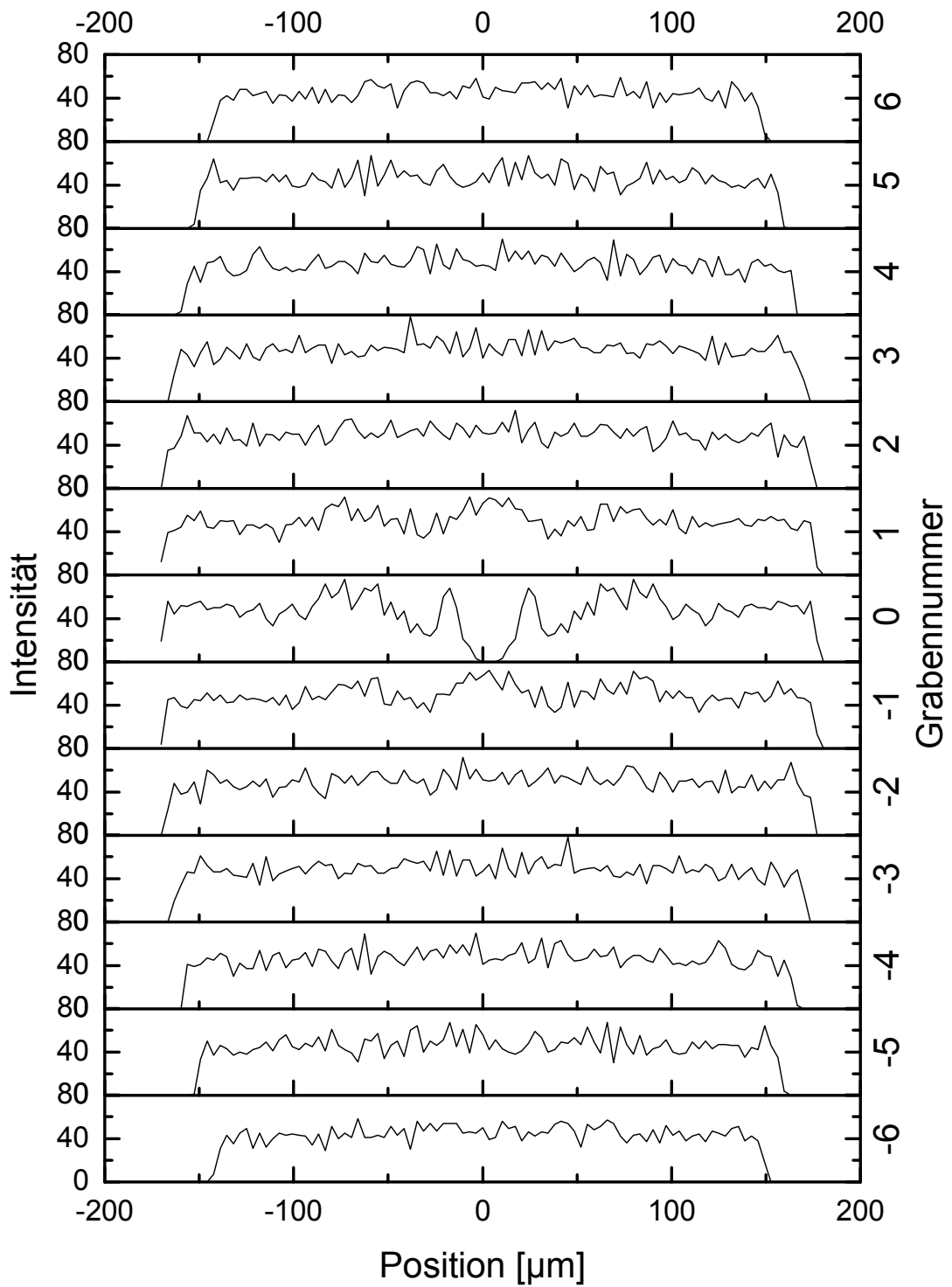
Nachfolgend finden sich alle Stapeldiagramme aus Abbildung 71 a)-f) noch einmal in voller Größe.

a)

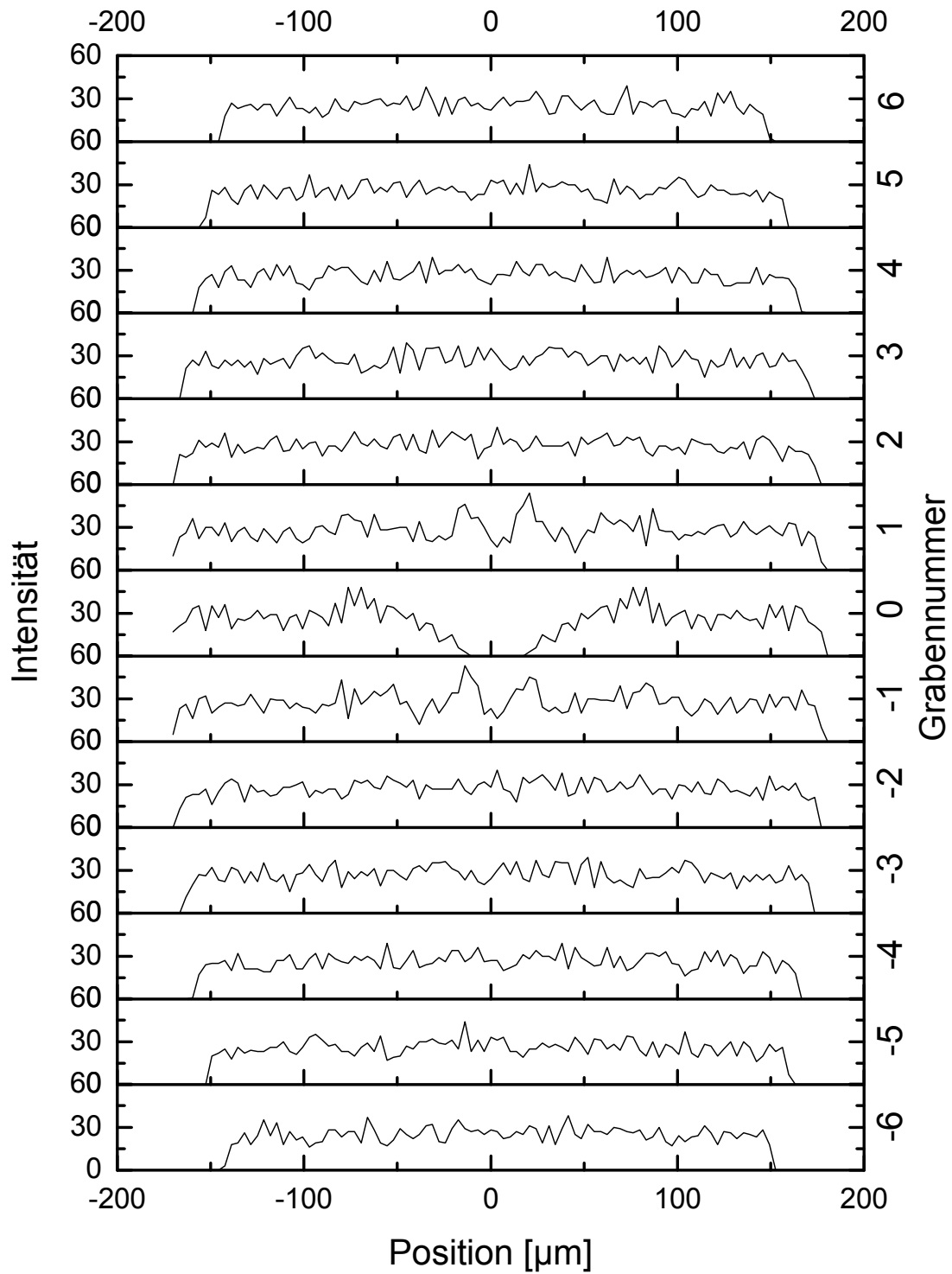


t = 10 sec

b)

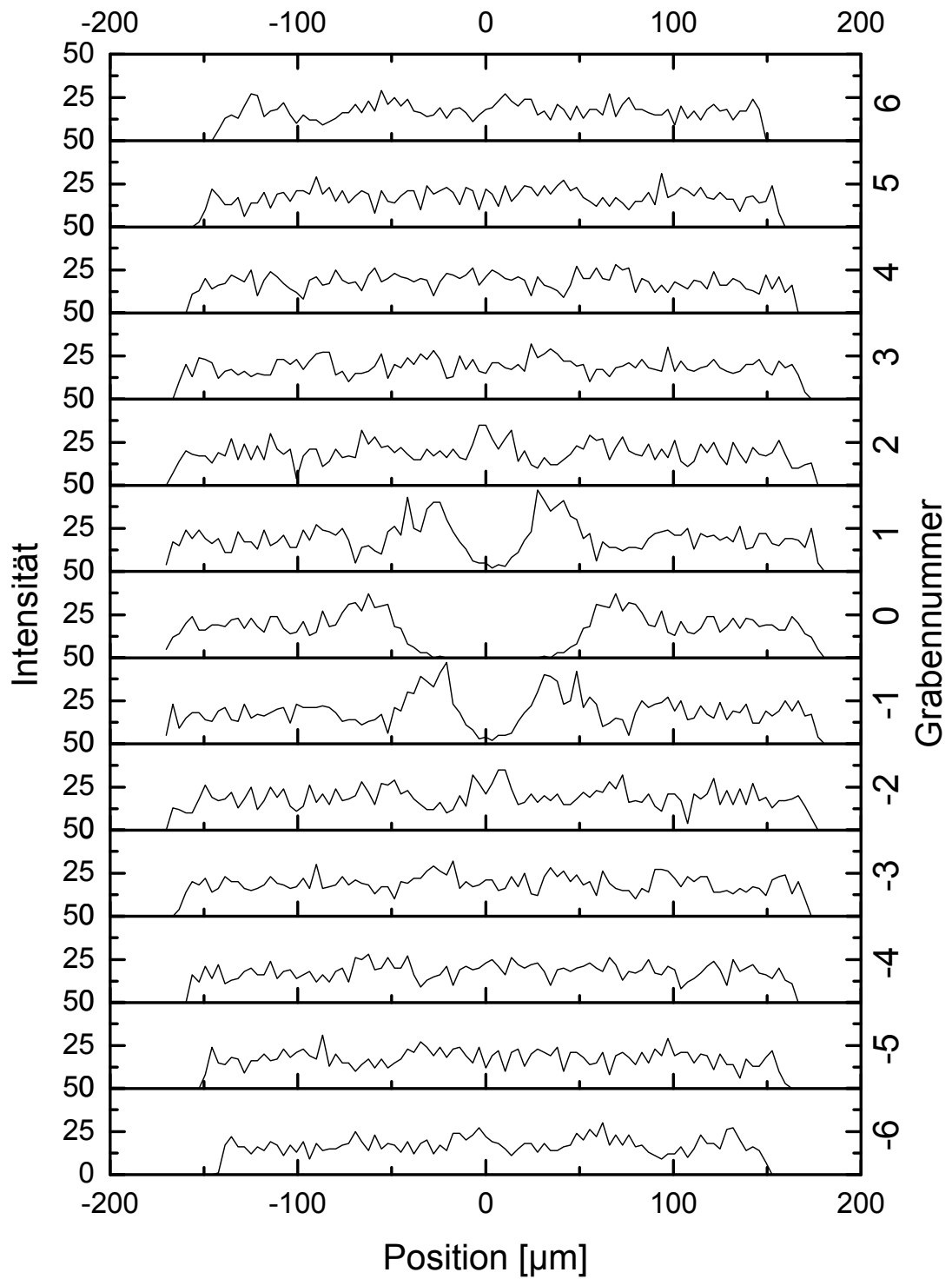
 $t = 100 \text{ sec}$

c)

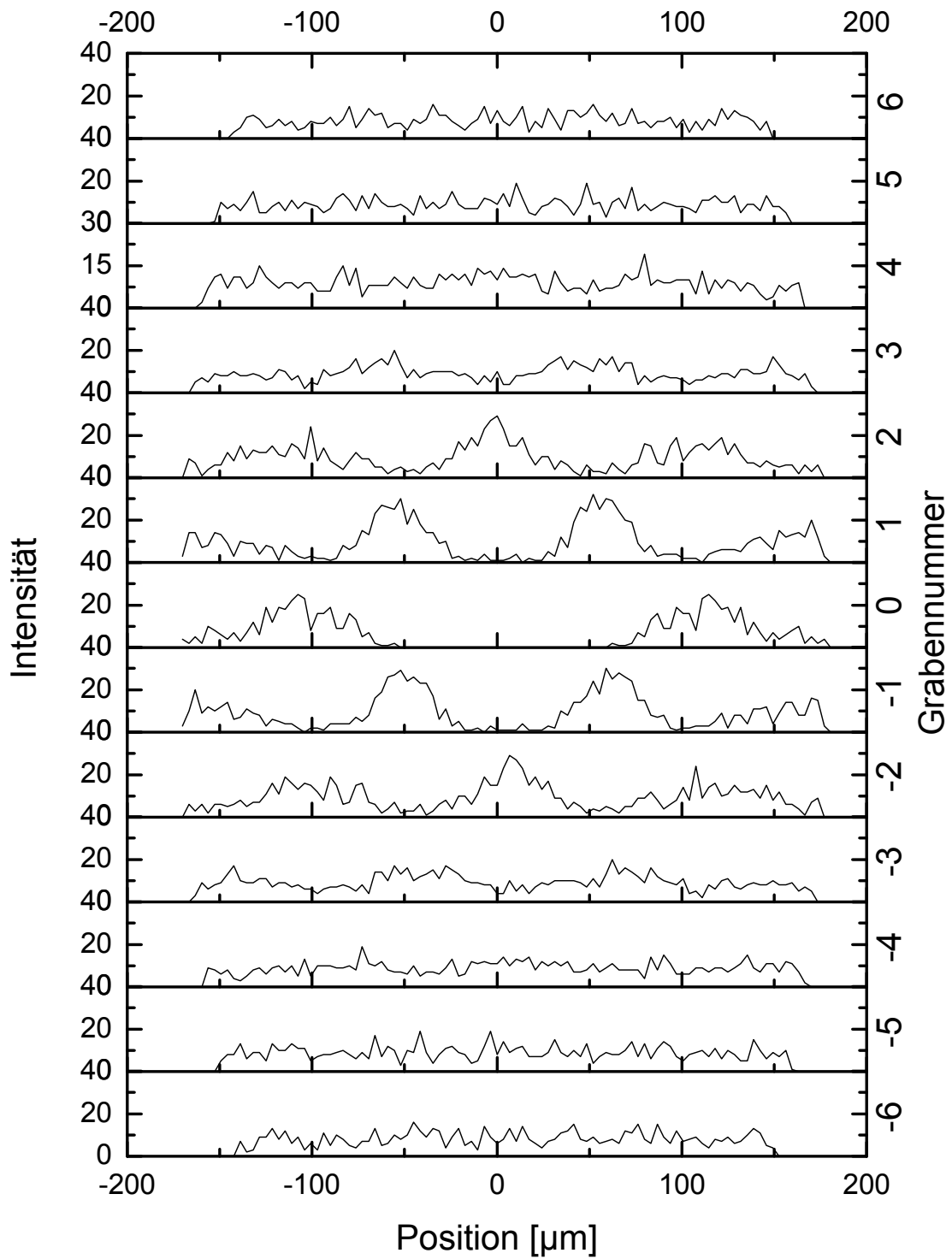


t = 400 sec

d)

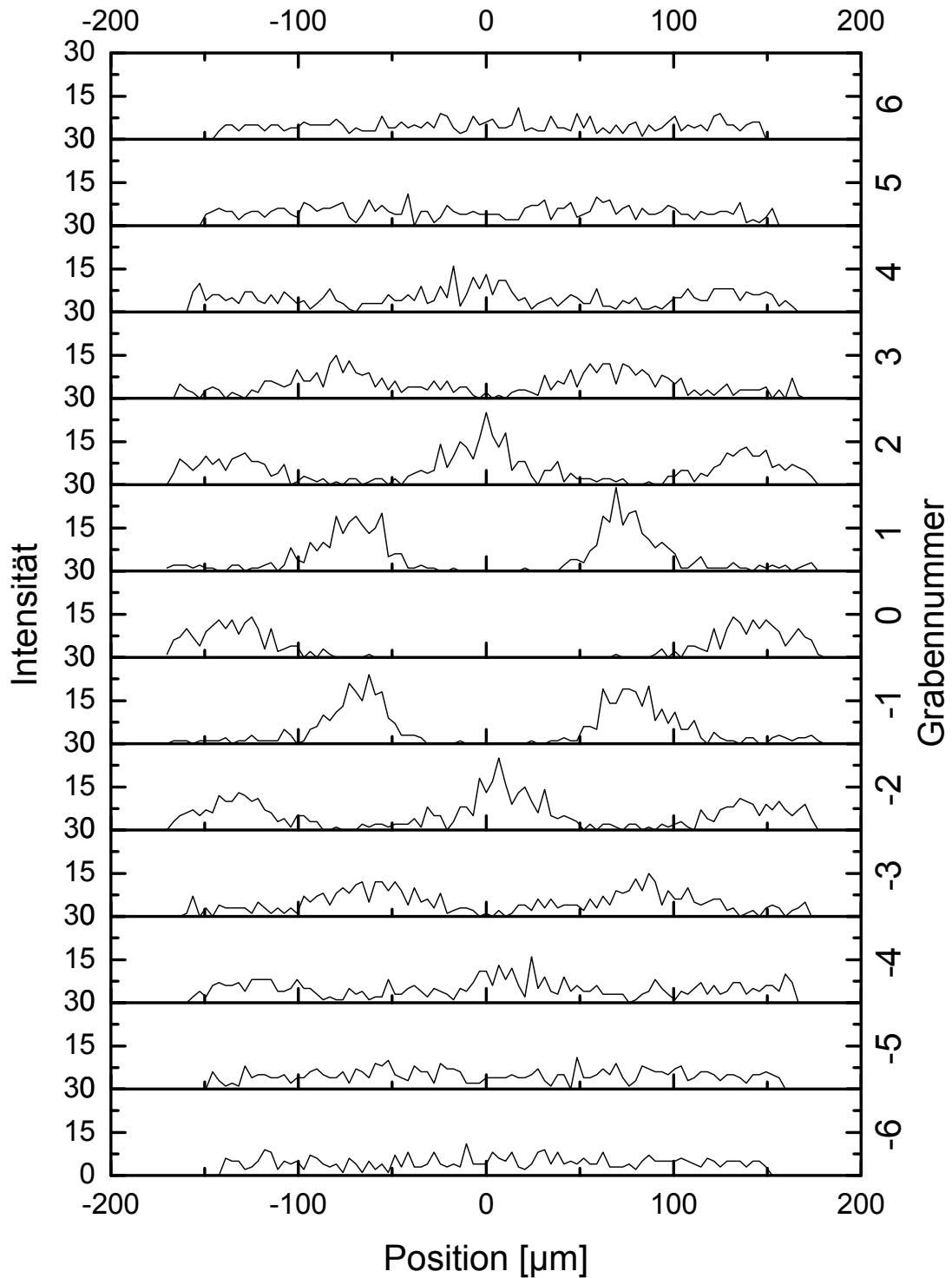
 $t = 800 \text{ sec}$

e)



t = 1200 sec

f)



$t = 1650 \text{ sec}$

Abbildung 77 a)-f): Zeitserie aus Stapeldiagrammen Intensität über x -Position zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = 0$ Mikrometern. Die Intensität ist ein Maß für die Anzahl der an der jeweiligen x -Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens.

F Histogramme zu den Winkelkorrelationen

In diesem Teil des Anhangs werden die Histogramme der Winkelverteilung zu den Zeitschritten 100 Sekunden, 400 Sekunden, 800 Sekunden, 1200 Sekunden und 1650 Sekunden als Grundlage zum Graph in Abbildung 75 beschrieben. Abbildung 78 und Abbildung 79 zeigen die Zeitschritte nach 100 bzw. 400 Sekunden Experimentdauer, aufgetragen ist jeweils Intensität eines Maximums über den Winkel, unter dem es auftritt.

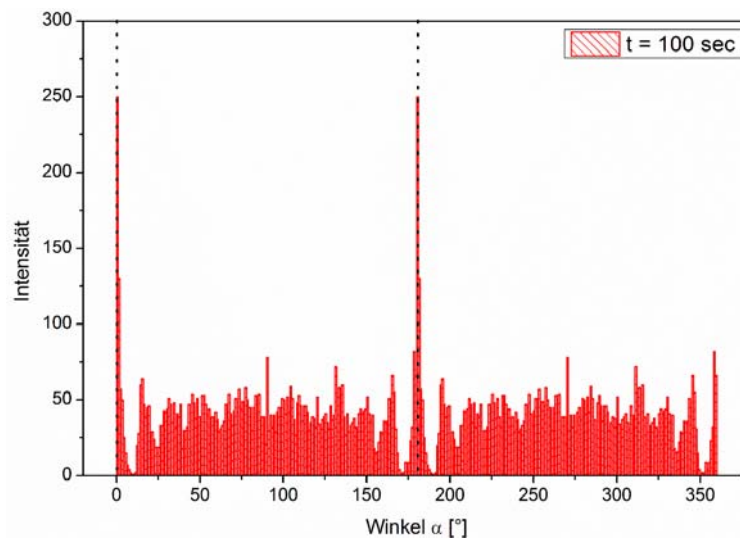


Abbildung 78: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 400 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.

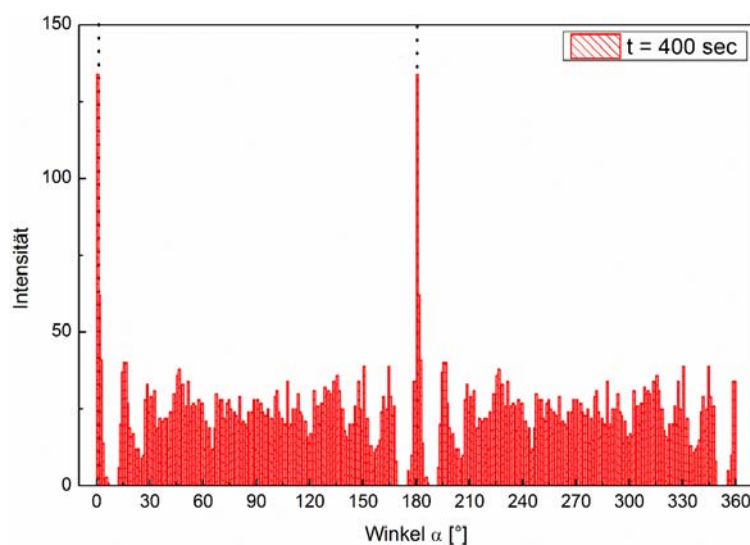


Abbildung 79: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 400 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.

Beide Diagramme zeigen lediglich Maxima bei 0° und 180° , dies entspricht jeweils Tropfenpositionen im Graben des Referenztropfens, also einer rein longitudinalen Ordnung. Grabenüberschreitend ist bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Ordnung in dem System zu detektieren. Detektierte Tropfenpositionen unter anderen Winkeln, also eine erste Ordnung in Nachbargräben, finden sich erstmals im Zeitschritt nach 800 Sekunden Experimentdauer, zu sehen in Abbildung 80.

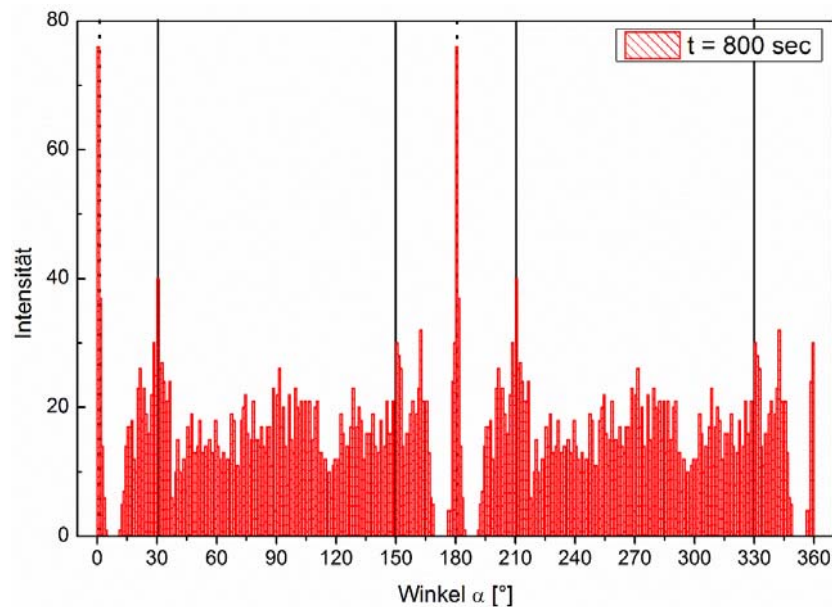


Abbildung 80: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 800 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.

In Abbildung 80 sind vier deutliche Maxima zu erkennen: Bei 0° , 30° , 180° und 210° . Zudem ist im Bereich von 150° respektive 330° eine beginnende Ausbildung zweier weiterer Maxima zu erkennen. Die Maxima bei 0° und 180° (gekennzeichnet durch die gepunkteten Linien) entsprechen wie zuvor Abständen zwischen zwei Tropfen im selben Graben, die weiteren Maxima (gekennzeichnet durch die durchgezogenen Linien) charakterisieren bevorzugte Winkel zu Tropfen in Nachbargräben. Diese entsprechen in der Positionsanalyse der Tropfen den Maxima im ± 1 . Graben, vergleiche Abbildung 70 d), respektive Abbildung 71 d). Somit zeigt die Winkelkorrelationsanalyse ein konsistentes Bild im Vergleich mit der Analyse der Tropfenpositionen aus dem vorangegangenen Kapitel.

In der nachfolgenden Abbildung ist das Histogramm zur Winkelkorrelation nach 1200 Sekunden Experimentdauer zu sehen.

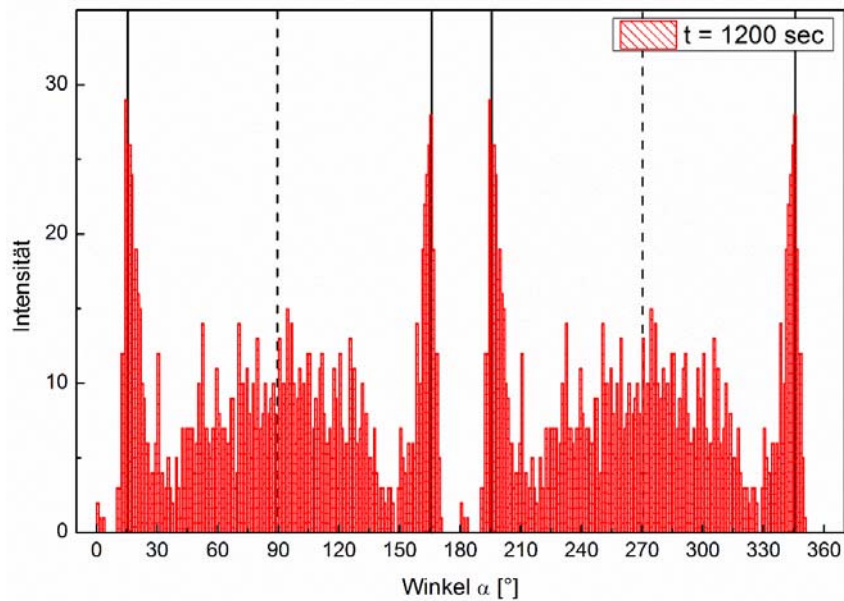


Abbildung 81: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 1650 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.

Abbildung 81 zeigt für 1200 Sekunden Experimentdauer scharfe Maxima in der Winkelverteilung bei 15° , 165° , 195° und 345° . Alle Maxima wurden im Vergleich zum vorangegangenen Zeitschritt deutlich schärfer. Die hier gefundenen Maxima entsprechen in Abbildung 70 e), respektive Abbildung 71 e), den bevorzugten Tropfenpositionen im ± 1 . Graben. Im Vergleich zum Zeitschritt 800 Sekunden haben sich die Winkel also jeweils um 15° von 30° auf 15° , 150° zu 165° etc. verschoben. Die Ursache dafür liegt im Anwachsen der Wellenlänge zwischen den beiden Zeiten, dadurch nimmt der Abstand zwischen den bevorzugten Tropfenpositionen zu und der Winkel zum Referenztropfen folglich ab. Bei 0° und 180° ist in Abbildung 81 kein Maximum mehr zu erkennen, dies liegt daran, dass die Wellenlänge zwischen den Tropfen im 0. Graben bereits so weit angewachsen ist, dass die entsprechenden Nachbarn den Untersuchungsradius von $70 \mu\text{m}$ bereits verlassen haben. Bei 90° und 270° ist ein langsames Aufbauen eines noch sehr breiten Maximums zu erkennen: Sofern man hier bereits von einem Maximum reden möchte, beträgt die Breite dieses Maximums ca. 100° . Dieses Maximum entspricht den Nachbartropfen des Referenztropfens senkrecht zur Grabenrichtung im ± 2 . Graben, siehe ebenfalls Abbildung 70 e) bzw. Abbildung 71 e).

Die Winkelkorrelationen für den „Endzustand“ des Experiments nach 1650 Sekunden Experimentdauer sind nachfolgend im Histogramm Intensität über Winkel in Abbildung 82 dargestellt.

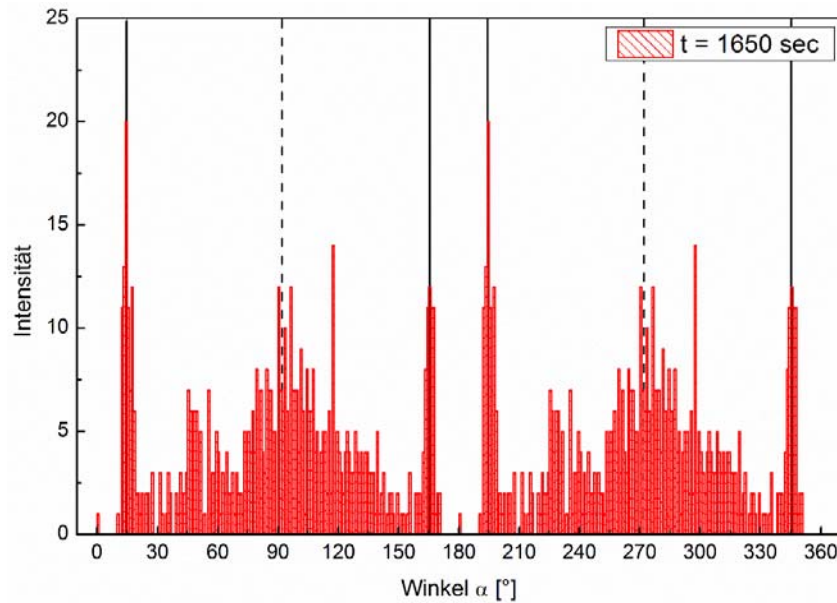


Abbildung 82: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 1650 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.

In Abbildung 82 sind sehr scharfe Maxima bei 14° , 166° , 194° und 346° zu erkennen, jeweils gekennzeichnet durch eine schwarze durchgehende Linie. Diese Maxima sind noch etwas schärfer als diejenigen nach 1200 Sekunden, zudem sind sie zu minimal kleineren Winkeln hin verschoben. Dies liegt wiederum am weiteren Anwachsen der Wellenlänge im Vergleich zum vorigen Zeitschritt. Die Maxima bei 14° , 166° , 194° und 346° zeigen die bevorzugten relativen Winkel der Tropfen im ± 1 . benachbarten Graben relativ zum Referenztropfen. 14° entspricht dabei dem Winkel, der exemplarisch in Abbildung 73 eingezeichnet wurde, alle weiteren Winkel folgen bei Umlauf aller Maxima im ± 1 . Graben im Gegenuhrzeigersinn. Weitere Maxima in der Winkelverteilung sind bei leicht über 90° und leicht über 270° zu erkennen, sie sind in Abbildung 82 durch gestrichelte schwarze Linien gekennzeichnet. Diese Linien entsprechen benachbarten Tropfen auf einer Linie senkrecht zur Grabenrichtung im ± 2 . und ± 4 . Graben. Auch diese Maxima sind nach 1650 Sekunden Experimentdauer deutlich schärfer als diejenigen nach 1200 Sekunden, sie haben nun ungefähr eine Breite von 75° und sind damit jedoch immer noch deutlich breiter und ausgeschmierter als diejenigen bei 14° , 166° , 194° und 346° . Dies liegt an der breiteren Verteilung der Tropfen senkrecht zur Grabenrichtung, diese liegen im ± 2 . und ± 4 . Graben nicht exakt bei 90° und 270° aufgereiht, sondern es gibt Abweichungen, beispielsweise lassen sich auch viele Tropfen unter 80° oder 100° finden, siehe dazu auch Abbildung 57. Dies ist auch im Farbkontourplot der Relativpositionen in Abbildung 73 zu erkennen: Die Maxima im ± 2 . Graben haben mindestens eine Ausdehnung von fast $100 \mu\text{m}$, diejenigen im ± 4 . Graben immer noch eine von circa $50 \mu\text{m}$. Diese Ausdehnung der Maxima der bevorzugten Tropfenposition senkrecht zur Grabenrichtung führt natürlich auch zu einer entsprechenden Ausschmierung der bevorzugten Winkel der Tropfen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zur Oberflächenspannung: Vergleich eines Moleküls im Flüssigkeitsvolumen mit einem Molekül an der Oberfläche der Flüssigkeit, die jeweiligen Bindungen werden durch Pfeile symbolisiert [1].	12
Abbildung 2: Kontaktwinkel nach Young. Dabei beschreibt θ den Kontaktwinkel, σ_{LV} bezeichnet die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und Gasphase, σ_{SV} die Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase und σ_{SL} die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase.	13
Abbildung 3 a)-c): Benetzungszustände im Abhängigkeit vom Kontaktwinkel θ zwischen Substrat und Flüssigkeit: a) Bei einem Kontaktwinkel von 0° tritt der Fall vollständiger Benetzung auf. b) Bei einem Kontaktwinkel zwischen 0° und 180° liegt teilweise bzw. partielle Benetzung vor. c) Bei einem Kontaktwinkel von 180° liegt der Fall vollständiger Entnetzung vor.	14
Abbildung 4: a) Skizze einer Flüssigkeitsfront, die sich über eine topographische Kante auf einem ansonsten perfekt glatten und chemisch homogenen Material bewegt. Bei einer Bewegung von links nach rechts über das Substrat kann sie sich so lange frei bewegen, bis sie die Kante erreicht hat. An der Kante kann sich der Kontaktwinkel innerhalb des rot schraffierten Bereichs frei einstellen. Die Dreiphasenkontaktlinie wird an dieser Stelle so lange gepinnt, bis die Flüssigkeitsfront auf der rechten Seite der Kante wieder denselben Kontaktwinkel θ mit dem Substrat bildet wie vor der Kante auf der linken Seite [4]. b) Bewegt sich die Dreiphasenkontaktlinie von links nach rechts über den Übergang zwischen zwei chemisch verschiedenen, topografisch aber homogenen Materialien mit Kontaktwinkeln θ_1 und θ_2 hinweg, so bleibt sie auch in diesem Fall am Übergang gepinnt, solange die Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche in dem rot schraffierten Bereich zwischen θ_1 und θ_2 liegt. Sie bewegt sich erst dann wieder weiter, wenn der Kontaktwinkel im Bereich 2 den Wert θ_2 erreicht hat [5].	16
Abbildung 5: Skizze zur Herleitung der Wenzelgleichung aus der Oberflächenenergie: Infinitesimale Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie um eine Strecke dx auf einer rauen Oberfläche.	19
Abbildung 6: Bildung von Luftpinschlüssen zwischen einem Tropfen im Cassiezustand und einem rauen Substrat.	20
Abbildung 7: Zum Kapillareffekt: Links ein Kapillarröhrchen aus einem Material mit Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ zum Fluid, der Füllpegel in der Kapillare ist niedriger als im Reservoir und der Meniskus ist konvex („Kapillardepression“), in der Mitte ein Kapillarröhrchen mit $\theta = 90^\circ$, die Füllhöhe der Kapillare entspricht der Füllhöhe des Reservoirs. Rechts ein Kapillarröhrchen aus einem Material mit Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ zum Fluid, der Pegel in der Kapillare ist um h höher als im Reservoir und der Meniskus konkav („Kapillaraszension“).	21

Abbildung 8: Veranschaulichung der elasto-kapillaren Länge L_{ec} : Eine mit einer Flüssigkeit benetzte, elastische Platte der Länge L , Breite w und Dicke d (in rot) wird mit einem Zylinder mit Radius R , der mit derselben Flüssigkeit benetzt ist, in Kontakt gebracht. Rechts: Die Platte schmiegt sich spontan an den Zylinder an, sofern $R > L_{ec}/2$ erfüllt ist [10].	23
Abbildung 9: Querschnitt durch die Silizium Grabenstruktur, H bezeichnet die Höhe der Trennwände, W bezeichnet die Breite der Trennwände (Lamellen), G bezeichnet die Grabenbreite, das Aspektverhältnis der Lamellen ist als H/W definiert, das der Gräben als H/G	32
Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der im Experiment verwendeten Substrate mit rechteckigem, V-förmigem und U-förmigem Grabenquerschnitt. Der Winkel ψ beschreibt den Kantenwinkel der V-förmigen Gräben mit $\psi = 54,7^\circ$	34
Abbildung 11: Strukturformel Polydimethylsiloxan.	35
Abbildung 12: Kontaktwinkelmessbank OCA 20, Dataphysics Filderstadt [5].	36
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Abgussprozesse: a) Einstufiger Abgussprozess zur Herstellung elastischer Substrate. b) Zweistufiger Prozess zur Herstellung von starren Substraten aus UV aushärtbarem UV Klebstoff.	38
Abbildung 14: Schematische Darstellung eines PDMS Abgusses von einem Siliziumwafer, beim Abguss werden die Maße invertiert: Was im Silizium die Grabenbreite war, entspricht im PDMS der Trennwandbreite und umgekehrt.	39
Abbildung 15: Optisches Mikroskopiebild eines Querschnitts durch einen Sylgard 184 Abguss mit rechteckiger Grabengeometrie, bei dem Vorpolymer und Quervernetzer im Gewichtsverhältnis von 10:1 gemischt und dann für 45 min bei 110°C quervernetzt wurden [42].	39
Abbildung 16: Typische Auflichtmikroskopieaufnahme eines deutlich deformierten SG 184 Abgusses, bei dem die Trennwände beim Abziehen des Abgusses vom Siliziumwafer über die Streckgrenze des Materials hinaus gedehnt wurden [42].	40
Abbildung 17: Abbildung des experimentellen Aufbaus, einer Kombination aus einem Leica Z16 Macroscope und einer Dataphysics Kontaktwinkelmessbank auf einem dafür angefertigten Rahmen. Von Oben: Leica Macroscope Z16 über dem Probenstisch. Links vom Probenstisch: die LED Lichtquelle. Rechts: Kamera und Objektiv der modifizierten Kontaktwinkelmessbank OCA20 von Data Physics.	41
Abbildung 18: Lichtmikroskopieaufnahmen eines wachsenden Wassertropfens auf einem linear strukturierten Substrat links in der Aufsicht von oben, rechts in der Seitenansicht.	42
Abbildung 19: Erzeugung eines Tropfens auf einem linear strukturierten Substrat durch Befüllen der Probe von unten mittels Teflonschlauch durch ein Loch in der Probe. In der Vergrößerung rechts ist der Tropfen auf der strukturierten Probe deutlich zu sehen.	43

Abbildung 20: Experimenteller Aufbau zu den Be- und Entnetzungsexperimenten in viskoelastischen Substraten: Zu sehen ist links das Auflichtmikroskop Zeiss Axiophot mit montierter PCO Pixelfly Kamera, auf dem Probentisch die Kondensationskammer und links neben dem Mikroskop das Netzteil zur Ansteuerung des Peltierelements der Kondensationskammer. Rechts in der Vergrößerung ist die Kondensationskammer zur Durchführung der Kondensationsexperimente zu sehen.....44

Abbildung 21: Prinzipskizze zur Befüllung einer hydrophilisierten Sylgard 184 Struktur (grau) in einer Petrischale mit Wasser (blau) unter Zuhilfenahme von Aceton (rot).45

Abbildung 22: Versuchsaufbau zu den Verdunstungsexperimenten: Hemmung der Verdunstung in der unteren Petrischale durch teilweise Abdeckung mit der oberen Petrischale. Die obere Petrischale kann auf dem Objektiv verschoben und damit kann die Größe des Spalts zwischen beiden Petrischalen variiert werden.....46

Abbildung 23: Zur Definition der Exzentrizität: L beschreibt die Länge des Tropfens, W seine Breite.50

Abbildung 24: Typische Aufnahme einer Kontaktwinkelmessung mit dem Programm Image Pro Plus zwischen einem Tropfen aus einer Wasser-Kalziumchloridmischung und einem V-förmig strukturierten Substrat aus UV aushärtbarem Klebstoff NOA 81 entlang der Grabenrichtung. In gelb eingezeichnet sind die Basislinie des Tropfens und die lokale, kreisförmige Anpassung des Tropfens. In Rot eingezeichnet ist der (Wenzel-)Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat.....51

Abbildung 25: Zeitserie von Auflichtmikroskopieaufnahmen von oben links nach unten rechts: Tropfenwachstum auf V-förmigen Gräben in UV aushärtbarem Kleber NOA 81 mit Kantenwinkel $54,7^\circ$, Materialkontaktwinkel 79° und Periodizität $7 \mu\text{m}$. Als Kondensationskeim wurde ein kleines Stück Kalziumchlorid verwendet, die Bildwiederholrate betrug ein Bild pro Sekunde. Die Zuordnung der jeweiligen Zeiten befindet sich unter jedem Bild.....52

Abbildung 26 a) + b): a) Zeitserie von Auflichtmikroskopieaufnahmen eines schrumpfenden Tropfens auf V-förmigen Gräben aus Silizium mit einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$ und einem rückschreitenden Kontaktwinkel von 71° . b) Numerische Simulation zu schrumpfendem Tropfen. In beiden Fällen verläuft die Grabenrichtung vertikal.54

Abbildung 27: Auftrag Exzentrizität gegen Anzahl benetzter Gräben für einen schrumpfenden Tropfen auf einer Grabengeometrie mit V-förmigem Grabenquerschnitt und einem Kantenwinkel von $54,7^\circ$. Ein zuvor aus einer Kalziumchloridlösung erzeugter Tropfen wurde auf einem Siliziumsubstrat mit einem rückschreitenden Kontaktwinkel von 71° langsam und kontrolliert verdunstet. Der Graph spiegelt die optische Beobachtung wieder, dass der Tropfen zunächst an den Seiten entlang der Kanten der Struktur gepinnt ist. In diesem Zeitraum nimmt die Exzentrizität beim Schrumpfen des Tropfens ab, zu erkennen links im Diagramm. Erst wenn die Dreiphasenkontaktlinie des Tropfens eine runde Form erreicht hat, entpinnt der Tropfen und die Dreiphasenkontaktlinie schrumpft weiter als perfekter Kreis, zu sehen rechts im Diagramm. Der Übergang zwischen

- elongierter und runder Form der der Dreiphasenkontaktlinie ist im Diagramm mittels der roten, gestrichelten Linie gekennzeichnet.55
- Abbildung 28: Zeitserie von t_0 bis t_3 eines anwachsenden Tropfens auf V-förmigen Gräben mit Kantenwinkel $54,7^\circ$ und Materialkontaktwinkel 79° . Die Ansicht erfolgt von vorne auf den Tropfen, senkrecht zur Grabenrichtung. In Weiß eingezeichnet jeweils links- und rechtsseitiger Pinningwinkel zwischen Kugelkappe des Tropfens und Basislinie.56
- Abbildung 29: Modellexperiment zur Veranschaulichung der Pinningwinkel während des Tropfenwachstums. Ein Tropfen aus Reinstwasser wächst auf einer Schallplatte mit dreieckigem Tonspurquerschnitt an. Der Tropfen wurde von vorne, senkrecht zur Grabenrichtung, aufgenommen.57
- Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Entpinnungsvorgangs von links nach rechts bei Strukturen mit exemplarisch V-förmigem Grabenquerschnitt, mit Kantenwinkel $\Theta_{kante} = 54,7^\circ$ und Materialkontaktwinkel $\Theta_{Material} = 79^\circ$. Rot markiert ist der kritische Pinningwinkel. Die graue Struktur symbolisiert die Gräben, die blaue Linie entspricht einem Wassertropfen auf der Struktur, welcher sein Volumen von links nach rechts vergrößert.58
- Abbildung 31 a)-d): Prinzipskizze zur Veranschaulichung des Mechanismus, der dem Tropfenwachstum zugrunde liegt. Der Tropfen benetzt o.B.d.A. einen weiteren Graben nach unten, es bilden sich *Kink* und *Anti-Kink* aus und diese breiten sich entlang der Grabenrichtung bis zur jeweiligen Dreiphasenkontaktlinie aus. Die grauen Linien kennzeichnen die Kanten der Gräben, die rote Linie kennzeichnet in a) und d) jeweils die Symmetrieebene des Tropfens.59
- Abbildung 32: Zeitserie: Ausbreitung eines *Kinks* in Grabenrichtung nach der Benetzung eines weiteren Grabens. Die Position des *Kinks* wird durch den roten Pfeil markiert.60
- Abbildung 33: Tropfen aus einer Kalziumchloridlösung auf V-förmigen Gräben in NOA81. Links ein Tropfen, der zwei Gräben benetzt unmittelbar vor der Benetzung eines weiteren Grabens, rechts derselbe Tropfen unmittelbar nach der Benetzung eines weiteren Grabens. L kennzeichnet jeweils jeweils die Länge des Tropfens, W seine Breite.60
- Abbildung 34: Tropfenwachstum von Calciumchlorid-Wassertropfen auf V-förmigen Gräben aus UV-aushärtbarem Kleber NOA81. Der Kantenwinkel der Gräben beträgt $54,7^\circ$, der Materialkontaktwinkel beträgt $79^\circ \pm 3^\circ$ im Experiment, 80° in der Simulation. Aufgetragen sind Exzentrizität der beobachteten Tropfen gegen die Anzahl der von dem jeweiligen Tropfen benetzten Gräben. Die Datenpunkte in diesem Graph sind aus mehreren Einzelexperimenten zusammengetragen, jedem Einzelexperiment entspricht eine Farbe in dem Graph. Die typische Tropfenform aus jedem Einzelexperiment ist unter der Kurve abgebildet. Die schwarze Kurve entspricht der Simulation, die schwarze horizontale Linie dient als Hilfslinie für das Auge, um zu verdeutlichen, dass die Exzentrizität für eine hohe Anzahl von benetzten Gräben gegen einen Sättigungswert strebt.61
- Abbildung 35: Numerisch berechnete Flüssigkeitsmorphologien auf V-förmigen Gräben für $n = 5, 10, 100$, n bezeichnet die Anzahl der benetzten Gräben und korrespondiert damit

mit der Tropfengröße. Ganz rechts die numerisch berechnete Form eines Tropfen auf einem benetzbaren Streifen, umgeben von einem nicht benetzbaren Bereich. Im Vergleich sind die beiden rechten Tropfenformen, indiziert mit „n=100“ und „stripe“, identisch [71].
63

Abbildung 36: Morphologiediagramm als Farbkontourplot zu auftretenden Tropfenformen auf strukturierten Substraten in Abhängigkeit von den beiden Kontrollparametern θ_{\perp} und θ_{\parallel} . Im grauen Bereich konnten keine mechanisch stabilen Tropfenformen gefunden werden. Die mittels Farbskala kodierten Bereiche zeigen die verschiedenen Wachstumsregime der Tropfen mit ihrer jeweiligen Exzentrizität, die Exzentrizität kann aus der Farbskala rechts abgelesen werden. Die bunten Bereiche kennzeichnen das skaleninvariante Tropfenwachstum mit konstanter Exzentrizität, der schwarze Bereich mit Exzentrizität 1 zeigt das Wachstumsregime mit unidirektionalem Tropfenwachstum [71].64

Abbildung 37: Exzentrizität über Anzahl benetzter Gräben für verschiedene Kontaktwinkel auf V-förmigen Gräben mit einem Kantenwinkel von $54,7^{\circ}$. Die gestrichelten Linien visualisieren den Mittelwert der geplotteten Datenpunkte.66

Abbildung 38: Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf Grabengeometrien mit V-förmigem Grabenquerschnitt mit einem Kantenwinkel von $54,7^{\circ}$. Der Graph zeigt abhängig vom Kontaktwinkel den Übergang vom „Filamentregime“ links, in dem die Tropfen nur entlang der Gräben wachsen zum „Tropfenregime“ rechts, in dem die Tropfen skaleninvariant in Richtungen parallel und senkrecht zur Grabenrichtung anwachsen. Dieser Übergang konnte experimentell zwischen Materialkontaktwinkeln von 60° und 66° eingegrenzt werden: Unter 60° links vom schraffierten Bereich zeigte sich unidirektionales Filamentwachstum, über 66° rechts vom schraffierten Bereich zeigte sich skaleninvariantes Tropfenwachstum, der Übergang zwischen den Regimen ist durch den rot schraffierten Bereich gekennzeichnet.67

Abbildung 39: Parameterstudie zum Tropfenwachstum auf linear topografisch strukturierten Substraten. Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf Grabengeometrien mit unterschiedlichen Grabenquerschnitten. Die roten und schwarzen Daten entsprechen rechteckigen Grabenquerschnitten, die Gräben zu den roten Daten zeigen ein Aspektverhältnis $X = \text{Grabenhöhe}/\text{Grabenbreite}$ von $X = 4 \mu\text{m}/10 \mu\text{m} = 0,4$, die schwarzen Daten $X = 4 \mu\text{m}/5 \mu\text{m} = 0,8$. Die grünen Daten entsprechen Grabengeometrien mit V-förmigem Grabenquerschnitt und einem Kantenwinkel von $54,7^{\circ}$. Die braunen Daten gehören zu Experimenten auf Gräben mit U-förmigem Grabenquerschnitt. Die Fehlerschranken resultieren bei der Exzentrizität aus der Berechnung dieses Mittelwertes, beim Materialkontaktwinkel ergeben sie sich aus Messfehlern beim Messen des Kontaktwinkels. Die durchgehenden Linien zeigen die Ergebnisse aus den Berechnungen gemäß der zuvor vorgestellten, numerischen Simulation.69

Abbildung 40: Parameterstudie zum Tropfenwachstum auf strukturierten Substraten. Auftrag Exzentrizität gegen Materialkontaktwinkel für Tropfen auf verschiedenen Grabengeometrien Der Graph zeigt die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment

im Bereich für große Kontaktwinkel größer als 100° , der Beginn des abweichenden Bereichs ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. In diesen Fällen gehen die Tropfen im Experiment vom Wenzel-Zustand ganz oder teilweise in einen Cassie-Zustand über (vgl. exemplarische Skizzen im Graph), beim Tropfenwachstum bilden sich Lufteinschlüsse zwischen Tropfen und Substrat, so dass der Tropfen die Struktur des Substrats schwächer oder gar nicht mehr „spürt“ und sich ähnlich wie auf einem flachen Substrat verhält, ergo also eine geringere Exzentrizität als im reinen Wenzelzustand zu erwarten wäre, annimmt..... 71

Abbildung 41: Flüssigkeitsmorphologien bei Kondensationsexperimenten in Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt: D steht für Tropfen, F+ für Filamente mit positivem und F- für Filamente mit negativem Laplacedruck. pW und cW Morphologien koexistieren mit Filamenten, pW Strukturen können bei Filamenten mit positivem (F+) und negativen (F-) Laplacedruck vorkommen, cW Morphologien dagegen treten nur bei Filamenten mit negativem Laplacedruck (F-) auf. Entnommen aus [66]. Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A..... 76

Abbildung 42: Morphologiediagramm mit allen auftretenden Flüssigkeitsmorphologien in Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt in Abhängigkeit von Kontaktwinkel θ und Aspektverhältnis X im Gleichgewicht. Das Diagramm enthält sieben verschiedene Bereiche, zur Erläuterung der Morphologien siehe Abbildung 41. Die horizontale gestrichelte Linie entspricht einem Kontaktwinkel von 45° . Entnommen aus [66]. Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A. 76

Abbildung 43: Übersicht über alle auftretende Morphologien bei der Benetzung eines Grabens mit elastischen Wänden. Es treten auf: Tropfen (D), Filamente mit positiver (F+) und negativer (F-) Krümmung und kollabierte Lamellen (C). Eine Indizierung mit „P“ bedeutet eine positive Krümmung der Lamelle, „N“ eine negative Krümmung der Lamelle und „WP“ zeigt einen Wendepunkt in der Krümmung der Lamelle an. Die Morphologien in der unteren Reihe koexistieren mit Kantenmorphologien, gekennzeichnet durch die schwarzen Linien (angelehnt an [72])...... 77

Abbildung 44: a) Morphologiediagramm mit allen auftretenden Flüssigkeitsmorphologien in elastischen Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt in Abhängigkeit von Kontaktwinkel θ und Aspektverhältnis X im Gleichgewicht für Aspektverhältnisse zwischen 0 und 4. b) Vergrößerung des Morphologiediagramms aus a) für den Bereich zwischen $X=0$ und $X=1$. Zur Erläuterung der Morphologien siehe Abbildung 43 (angelehnt an [72])...... 78

Abbildung 45: Schematische Darstellung eines deformierten Sylgard 184 Kanals im Querschnitt. Eingezeichnet sind schematisch die auf die Lamellen wirkenden Kräfte: $F_{Laplace}$ bezeichnet die durch den Laplacedruck verursachte Kraft, $F_{Oberfläche}$ die durch die Oberflächenspannung verursachte Kraft und $F_{Rück}$ die Rückstellkraft in der deformierten Lamelle..... 79

Abbildung 46 a)-d): Zeitserie aus Auflichtmikroskopieaufnahmen eines Kondensationsexperiments auf rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einem

Kontaktwinkel kleiner 5° - 10° . Die Geometrie der Struktur lautet: Grabenbreite $16\ \mu\text{m}$, Trennwandstärke $5,5\ \mu\text{m}$, Strukturtiefe $30\ \mu\text{m}$. Von a) nach d) nimmt die Menge an kondensiertem Wasser zu.83

Abbildung 47 a)-d): Auflichtmikroskopieaufnahmen einer typischen Zeitserie der reissverschlussartigen Instabilität zwischen benachbarten Trennwänden in rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel kleiner 5° - 10° . Die Geometrie der Struktur ist Grabenbreite $16\ \mu\text{m}$, Trennwandstärke $5,5\ \mu\text{m}$, Strukturtiefe $30\ \mu\text{m}$. Zwischen a) und d) liegt eine Zeitspanne von 9 Sekunden, die Trennwände ziehen sich von rechts nach links zusammen.84

Abbildung 48): a) zeigt einen schematischen Querschnitt durch die deformierte Struktur. In b) ist der entsprechende Bereich als Auflichtmikroskopie zu sehen. Die dunklen Bereiche in b), entlang derer sich die Lamellen bereits zusammengezogen haben, entsprechen in a) in der Aufsicht von oben den Flanken der deformierten Lamellen. Grün markiert ist der Meniskus, den die Flüssigkeit beim Zusammenziehen benachbarter Lamellen ausbildet.84

Abbildung 49: Reissverschlussartiges Zusammenziehen benachbarter Trennwände. An den dunkel erscheinenden Stellen haben sich benachbarte Trennwände bereits zusammengezogen. Die rot markierten Stellen zeigen das Zusammenziehen dreier benachbarter Trennwände in entgegengesetzter Richtung mit Überlappung. Die Überlappung führt dazu, dass die Ausbreitung der Instabilität blockiert wird. Die grün markierte Stelle zeigt ein Zusammenziehen lediglich zweier benachbarter Trennwände, diese Instabilität kann sich frei ausbreiten.85

Abbildung 50 a)-d): Auflichtmikroskopieaufnahmen eines typischen Verdunstungsexperiments in einer Zeitserie. Die hellen Streifen zeigen die Trennwände, die dunkleren Bereiche sind die mit Wasser gefüllten Gräben, die sehr dunklen Stellen sind durch die Deformation der Wände aufgeweitete Gräben. Das Ende der Trennwände ist links im Bild zu erkennen. Es ist ein paarweises Zusammenziehen von vier Trennwänden zu erkennen, ausgehend vom linken Ende der Struktur. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass die Trennwände miteinander kommunizieren: In b) scheint es, als ob sich sogar 6 Trennwände zusammenziehen würden, sobald sich vier Trennwände berühren, entspannt sich das dritte Paar Trennwände allerdings wieder. Zwischen a) und d) liegen 8 Sekunden.87

Abbildung 51: Auflichtmikroskopieaufnahme eines typischen Verdunstungsexperiments. Im gelben Kreis sieht man den Meniskus, der sich zwischen den freistehenden Trennwänden ausbildet und der ausgehend vom Ende der Struktur eine zusätzliche, attraktive Kraft zwischen benachbarten Wänden induziert.88

Abbildung 52: Auflichtmikroskopieaufnahmen eines typischen Endzustandes eines Verdunstungsexperiments. Links wurde auf die Oberkante der Trennwände der Struktur fokussiert, rechts dagegen auf den Boden des Grabens bzw. die Unterkante der Struktur. Die Deformation ist an den dunklen Bereichen zwischen den Wänden zu erkennen: Alles was im rechten Bild dunkel erscheint, sind deformierte Trennwände. Der Boden der

- Gräben erscheint an Stellen, die nicht von einer deformierten Struktur überdeckt sind, hell. Analog zu Abbildung 48 erscheinen die Flanken der deformierten Lamellen als dunkle Bereiche, in denen das von oben auf die Struktur fallende Licht nicht senkrecht zurück reflektiert, sondern in andere Raumrichtungen reflektiert bzw. gestreut wird.88
- Abbildung 53: Links in blau Geschwindigkeit des Zusammenziehens der Trennwände über Verdunstungsrate bei konstanter Viskosität, rechts in rot die Geschwindigkeit des Zusammenziehens über Viskosität bei konstanter Verdunstungsrate.....89
- Abbildung 54 a)-d): Typische Zeitserie eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 4^\circ$. Geometrie der Struktur: Grabenbreite 10 μm , Trennwandstärke 5,1 μm , Strukturtiefe 30 μm . Von links nach rechts wachsen die kondensierten Tropfen an und koaleszieren.93
- Abbildung 55: Optische Auflichtmikroskopieaufnahme einer paarweisen Koaleszenz zwischen zwei Tropfen. Links im Bild gelb markiert stehen die Tropfen unmittelbar vor der Koaleszenz, rechts im Bild grün markiert sind die beiden Tropfen zu einem größeren Tropfen koalesziert. Der Zeitabstand zwischen beiden Bildern beträgt eine Sekunde. ...94
- Abbildung 56: Auflichtmikroskopieaufnahme: Typisches Deformationsmuster der Trennwände bei fortgeschrittener Experimentdauer in einem vergrößerten Ausschnitt eines typischen Kondensationsexperiments in Sylgard 184 Gräben mit einem Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 4^\circ$. Der Pfeil markiert den Zentrum-zu-Zentrum Abstand benachbarter Tropfen, welcher der Wellenlänge der sinusförmigen Deformation der Trennwände entspricht.....94
- Abbildung 57: Auflichtmikroskopieaufnahme eines zeitlich weit fortgeschrittenen Zustands eines Kondensationsexperiments auf einer elastischen Sylgard 184 Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Gelb markiert sind vertikale Hilfslinien fürs Auge.....95
- Abbildung 58: Typischer „Endzustand“ eines Kondensationsexperiments: Es ist zu sehen, wie die Tropfen bereits nach oben aus den Gräben herauswachsen (gelb) und beginnen, über Grabengrenzen hinweg zu koaleszieren (rot).96
- Abbildung 59: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. In den roten Kreisen markiert sieht man deutlich eine attraktive Verformung benachbarter Trennwände.96
- Abbildung 60: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. Zwischen beiden Bildern liegen zwei Sekunden, deutlich ist die Grauwertänderung und die Änderung der Länge der markierten Tropfen zu erkennen. Diese Merkmale entsprechen dem Unterschied, ob der Tropfen zwischen zwei Lamellen frei über dem Grabenboden hängt (rot) oder ob er den Grabenboden benetzt (grün)..98
- Abbildung 61: Auflichtmikroskopieaufnahme eines Kondensationsexperiments auf Sylgard 184 Gräben. In den roten Kreisen markiert sieht man mehrere Tropfen übereinander an derselben Position im Graben.98
- Abbildung 62: Obere Hälfte eines optischen Auflichtmikroskopiebildes eines Kondensationsexperiments auf rechteckigen Sylgard 184 Gräben mit einer Grabenbreite

von 9 μm , einer Trennwandstärke von 6 μm und einer Strukturtiefe von 30 μm . Das Bild entspricht dem Zustand nach 1450 Sekunden. Der Kontaktwinkel zwischen Wasser und Sylgard 184 Struktur beträgt 116(4) $^\circ$99

Abbildung 63: Histogramm zur Verteilung der Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen eines Kondensationsexperiments nach 1450 Sekunden auf Gräben mit einer Grabenbreite von 9 μm , einer Trennwandstärke von 6 μm und einer Strukturtiefe von 30 μm in einer Sylgard 184 Struktur mit rechteckigem Grabenquerschnitt und einem Kontaktwinkel zu Wasser von 116(4) $^\circ$100

Abbildung 64: Auf die gesamte Tropfenanzahl normiertes Histogramm zur Verteilung der Zentrum-zu-Zentrum Abstände benachbarter Tropfen eines Kondensationsexperiments nach 1450 Sekunden auf Gräben mit einer Grabenbreite von 9 μm , einer Trennwandstärke von 6 μm und einer Strukturtiefe von 30 μm . Es erfolgte einer Anpassung mit einer Lognormal Funktion, diese entspricht der roten Kurve.....101

Abbildung 65 a) + b): a) Auftrag Wellenlänge in schwarz bzw. Koaleszenzrate in blau über die Zeit in einem Experiment zur Musterbildung von kondensierten Tropfen in elastischen Gräben, bestehend aus PDMS Typ Sylgard 184. Der Kontaktwinkel zwischen den Tropfen und dem PDMS betrug 116(4) $^\circ$, die Gräben zeigen rechteckigen Grabenquerschnitt mit einer Tiefe von 30 μm , einer Grabenbreite von 9 μm und einer Trennwandstärke von 6 μm . Die Koaleszenzrate berechnet sich als Anzahl von Koaleszenzen, normiert auf die Anzahl zu diesem Zeitpunkt vorhandener Tropfen. Die gestrichelten grünen bzw. roten Linien kennzeichnen jeweils Beginn und Ende von Wachstumsschüben der Wellenlänge. b) Wellenlänge in schwarz und auf das Maximum der jeweiligen Verteilung normierte Halbwertsbreite in blau über die Zeit aufgetragen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die lokalen Minima der reskalierten Halbwertsbreite.....102

Abbildung 66: Auflichtmikroskopieaufnahmen einer Zeitserie zur Musterbildung bei Kondensation von Tropfen in Sylgard 184 Gräben mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Die Tiefe der Struktur beträgt 30 μm , die Kanalbreite 9 μm und die Breite der Lamellen 6 μm . Die Bilder zeigen das Experiment nach 10 s, 400 s, 800 s, 1200 s und am Ende nach 1650 s.106

Abbildung 67: Veranschaulichung der Messung von Relativabständen in Δx und Δy um einen rot markierten Referenztropfen herum anhand des Bildes nach 1200 Sekunden Experimentdauer. Der 250 Pixel Radius um den beobachteten Tropfen ist im Bild blau markiert. Die Relativposition des hier exemplarisch betrachteten Nachbarn (markiert durch das gelbe Kreuz) wird durch die Abstände Δx und Δy erfasst.107

Abbildung 68: Farbkontourplot zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen nach 1200 Sekunden Experimentdauer. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Pixeln. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Tropfen.108

Abbildung 69: Stapeldiagramm Anzahl von Tropfen über Position in x-Richtung zur Zeit $t = 1200$ s. Die Graphen wurden durch grabenweise Integration der Histogramme aus Abbildung 68 über y erzeugt. 0 kennzeichnet den Graben mit dem Referenztropfen, die

mit Ziffern von +1 bis +6 bzw. -1 bis -6 betitelten Gräben bezeichnen die Gräben darüber bzw. darunter.....	110
Abbildung 70 a)-f): Zeitserie aus Farbkontourplots zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die Position des Referenztropfens liegt in diesen Diagrammen jeweils bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des Referenztropfens.....	112
Abbildung 71 a)-f): Zeitserie aus Stapeldiagrammen Intensität über x -Position zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die linke y -Achse jedes Diagramms beschreibt die Intensität, die rechte y -Achse kennzeichnet die jeweilige Grabennummer. Die Position des Referenztropfens liegt in diesen Diagrammen jeweils bei $\Delta x = 0$ Mikrometern. Die Intensität ist ein Maß für die Anzahl der an der jeweiligen x -Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des Referenztropfens.	113
Abbildung 72: Stapeldiagramm Intensität über x Position in μm . Geplottet sind von unten nach oben jeweils der 0. Graben, in dem sich der beobachtete Tropfen befindet und der nächste Nachbargaben. Dies ist für alle untersuchten Zeitschritte aufgetragen, siehe Beschriftung im Graph.	117
Abbildung 73: Farbkontourplot zur Verteilung der Referenztropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens. Gelb markiert ist der Radius, innerhalb dessen die Winkelkorrelationen der bevorzugten Tropfenpositionen untersucht werden. Die Winkel α zwischen den Tropfen werden von 0° bis 359° zur positiven x -Achse gemessen wie skizziert.	120
Abbildung 74: Histogramm zu den Winkelkorrelationen zu Beginn des Experiments nach 10 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Positionen der Maxima der Verteilung.	121
Abbildung 75: Auftrag dektierte Winkelmaxima über die Zeit. Die Intensität wird durch die Farbcodierung gekennzeichnet. Die Daten bei 0° und 360° sind identisch, die Daten bei 0° wurden aus Symmetriegründen noch einmal bei 360° eingetragen. Alle Datenpunkte, die miteinander verbunden sind, gehören zum selben Maximum und beschreiben, wie sich die Lage dieses Maximums zeitlich entwickelt.	122
Abbildung 76 a)-f) Zeitserie aus Farbkontourplots zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer in voller Auflösung. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = \Delta y = 0$ Mikrometern. Die Farbcodierung ist ein Maß für die Intensität, also die Anzahl der an der jeweiligen Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens.	133

Abbildung 77 a)-f): Zeitserie aus Stapeldiagrammen Intensität über x -Position zur Verteilung der Relativpositionen aller Tropfen mit fortschreitender Experimentdauer. Die Position des beobachteten Tropfens liegt in diesem Diagramm bei $\Delta x = 0$ Mikrometern. Die Intensität ist ein Maß für die Anzahl der an der jeweiligen x -Position gefundenen Nachbartropfen bezüglich des beobachteten Tropfens.....139

Abbildung 78: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 400 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.140

Abbildung 79: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 400 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.140

Abbildung 80: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 800 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gepunkteten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.....141

Abbildung 81: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 1650 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.....142

Abbildung 82: Histogramm zu den Winkelkorrelationen im Endzustand des Experiments nach 1650 Sekunden Experimentdauer. Es ist die Intensität der detektierten Tropfen über den jeweiligen Winkel α aufgetragen, unter dem die Tropfen relativ zum beobachteten Tropfen detektiert wurden. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Position der Maxima der Verteilung.....143

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Bemaßungen der Abgussform für Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Auf diesem Wafer stehen drei verschiedene Typen von Geometrien zur Verfügung: Beim mit „w“ indizierten Typ haben die Trennwände im Silizium exakt die gleiche Breite wie die Gräben, beim mit „w1“ indizierten Typ sind die Trennwände um den Faktor 1,5 breiter als die Gräben, beim mit „w2“ indizierten Typ sind die Trennwände um den Faktor 0,67 schmaler als die Gräben. Aufgrund dieser Auslegung bleibt innerhalb eines Feldes das Aspektverhältnis jeweils konstant.	32
Tabelle 2: Übersicht der Bemaßungen der Abgussform für Strukturen mit rechteckigem Grabenquerschnitt. Auf diesem Wafer sind alle Kombinationen der aufgeführten Werte für Grabenbreite und Trennwandstärke realisiert, bei dieser Geometrie bleiben einmal die Grabenbreiten konstant und die Trennwandstärken variieren und umgekehrt.	33
Tabelle 3: Übersicht aller Experimente zur Untersuchung des Übergangs zwischen Filamentregime für Materialkontaktwinkel kleiner 60° und skaleninvariantem Tropfenwachstum für Materialkontaktwinkel größer 66° . Die Exzentrizität wird als Kontrollparameter zur Überprüfung der Plausibilität der gemessenen Werte miterfasst.	68
Tabelle 4: Übersicht aller Messreihen zum Einfluss von Verdunstungsrate und Viskosität auf die Geschwindigkeit des Zusammenziehens der Trennwände.	90
Tabelle 5: Vergleich typischer Parameter im Sylgard 184 Modellsystem und im realen Siliziumsystem (Werte entnommen aus [72], [81]).....	91
Tabelle 6: Anzahl der während des Experiments vorhandenen Tropfen zu den jeweils analysierten Zeitschritten.	118

Literaturverzeichnis

- [1] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, no. 22. Auflage. Springer, 2006.
- [2] M. de Laplace, Pierre Simon, "Traité de mécanique céleste," 1799. [Online]. Available: <https://archive.org/details/traitemcaniquec03lapl>. [Accessed: 10-Jun-2015].
- [3] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [4] H. Steffen and S. Friendhelm, *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems*. Springer Verlag, 2007.
- [5] K. Khare, "Dissertation: Manipulation of Wetting Morphologies in Topographically Structured Substrates," Universität Göttingen, 2007.
- [6] R. N. Wenzel, "Resistance Of Solid Surfaces," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [7] J. Bico, C. Marzolin, D. Qu, and D. Quéré, "Pearl drops," *Europhys. Lett.*, vol. 47, no. 2, pp. 220–226, Jul. 1999.
- [8] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 546, Jan. 1944.
- [9] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. 2013.
- [10] B. Roman and J. Bico, "Elasto-capillarity: deforming an elastic structure with a liquid droplet," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, p. 493101, 2010.
- [11] S. Neukirch, B. Roman, B. de Gaudemaris, and J. Bico, "Piercing a liquid surface with an elastic rod: Buckling under capillary forces," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 55, no. 6, pp. 1212–1235, 2007.

-
- [12] K. Koch, M. Bennemann, H. F. Bohn, D. C. Albach, and W. Barthlott, "Surface microstructures of daisy florets (Asteraceae) and characterization of their anisotropic wetting.," *Bioinspir. Biomim.*, vol. 8, no. 3, p. 036005, Sep. 2013.
- [13] L. Feng, S. H. Li, Y. S. Li, H. J. Li, L. J. Zhang, J. Zhai, Y. L. Song, B. Q. Liu, L. Jiang, and D. B. Zhu, "Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 24, pp. 1857–1860, 2002.
- [14] L. Zhai, M. C. Berg, F. Ç. Cebeci, Y. Kim, J. M. Milwid, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, "Patterned superhydrophobic surfaces: Toward a synthetic mimic of the namib desert beetle," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 1213–1217, Jun. 2006.
- [15] Y. Zheng, X. Gao, and L. Jiang, "Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings," *Soft Matter*, vol. 3, no. c, p. 178, 2007.
- [16] W. Barthlott and C. Neinhuis, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces," *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997.
- [17] H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, and W. Barthlott, "Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 152–161, 2011.
- [18] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, "Self-cleaning coatings," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 17, p. 1689, Apr. 2005.
- [19] D. Wang, Y. Liu, X. Liu, F. Zhou, W. Liu, and Q. Xue, "Towards a tunable and switchable water adhesion on a TiO₂ nanotube film with patterned wettability.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 45, pp. 7018–7020, 2009.
- [20] F. Wan, X. Pei, B. Yu, Q. Ye, F. Zhou, and Q. Xue, "Grafting polymer brushes on biomimetic structural surfaces for anti-algae fouling and foul release," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4557–4565, 2012.
- [21] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, and D. Gao, "Anti-Icing superhydrophobic coatings," *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12444–12448, 2009.

- [22] G. M. Whitesides, "The 'right' size in nanobiotechnology.," *Nat. Biotechnol.*, vol. 21, no. 10, pp. 1161–5, Oct. 2003.
- [23] V. Srinivasan, V. K. Pamula, and R. B. Fair, "Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection," *Anal. Chim. Acta*, vol. 507, no. 1, pp. 145–150, 2004.
- [24] J. Steigert, M. Grumann, T. Brenner, L. Riegger, J. Harter, R. Zengerle, and J. Duccrée, "Fully integrated whole blood testing by real-time absorption measurement on a centrifugal platform.," *Lab Chip*, vol. 6, no. 8, pp. 1040–1044, 2006.
- [25] H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari, "Engineering Flows in Small Devices," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 36, no. 1, pp. 381–411, 2004.
- [26] J. Tian, D. Kannangara, X. Li, and W. Shen, "Capillary driven low-cost V-groove microfluidic device with high sample transport efficiency.," *Lab Chip*, vol. 10, no. 17, pp. 2258–2264, 2010.
- [27] J. S. Wexler, I. Jacobi, and H. A. Stone, "Shear-Driven Failure of Liquid-Infused Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 16, p. 168301, 2015.
- [28] J.-C. Baret, M. Decré, S. Herminghaus, and R. Seemann, "Electroactuation of fluid using topographical wetting transitions.," *Langmuir*, vol. 21, no. 26, pp. 12218–21, 2005.
- [29] D. Yang, M. Krasowska, C. Priest, M. N. Popescu, and J. Ralston, "Dynamics of Capillary-Driven Flow in Open Microchannels," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 38, pp. 18761–18769, 2011.
- [30] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange, and R. Lipowsky, "Wetting morphologies at microstructured surfaces.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 6, pp. 1848–52, Feb. 2005.
- [31] C.-H. Hsu, C. Chen, and A. Folch, "'Microcanals' for micropipette access to single cells in microfluidic environments.," *Lab Chip*, vol. 4, no. 5, pp. 420–424, 2004.

-
- [32] M. Zimmermann, S. Bentley, H. Schmid, P. Hunziker, and E. Delamarche, "Continuous flow in open microfluidics using controlled evaporation.," *Lab Chip*, vol. 5, no. 12, pp. 1355–1359, 2005.
- [33] E. Bassous, "Fabrication of Novel 3D Microstructures by Anisotropic etching of (100) and (110) Silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-25, no. 10, pp. 1178–1185, 1978.
- [34] H. Gau, S. Herminghaus, and P. Lenz, "Liquid Morphologies on Structured Surfaces : From Microchannels to Microchips," vol. 283, no. January, pp. 46–49, 1999.
- [35] S. Matsui, "Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by Focused Ion Beam Chemical Vapor Deposition," *Springer Handb. Nanotechnol.*, pp. 211–229, 2010.
- [36] H. Becker and U. Heim, "Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 130–135, 2000.
- [37] S. Ruiz, C. S. C. Chen, S. Alom Ruiz, and C. S. C. Chen, "Microcontact printing: A tool to pattern," *Soft Matter*, vol. 3, no. 2, p. 168, 2007.
- [38] Y. N. Xia and G. M. Whitesides, "Soft lithography," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 551–575, 1998.
- [39] Microchemicals, "Ätzen von Silizium," *www.Microchemicals.De/Technische_Infos*, 2012. [Online]. Available: http://www.microchemicals.com/technische_informationen/silizium_aetzen.pdf.
- [40] J. Sagiv, "Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 1, pp. 92–98, Jan. 1980.
- [41] K. Jacobs, "Dissertation: Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme," 1997.
- [42] C. Herrmann, "Diplomarbeit: Be - und Entnetzungsexperimente auf viskoelastischen Substraten," Universität des Saarlandes, 2010.

- [43] H. Schmid and B. Michel, "Siloxane Polymers for High-Resolution, High-Accuracy Soft Lithography," *Macromolecules*, vol. 33, no. 8, pp. 3042–3049, Apr. 2000.
- [44] Dow Corning, "Product Information Sylgard[®] 184 Silicone Elastomer," p. 3, 2007.
- [45] K. Efimenko, W. E. Wallace, and J. Genzer, "Surface Modification of Sylgard-184 Poly (dimethyl siloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet / Ozone Treatment," vol. 315, pp. 306–315, 2002.
- [46] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, "Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 23, pp. 4974–4984, Dec. 1998.
- [47] J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen, and T. Orbeck, "The Mechanisms of Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomers Exposed to Partial Electrical Discharges," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 244, no. 1, pp. 200–207, 2001.
- [48] Norland-Products-Incorporated, "Sicherheitsdatenblatt Norland Optical Adhesive 81," 2013. [Online]. Available: http://safety.quantumlah.org/images/c/c0/Noa81_msds.pdf.
- [49] Norland-Products-Incorporated, "Produktinformationen zu NORLAND PRODUCTS INCORPORATED Norland Optical Adhesive 81." [Online]. Available: <https://www.norlandprod.com/literature/81tds.pdf>. [Accessed: 01-Jan-2015].
- [50] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, and V. Studer, "Microfluidic stickers.," *Lab Chip*, vol. 8, no. 2, pp. 274–9, Feb. 2008.
- [51] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, and P. Hoffmann, "AFM study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in MEMS/NEMS," *Ultramicroscopy*, vol. 105, no. 1–4, pp. 176–188, 2005.
- [52] Pharmacosmos, "Physical Properties of Dextran." [Online]. Available: <http://www.dextran.net/about-dextran/dextran-chemistry/physical-properties.aspx>. [Accessed: 01-Jan-2015].

-
- [53] M. Hans, F. Müller, S. Grandthyll, S. Hufner, and F. Mücklich, "Anisotropic wetting of copper alloys induced by one-step laser micro-patterning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, no. SEPTEMBER, pp. 416–422, 2012.
- [54] C. Ma, S. Bai, X. Peng, and Y. Meng, "Anisotropic wettability of laser micro-grooved SiC surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 930–935, 2013.
- [55] J. F. Oliver, C. Huh, and S. G. Mason, "The Apparent Contact Angle of Liquids on Finely-Grooved Solid Surfaces-A SEM Study," *J. Adhes.*, vol. 8, no. May, pp. 223–234, 1976.
- [56] H. Kusumaatmaja, R. J. Vrancken, C. W. M. Bastiaansen, and J. M. Yeomans, "Anisotropic drop morphologies on corrugated surfaces," *Langmuir*, vol. 24, pp. 7299–7308, 2008.
- [57] D. Xia and S. R. J. Brueck, "Strongly Anisotropic Wetting on Surfaces 2008," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 2819–2824, 2008.
- [58] D. Xia, X. He, Y. B. Jiang, G. P. Lopez, and S. R. J. Brueck, "Tailoring anisotropic wetting properties on submicrometer-scale periodic grooved surfaces," *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 2700–2706, 2010.
- [59] Y. Zhao, Q. Lu, M. Li, and X. Li, "Anisotropic wetting characteristics on submicrometer-scale periodic grooved surface," *Langmuir*, vol. 23, no. 8, pp. 6212–6217, 2007.
- [60] J. Y. Chung, J. P. Youngblood, and C. M. Stafford, "Anisotropic wetting on tunable micro-wrinkled surfaces," *Soft Matter*, vol. 3, no. c, p. 1163, 2007.
- [61] A. Dupuis, J. Leopoldes, D. G. Bucknall, and J. M. Yeomans, "Control of drop positioning using chemical patterning," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 2, p. 024103, 2005.
- [62] M. Gleiche, L. Chi, and H. Fuchs, "Nanoscope channel lattices with controlled anisotropic wetting," *Nature*, vol. 403, pp. 173–5, 2000.

- [63] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, and A. Marmur, "Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, pp. 237–243, 2003.
- [64] O. Bliznyuk, H. P. Jansen, E. S. Kooij, and B. Poelsema, "Initial spreading kinetics of high-viscosity droplets on anisotropic surfaces," *Langmuir*, vol. 26, no. 12, pp. 6328–6334, 2010.
- [65] M. Brinkmann and R. Lipowsky, "Wetting morphologies on substrates with striped surface domains," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 4296–4306, 2002.
- [66] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange, and R. Lipowsky, "Wetting morphologies at microstructured surfaces," *PNAS*, vol. 102, no. 6, pp. 1848–1852, 2005.
- [67] R. E. Johnson and R. H. Dettre, "Contact angle hysteresis study of an idealized rough surface," *Adv. Chem. Ser.*, vol. 43, pp. 112–135, 1964.
- [68] R. E. Johnson and R. H. Dettre, "Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 7, pp. 1744–1750, 1964.
- [69] G. Fischer, M. Biggerelle, K. J. Kubiak, T. G. Mathia, Z. Khatir, and K. Anselme, "Wetting of anisotropic sinusoidal surfaces—experimental and numerical study of directional spreading," *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 2, no. 4, p. 044003, 2014.
- [70] ImageJ, "Image Processing and Analysis in Java." [Online]. Available: <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [71] C. Semprebon, C. Herrmann, R. Seemann, and M. Brinkmann, "Paper draft: Anisotropic wetting of linear micropatterns," *Langmuir*, 2015.
- [72] D. Michler, "Diplomarbeit: Benetzung elastischer Oberflächen mit parallelen Mikrokanälen," Universität des Saarlandes, 2010.
- [73] "Elastocapillary coalescence in wet hair," vol. 432, no. December, p. 198003, 2004.

-
- [74] H.-Y. Kim and L. Mahadevan, "Capillary rise between elastic sheets," *J. Fluid Mech.*, vol. 548, no. -1, p. 141, Feb. 2006.
- [75] A. Boudaoud, J. Bico, and B. Roman, "Elastocapillary coalescence: Aggregation and fragmentation with a maximal size," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 76, no. 6, pp. 1–4, 2007.
- [76] T. Tanaka, M. Morigami, and N. Atoda, "Mechanism of resist pattern collapse during development process," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 32, no. 12 B, pp. 6059–6064, Dec. 1993.
- [77] M. Taroni and D. Vella, "Multiple equilibria in a simple elastocapillary system," *J. Fluid Mech.*, vol. 712, pp. 273–294, Sep. 2012.
- [78] K. Singh, J. R. Lister, and D. Vella, "A fluid-mechanical model of elastocapillary coalescence," *J. Fluid Mech.*, vol. 745, pp. 621–646, Mar. 2014.
- [79] B. Pokroy, S. H. Kang, L. Mahadevan, and J. Aizenberg, "Self-organization of a mesoscale bristle into ordered, hierarchical helical assemblies," *Science*, vol. 323, no. 5911, pp. 237–40, Jan. 2009.
- [80] Sony, "Leading Edge Semiconductor Wafer Surface Cleaning Technologies that Support the Next Generation of Semiconductor Devices," 2004. [Online]. Available: http://www.sony.net/Products/SC-HP/cx_news_archives/img/pdf/vol_36/featuring36.pdf.
- [81] J. C. Greenwood, "Silicon in mechanical sensors," *J. Phys. E.*, vol. 22, no. 3, pp. 191–191, 1988.
- [82] M. Jung, "Dissertation: Zweidimensionale Experimente zu Mehrphasenflüssen in porösen Medien Dissertation," Universität des Saarlandes, 2015.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Ralf Seemann für die Möglichkeit zur Bearbeitung des interessanten Themas bedanken. Professor Seemann war bei Problemen jeglicher Art jederzeit zu erreichen und er hatte jederzeit ein offenes Ohr für meine Fragen oder Probleme.

Weiterhin möchte ich Frau Jun.-Prof. Dr. Franziska Lautenschläger für die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Arbeit danken.

Unsere Sekretärin Judith Rech war ebenfalls eine große Stütze, sie hat uns stets bei allen auftretenden Fragen und Problemen unterstützt, sei es wenn es um die Organisation der Lehre ging oder um administrative Fragen.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen langjährigen Mitdoktoranden Dr. Michael Jung, Marc Schaber, Dr. Stefan Bommer, Dr. Hagen Scholl und Dr. Michael Hein sowie unserem Postdoc Dr. J.-B. Fleury bedanken. Ganz herzlich bedanken möchte ich mich speziell bei Marc Schaber für die allmorgendliche und allabendliche Mitfahrgelegenheit sowie für interessante Diskussionen bei physikalischen Problemstellungen und regelmäßige Unterstützung bei Softwareproblemen. Stefan Bommer und Michael Jung waren immer die Ruhepole, die mit ihrer Erfahrung und Ruhe immer einen Lösungsweg aufzeigen konnten, Hagen Scholl unser IT Spezialist für alle Fragen rund um die Server.

Insgesamt möchte ich mich bei der ganzen Gruppe bedanken für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft und interessante Diskussionen, auch über das Arbeitsgebiet der jeweiligen Personen hinweg, Marc Schaber und mein Büronachbar Michael Jung seien hier nur stellvertretend genannt. Weiterhin möchte ich Dr. Martin Brinkmann für die stets sehr zielführenden Diskussionen und Tipps danken. Martin verfügt über ein enorm breitgefächertes physikalisches Wissen und war stets bereit, dieses mit anderen zu teilen.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Familie und Kerstin bedanken, die mich die ganze Zeit unterstützt und hinter mir gestanden haben.

Danke!!