

**Lokale und globale Ablösemechanismen in
mikrostrukturierten Haftstrukturen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

der Doktorin der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Verena Nicola Tinnemann

Saarbrücken

2019

Tag des Kolloquiums: 12.Juni 2019

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Roland Bennewitz

Prof. Dr. Eduard Arzt

Vorsitz: Prof. Dr. Karin Jacobs

Akad. Mitarbeiter: Dr. Thomas John

*„Das, wobei unsere Berechnungen
versagen, nennen wir Zufall“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	IX
Definitionen	X
Abstract	XI
Zusammenfassung	XIII
1 Einleitung	1
2 Aktueller Stand der Forschung	5
2.1 Inspiration aus der Natur	5
2.2 Vorteile der Kontaktaufspaltung	7
2.3 Rissausbreitung	10
2.4 Die <i>mushroom</i> -Struktur	15
2.5 Experimentelle Beobachtungen des Ablösens von Einzelfibrillen	17
2.6 Korrelatives Ablöseverhalten von Fibrillen in einem Verbund	20
2.6.1 Theoretische Modelle	20
2.6.2 Experimentelle Untersuchungen	24
2.7 Einfluss von Systemparametern.....	25
2.7.1 Luftdruck	26
2.7.2 Rauigkeit.....	27
2.7.3 Maschinensteifigkeit.....	29
3 Material und Methoden	33
3.1 Herstellung mikrostrukturierter Haftstrukturen.....	33
3.2 Versuchsaufbau	37
3.3 Korrelative Adhäsionsmessungen.....	39
3.4 Bildanalyse.....	41
4 Mechanismen bei der Ablösung eines Verbundes aus mikrostrukturierten Haftstrukturen	45
4.1 Ablösemechanismen adhäsiver Strukturen mit <i>mushroom</i> -Geometrie bei verschiedenen Luftdrücken.....	45
4.1.1 Einleitung	45
4.1.2 Material und Methoden	47
4.1.3 Ergebnisse	47
4.1.4 Diskussion	61
4.1.5 Zusammenfassung.....	65

4.2	Einfluss der Position, Maschinensteifigkeit und Rauigkeit auf die Ablösemechanismen von mikrostrukturierten trockenen Adhäsiven	67
4.2.1	Einleitung	67
4.2.2	Material und Methoden	68
4.2.3	Ergebnisse	69
4.2.4	Diskussion	80
4.2.5	Zusammenfassung.....	91
4.3	Zusammenspiel von Fehlausrichtung und Arraygröße im Hinblick auf die Ablösemechanismen von mikrostrukturierten Adhäsiven	92
4.3.1	Einleitung	92
4.3.2	Material und Methoden	94
4.3.3	Ergebnisse	95
4.3.4	Diskussion	103
4.3.5	Zusammenfassung.....	105
5	Anwendung mikrostrukturierter trockener Haftstrukturen	107
5.1	Schaltbare doppelseitige mikrostrukturierte Adhäsive für die selektive Fixierung und Ablösung.....	107
5.1.1	Einleitung	107
5.1.2	Material und Methoden	109
5.1.3	Adhäsionsmessungen.....	111
5.1.4	Ergebnisse und Diskussion	111
5.1.5	Zusammenfassung.....	119
5.2	Degradation der Kontaktflächen und der Haftkraft von bio- inspirierten Haftstrukturen nach 100.000 Zyklen	121
5.2.1	Material und Methoden	121
5.2.1.1	Dauertests	122
5.2.1.2	Adhäsionsmessungen	123
5.2.1.3	Elektronenmikroskopie	123
5.2.2	Ergebnisse	124
5.2.3	Diskussion	127
5.2.4	Zusammenfassung.....	129
6	Zusammenfassung und Ausblick	131
7	Literaturverzeichnis.....	137
	Danksagung.....	147

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 direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen 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.

Datum, Unterschrift

Abkürzungen und Symbole

PDMS	Polydimethylsiloxan
PET	Polyethylenterephthalat
LED	<i>Light emitting diode</i>
UV	Ultraviolett
AFM	<i>Atomic force microscope</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
d. h.	Das heißt
Bzw.	Beziehungsweise
z. B.	Zum Beispiel
σ	Spannung [Pa]
F	Kraft [N]
r	Radius [m]
sd	Standardabweichung
h_{rms}	Mittlere quadratische Höhe [μm]
t_{mean}	Mittlere Zeit [s]
t_{SD}	Standardabweichung der Zeit [s]
t_{max}	Maximale Zeit [s]
p	Druck [mbar]
E	Elastizitätsmodul [Pa]

W_{ad}	Adhäsionsarbeit [J/m ²]
γ	Oberflächenenergie [J/m ²]
fps	<i>Frames per second</i> (Bilder pro Sekunde). Gibt die zeitliche Auflösung der Kamera an
mc	Maschinensteifigkeit (engl. <i>machine stiffness</i>) [$\mu\text{m}/\text{N}$]
ca.	circa
<i>et al.</i>	Und andere (lat. <i>et alii</i>)
h	Stunde

Definitionen

<i>Mushroom</i>	Die Geometrie, der in dieser Arbeit verwendeten Fibrillenspitzen. Dabei handelt es sich um eine Aufweitung am unteren Ende des Fibrillenstempels, die ähnlich eines Pilzes geformt ist.
<i>Center crack</i>	Riss, der zunächst unterhalb des Fibrillenstempels entstehen und sich dann radial nach Außen ausbreiten, bis sich die Fibrille komplett abgelöst hat.
<i>Edge crack</i>	Riss, der sich von vom äußeren Rand der Fibrillenspitze entlang der Kontaktfläche ausbreiten.
<i>Fast crack</i>	Riss, dessen Ausbreitung mit der Auflösung der in dieser Arbeit verwendeten Kamera nicht aufgelöst werden konnte.

Abstract

In this work, synthetic bio-inspired adhesive structures were investigated. For this purpose, a setup was developed that allows a combination of adhesion force measurements and optical *in situ* investigation of the real contact area with the help of frustrated total internal reflection and thus visualizes the underlying detachment mechanisms. The present work shows that defects at the interface, system parameters (e. g. machine stiffness, misalignment) and external influences (e. g. air pressure) play a decisive role and change the detachment mechanisms. The strong influence of defects resulted in a broad distribution in the adhesive strength of the individual fibrils in the array and thus a loss of approximately 30 % of the fibrils in contact before reaching the maximum adhesive force. This demonstrates that the overall system must be considered in order to optimize the adhesion properties and cannot be extrapolated from individual fibrils to an entire array. It is also known that the distribution of adhesive strength can be described with the help of a Weibull distribution according to the model of fracture mechanics. In this work this distribution could be measured for the first time using the correlative measurement method and is compared to the theoretical models. In general, this work offers a new method to investigate detachment mechanisms and to quantify the influence of external parameters on fibrillar arrays.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Hafteigenschaften bio-inspirierter Mikrostrukturen untersucht. Es wurde ein Aufbau entwickelt, der eine Kombination aus Kraftmessungen und optischer *in situ* Beobachtung der realen Kontaktfläche mit Hilfe der frustrierten Totalreflexion ermöglicht. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Defekte an der Grenzfläche, Systemparameter (z. B. Maschinensteifigkeit, Fehlausrichtung) und äußere Einflüsse (z. B. Luftdruck) die Ablösemechanismen der Haftstrukturen verändern. Durch den maßgeblichen Einfluss von Defekten in der Kontaktfläche ergab sich eine breite Verteilung in der Haftfestigkeit der einzelnen Fibrillen im Array. Es konnte beobachtet werden, dass bereits bis zu 30 % der Fibrillen den Kontakt zum Substrat verloren, bevor die maximale Haftkraft erreicht wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass zur Optimierung der Adhäsionseigenschaften das Gesamtsystem betrachtet werden muss und nicht von Einzelfibrillen auf ein gesamtes Array geschlossen werden kann. Anhand von Weibullfunktionen lässt sich die Verteilung der Haftfestigkeiten und daraus die Qualität von Arrays beschreiben. Diese Verteilung konnte mit Hilfe des korrelativen Ansatzes zum ersten Mal nachgewiesen und bestimmt werden. Die neu entwickelte Methode liefert somit einen geeigneten Zugang Haftstrukturarrays hinsichtlich ihrer Qualität zu quantifizieren und anwendungsrelevanter Einflussfaktoren zu testen.

1 Einleitung

Automatisierung wird in der heutigen Industrie immer bedeutender. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Handhabung von kleinen und großen Bauteilen, die von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Metern groß sein können. Die sogenannten *pick-and-place*-Prozesse müssen dabei sehr präzise sein und unter verschiedenen Bedingungen, wie z. B. hohen oder niedrigen Temperaturen, Vakuum, Feuchtigkeit usw. für eine Vielzahl von Materialien und Oberflächen funktionieren, ohne jedoch Klebstoffrückstände zu hinterlassen. Nach dem heutigen Stand der Technik werden hauptsächlich Vakuumgreifer für diese Anwendungen eingesetzt. Diese funktionieren jedoch nicht unter reduziertem Luftdruck oder Vakuum, wie beispielsweise im Weltraum, weshalb an alternativen Haft- bzw. Greifsystemen geforscht wird.

Inspiziert von der Natur werden künstliche Haftstrukturen entwickelt, die aufgrund ihrer speziellen Struktur und Form kontrolliert haften und rückstandsfrei entfernt werden können. Bei diesen Strukturen sind die kurzreichweitigen van der Waals-Kräfte entscheidend für die Haftung. Neben diesen können aber auch andere Kräfte beitragen, wie beispielsweise Kapillarkräfte, elektrostatische Kräfte oder *Interlocking* [1]. Prominente Beispiele aus der Natur, bei denen diese Haftstrukturen entdeckt wurden, sind beispielsweise Geckos, Marienkäfer und eine Vielzahl weiterer Insekten und Spinnen. Die Haftstrukturen der Geckos bestehen aus Lamellen, die in kleinere mikrometergroße Strukturen unterteilt sind, den sogenannten *setae*. Auch diese sind noch einmal unterteilt in noch kleinere nanometergroße Härchen, den sogenannten *spatulae*. Diese hierarchische Anordnung von immer kleiner werdenden Strukturen begünstigt die Haftung an glatten und rauen Oberflächen. Ein weiteres Beispiel aus der Natur ist der Marienkäfer. Dieser zeigt auch eine Aufspaltung seiner Haftfläche in viele kleine haarige Strukturen, jedoch keine weitere Hierarchie. Beim Marienkäfer besitzt jedes einzelne Haar im Gegensatz zum Gecko einen Steifigkeitsgradienten, der durch eine unterschiedliche Materialzusammensetzung hervorgerufen wird. Die Haare sind an den Wurzeln steif und unelastisch, wohingegen die Spitzen weich und elastisch sind. Auch dies führt zu einer guten Anpassung an verschiedene Oberflächen. Alle Echsen, Spinnen und Insekten mit Haftstrukturen haben gemeinsam, dass sie eine Unterteilung in viele kleine einzelne

Strukturen zeigen. In den wissenschaftlichen Untersuchungen der letzten 20 Jahre konnte gezeigt werden, dass genau diese Kontaktaufspaltung im Vergleich zu einer unstrukturierten Oberfläche zu einer Erhöhung der Haftkraft führt und den Vorteil bringt, dass sich die Haftstrukturen der Tiere vielen verschiedenen Oberflächen sehr gut anpassen können. Das Aufspalten der Kontaktfläche des Fußes trägt nicht nur dazu bei, dass sich die Haftstruktur rauhen Oberflächen besser anpassen kann, sondern auch, dass nicht direkt der ganze Fuß den Kontakt zur Oberfläche verliert, sobald ein Teil nicht mehr in Kontakt ist. Es bildet also eine Barriere gegen ein abruptes Ablösen und sorgt damit für eine stabilere Rissausbreitung als bei einer durchgehenden glatten Oberfläche. Beide Beispiele aus der Natur dienen als Vorbild für künstlich hergestellte Haftstrukturen.

Um diese Strukturen für die Anwendung nachzuahmen, werden häufig Silikone oder Polyurethane verwendet. Durch ihre Elastizität passen sie sich verschiedenen Oberflächen an und sind zudem leicht zu strukturieren. Die Adhäsive können durch Abformung, aber auch durch Spritzguss oder 3D-Druck hergestellt werden. Welche Probengeometrie oder -größe verwendet wird, hängt dabei von der Art der Anwendung ab. Je nach Anwendung, Zeitaufwand und Komplexität reichen die Strukturen von wenigen zehn Nanometern bis zu mehreren Millimetern. Um diese Strukturen für spezifische Prozesse kontinuierlich zu verbessern, ist es wichtig, diese zu charakterisieren und die genauen Funktionsmechanismen zu verstehen.

Die synthetischen Strukturen bestehen, ähnlich wie die Haftstrukturen in der Natur, nicht nur aus einem Härchen, sondern aus einem Verbund von vielen einzelnen Strukturen, die über eine elastische Trägerschicht miteinander gekoppelt sind. Dies führt dazu, dass es in Prozessen schwierig wird das genaue Ablösen des Haftverbundes vorherzusagen, da es neben dem Ablösen der einzelnen Strukturen auch zu einer Wechselwirkung zwischen den Strukturen kommt, die einen Einfluss auf das Gesamtsystem hat.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der *in situ* Untersuchung der kollaborativen Ablösemeechanismen von künstlich hergestellten Polydimethylsiloxan-Haftstrukturen und dem Einfluss von Systemparametern und äußeren Einflüssen, wie Luftdruck, Rauigkeit, Fehlausrichtung und Maschinensteifigkeit. Mit Hilfe der frustrierten Totalreflexion kann das genaue Anhaften und Ablösen der Strukturen mit

einem Glassubstrat beobachtet und mit den wirkenden Normalkräften korreliert werden. Die Ergebnisse können helfen, die Strukturen zu verbessern oder Vorhersagen zu treffen, wann diese versagen. Ein Parameter, der dazu beiträgt das Ablösen der Strukturen genauer zu charakterisieren ist der sogenannte Weibullmodul. In der probabilistischen Bruchmechanik spröder Festkörper wird die Weibull-Statistik verwendet, um die Verteilung streuender Bruchspannungen zu beschreiben. Analog dazu wurden in dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmte Verteilungen der Haftfestigkeit von Fibrillen in einem Array mit Hilfe der Weibull-Statistik beschrieben und im Weiteren mit theoretischen Berechnungen verglichen.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 wird eine Literaturübersicht über den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Dabei werden die grundlegenden Funktionsmechanismen mikrostrukturierter Adhäsive, der Einfluss von Probeneigenschaften und äußeren Einflüssen, die Visualisierung und Beobachtung von Einzelstrukturen und die theoretischen Modelle für die Ablösecharakteristik ganzer Arrays vorgestellt. Kapitel 3 beschreibt die Herstellung der verwendeten Strukturen und den Aufbau, der zur korrelativen Messung der Haftkraft und der Kontaktfläche verwendet wurde. Kapitel 4 diskutiert den Einfluss von Luftdruck und Rauigkeit auf die kollaborativen Ablösemechanismen der einzelnen Haftstrukturen im Verbund. Es werden ferner die Einflüsse von Maschinensteifigkeit, Probenposition und Fehlansrichtung zwischen Probe und Substrat untersucht. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Anwendung der Haftstrukturen in Form von doppel-seitigen Adhäsiven, bei denen die Adhäsion selektiv geschaltet werden kann und gibt erste Einblicke in mögliche Schwachstellen bei der dauerhaften Anwendung der Strukturen.

2 Aktueller Stand der Forschung

Die Erforschung bioinspirierter Haftstrukturen ist schon seit ca. 60 Jahren Gegenstand der Forschung. Erste bedeutende Entdeckungen konnte George de Mestral mit der Entwicklung des Velcro Tapes machen [2]. Seit 20 Jahren sind sogenannte mikrostrukturierte Haftstrukturen Gegenstand der aktuellen Forschung. Dabei reichen die Untersuchungen von biologischen Arbeiten über die Morphologie der Haftstrukturen von Geckos und anderer Tiere bis hin zur genauen Analyse mechanischer Funktionsmechanismen der Haftung solcher Strukturen [3]–[8]. Durch die gute Haftung und die besondere Geometrie der adhäsiven Strukturen wurden die in der Natur vorkommenden Haftsysteme mit Hilfe von synthetischen Materialien wie Silikonen und Polyurethanen nachgeahmt und durch Veränderung der Geometrie oder der Materialeigenschaften immer weiter, bis hin zum industriellen Einsatz der Strukturen, optimiert.

2.1 Inspiration aus der Natur

Der Gecko spielt bei der Untersuchung von strukturierten Haftelementen eine ganz besondere Rolle. Er ist im Vergleich das schwerste Tier, das allein über die Haftstrukturen an seinen Füßen an verschiedenen Oberflächen hinaufklettern und über Kopf laufen kann. Die Größe der für die Haftstrukturen verwendeten Oberfläche A skaliert dabei mit dem Gewicht m mit $A \propto m^{1.02}$ [7]. Beim Gecko entspricht dies etwa 4,3 % seiner Oberfläche, die allein für die Haftstrukturen verwendet wird [7]. Da mit steigender Größe der Tiere die Größe der zur Verfügung stehenden Körperoberfläche pro Volumen abnimmt (die Oberfläche nimmt in der zweiten, das Volumen in der dritten Potenz zu), ist es damit nahezu ausgeschlossen, dass größere Tiere als Geckos senkrechte Oberflächen hochlaufen können. Labonte *et al.* haben dies exemplarisch für einen 180 cm großen und 80 kg schweren Menschen berechnet, bei dem sich eine benötigte adhäsive Fläche von zwei-fünftel seiner Körperoberfläche ergeben würde [7].

Hiller *et al.* und andere Gruppen haben im Laufe der letzten 50 Jahre die Strukturierung des Geckofußes beschrieben [9]–[11]. Im Jahr 2000 untersuchten Autumn *et al.* diese Strukturen genauer und bestimmten die Hafteigenschaften [12]. Der Fuß besteht aus vielen mikrometergroßen Lamellen, die noch mit bloßem Auge sichtbar sind. Betrachtet man jedoch einen solchen Fuß unter dem Mikroskop, so erkennt man, dass jede einzelne Lamelle wiederum aus Elementen, sogenannten *setae* besteht, welche erneut an ihrer Spitze in viele kleine nanometergroße *spatulae* unterteilt sind [3], [6] (siehe **Abbildung 2.1**). Der Geckofuß besitzt ca. 14.400 dieser *setae* pro Quadratmillimeter [13]. Diese hierarchische Unterteilung in viele kleine Strukturen sorgt dafür, dass der Gecko auch an rauen Oberflächen hochklettern kann [14]. Auch andere Tiere, wie zum Beispiel Marienkäfer oder Spinnen, zeigen diese Aufteilung in viele kleine Kontakte an ihren Füßen oder Haftstrukturen. Dabei können die Form, Geometrie und Größe der einzelnen Fibrillen je nach Tier variieren.

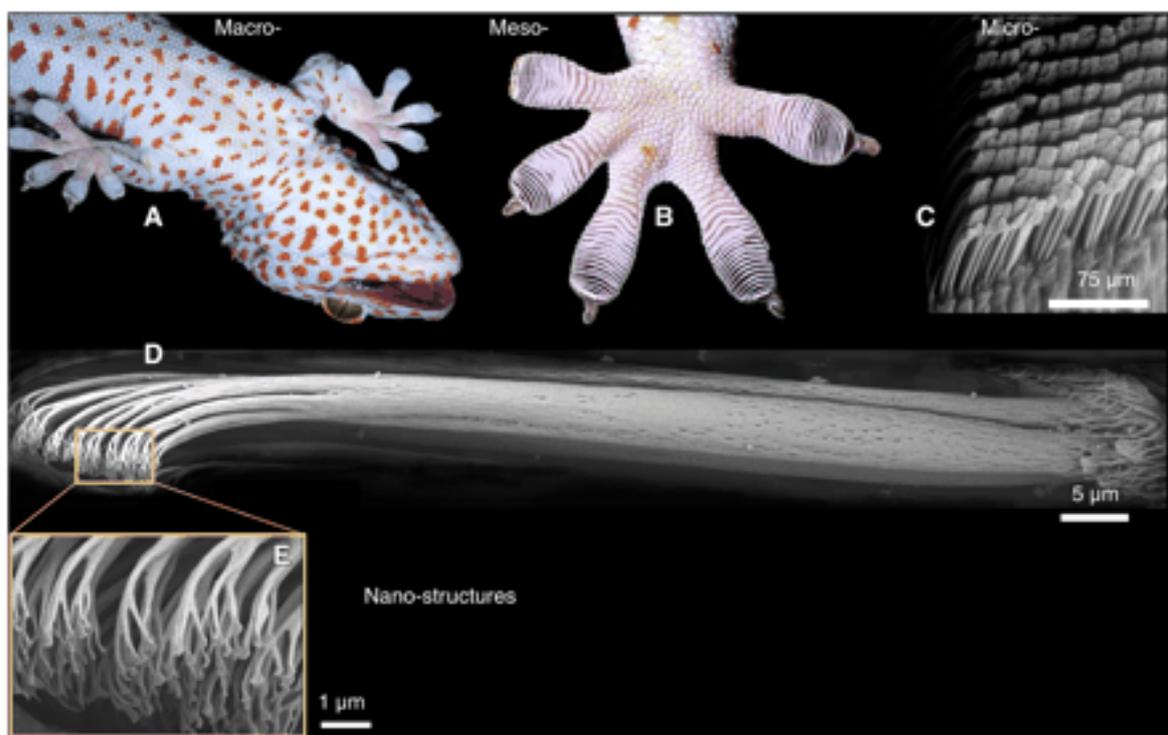


Abbildung 2.1. Abbildung der Struktur eines Geckofußes in verschiedenen Vergrößerungen (entnommen aus [6]). **A** zeigt den Gecko in seiner Gesamtheit. **B** zeigt eine Vergrößerung des Geckofußes bei der die einzelnen Lamellen an den Zehen erkennbar sind. **C** zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme bei der die *setae* zu erkennen sind, die sich an ihrer Spitze erneut in kleinere Nanostrukturen aufteilen. Eine Vergrößerung der *setae*, welche sich in *spatulae* unterteilen, ist in **D** zu erkennen. **E** zeigt eine Vergrößerung der *spatulae*.

2.2 Vorteile der Kontaktaufspaltung

Das Prinzip der sogenannten Kontaktaufspaltung, also das Gliedern einer großen Kontaktfläche in viele kleine Kontakte, wurde im Weiteren für die Entwicklung synthetischer Haftstrukturen übernommen und weiter untersucht [15]–[17]. Es konnte gezeigt werden, dass eine strukturierte Oberfläche oft eine deutlich höhere Haftkraft aufweist als eine unstrukturierte Oberfläche. Zwar ist die Haftkraft im Allgemeinen abhängig von der realen Kontaktfläche, die bei einer unstrukturierten Oberfläche höher zu sein scheint, jedoch besitzen reale Oberflächen immer eine Rauigkeit auf der Nano- oder Mikroskala, die in der Bestimmung der realen Kontaktfläche nicht vernachlässigt werden darf. Das Strukturieren des Kontaktes ermöglicht es, dass sich die Haftstrukturen auch kleinen Rauigkeiten ohne den Nachteil hoher Verzerungsenergien anpassen können und somit die reale Kontaktfläche im Einzelfall sogar vergrößert wird. In der Regel wird die Kontaktfläche jedoch reduziert. Viel entscheidender ist dann jedoch, dass die Aufteilung in mehrere kleine Kontakte eine erhöhte Beständigkeit gegen das Wachstum von Grenzflächenrissen aufweist und damit die Adhäsion steigert.

Bildet sich ein Riss zwischen einer Fibrille und dem Substrat, kann sich dieser nur unter dieser einen Fibrille ausbreiten und hat keinen Einfluss auf die restliche Haftstruktur. Durch die Strukturierung wird also jeder Riss zunächst gestoppt, sodass eine erneute Rissinitiierung an der Grenzfläche zwischen jeder einzelnen Fibrille und dem Substrat zum Ablösen der gesamten Struktur notwendig ist. Bei einer unstrukturierten Oberfläche hingegen würde sich der Riss über die gesamte Grenzfläche ausbreiten. Zudem gibt es bei der Verformung einer Fibrille keinen Energieübertrag auf die nächsten Nachbarn, was ein weiteres Ablösen behindert. Dies macht eine strukturierte Grenzfläche widerstandsfähiger gegen das Abschälen der Probe, Defekte und Rissausbreitung. Eine graphische Zusammenfassung der Vorteile der Kontaktaufspaltung ist in **Abbildung 2.2** zu finden.

Arzt *et al.* konnten zeigen, dass für sphärische Kontakte die Haftkraft F mit dem Faktor \sqrt{n} steigt

$$F' = \sqrt{n}F \quad (1)$$

wobei n die Anzahl an Einzelkontakten ist [15]. Dieser einfache Zusammenhang leitet sich aus der Kontaktmechanik ab. Das Hertz Modells [18], nimm zunächst einen elastischen hemisphärischen Kontakt und ein glattes Substrat als Ausgangspunkt an

$$d^3 = \frac{12RF_{pre}}{E^*}, \quad (2)$$

wobei d der Kontaktdurchmesser, F_{pre} die Druckkraft, R der Radius der Fibrillenspitze und E^* der reduzierte Elastizitätsmodul ist. Die Erweiterung dieses Modells das sogenannte JKR-Modell, benannt nach Johnson, Kendall und Roberts, berücksichtigt zusätzlich die adhäsiven Effekte der Oberflächen [19]. Mit einer Adhäsionsenergie pro Fläche γ ergibt sich dann:

$$d^3 = \frac{12R}{E^*} \left\{ F + 3\pi R\gamma + [6\pi R\gamma F + (3\pi R\gamma)^2]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3)$$

Für die Haftkraft folgt ein linearer Zusammenhang in Abhängigkeit mit dem Kugelradius:

$$F = \frac{3}{2}\pi R\gamma \quad (4)$$

Spaltet man nun die Kontaktfläche mit dem Radius R in n Kontakte mit dem Radius R/\sqrt{n} auf so ergibt sich Gleichung 1.

Die Reduzierung der Größe einzelner Kontakte scheint dabei vorteilhaft. Gao *et al.* zeigen dies an einem theoretischen Modell, welches einen unvollständigen Kontakt zwischen Fibrille und Substrat annimmt [20]. Dazu nehmen sie einen Parameter hinzu, der den genauen prozentualen Anteil der Kontaktfläche berücksichtigt. Damit beziehen sie Unregelmäßigkeiten und Fehler in der Kontaktfläche mit ein. Sie zeigen auch, dass es eine Sättigung in der maximalen Haftkraft gibt und diese bei einer kritischen Größe der Kontaktfläche auftritt. Für den Gecko berechnen sie eine kritische Größe des Kontaktradius von 225 nm, was mit der Größenordnung der *spatula* (100-250 nm) übereinstimmt. Damit können sie zeigen, dass die Haftstrukturen des Geckos so entwickelt sind, dass sie eine maximale Haftfestigkeit erreichen und gleichzeitig mögliche Fehler in der Kontaktfläche tolerieren.

Auch Jagota und Hui beschreiben, dass es eine kritische Größe gibt, bei der die Fibrillen fehleranfällig werden und sich unter spannungskontrollierten Bedingungen

ablösen [21]. Nach ihnen geschieht dies, wenn der Radius R der Fibrille in der Größenordnung der Barenblattlänge l_B liegt, welche die Länge angibt auf der kohäsive Wechselwirkungen begrenzt werden:

$$R \leq l_B = \frac{2\pi W_{ad} E_s^*}{\sigma_0^2} \quad (5)$$

$W_{ad} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ Adhäsionsarbeit, σ_0 Grenzflächenspannung, $E_s^* = E/(1 - \nu^2)$ reduzierter Elastizitätsmodul und ν Poissonverhältnis. Für den defektsensitiven Bereich, in diesem Bereich steigt die Haftspannung mit abnehmenden lateralen Abmessungen an, haftet eine strukturierte Probe demnach stärker als eine unstrukturierte, wenn:

$$\frac{A}{c} > \left(\frac{w^2}{c^2 \pi} \right)^{\frac{1}{\lambda}} \quad (6)$$

c Radius der Fibrille, A Probenradius, w minimale Abstand zwischen den Fibrillen, λ ist abhängig vom Poissonverhältnis. Wenn die Ablösung der Fibrille durch die Kohäsionsspannung bestimmt wird, ist eine weitere Reduzierung der Größe nicht mehr von Vorteil.

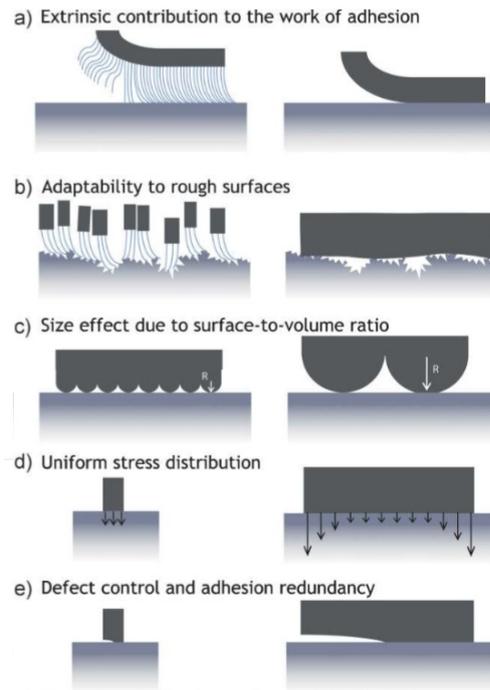


Abbildung 2.2. Vorteile der Kontaktaufspaltung (entnommen aus [16]). **a)** extrinsischer Beitrag zur Adhäsionsarbeit. **b)** Anpassung an raue Oberflächen. **c)** Größeneffekt bedingt durch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis. **d)** Gleichmäßige Spannungsverteilung. **e)** Widerstandsfähigkeit gegen Defekte.

2.3 Rissausbreitung

Bei Betrachtung der Rissausbreitung ist vor allem die Energiefreisetzungsrates von Interesse, die zur Ausbreitung eines Grenzflächenrisses erforderlich ist. Um einen Grenzflächenriss zu initiieren und damit eine Ablösung der Struktur vom Substrat herbeizuführen, muss – unter hier angenommenen Gleichgewichtsbedingungen – die extern zugeführte Energiefreisetzungsrates für die Trennung der Grenzflächen größer als die intrinsische Adhäsionsarbeit sein. Die Energiefreisetzungsrates ist dabei die inkrementelle Änderung der potenziellen Energie, wenn der Riss um eine Einheitsfläche voranschreitet [21]. Die Adhäsionsarbeit W_{ad} leitet sich aus der Kraft F pro Strecke dx ab:

$$W = \int F dx. \quad (7)$$

Erweitert mit dem Volumen V ergibt sich:

$$W = \int F dx \left(\frac{V}{V} \right) = \int F dx \left(\frac{V}{A \cdot l} \right) = \int \underbrace{\left(\frac{F}{A} \right)}_{\sigma} \cdot \underbrace{\left(\frac{dx}{L} \right)}_{d\epsilon} \cdot V \quad (8)$$

dabei ist A die Fläche und l die Länge. Hieraus leitet sich mit Hilfe des Hooke'schen Gesetzes die mechanische Arbeit SE ab, die die aufgebrachte Zugspannung an einem Körper leistet:

$$SE(\sigma) = \int E\epsilon d\epsilon \cdot V = \frac{1}{2} E\epsilon^2 V = \frac{\sigma^2}{2E} \cdot V \quad (9)$$

Damit sich überhaupt ein Riss der Länge a bilden kann, wird die Energie E_b benötigt, um zunächst die Bindungen zu brechen:

$$E_b = 2\gamma_s ab \quad (10)$$

γ_s ist die Energie, die benötigt wird, um die atomare Bindung einer bestimmten Fläche aufzubrechen und b ist die Dicke des betrachteten Festkörpers, durch den sich der Riss ausbreitet. Wird nun an diesem Festkörper gezogen und liegt dabei eine Spannung senkrecht zur Rissausbreitung an, wird der Riss fortschreiten und Energie wird freigesetzt. Nach Griffith ergibt sich für die mechanische Energie aus Formel (9):

$$SE = \frac{\sigma^2}{2E} V - \frac{\sigma^2}{2E} b\pi a^2 \quad (11)$$

Diese setzt sich aus der mechanischen Energie des Körpers ohne Riss und der für den Rissfortschritt benötigten Energie zusammen. Um nun berechnen zu können, ob der Riss instabil ist, also der Riss weiter fortschreitet, muss die Energie des gesamten Systems betrachtet werden, die sich aus der Energie der atomaren Bindung und der Spannungsenergie zusammensetzt:

$$\begin{aligned} E_{\text{gesamt}} &= E_b + SE \\ &= 2\gamma_s ab + \frac{\sigma^2}{2E} V - \frac{\sigma^2}{2E} b\pi a \end{aligned} \quad (12)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass kleine Risse stabil sein können, da für ein weiteres Fortschreiten des Risses zusätzliche Energie in das System eingebracht werden müsste. Bei großen Rissen kommt es jedoch zu einem Fortschreiten des Risses

und damit zu einem instabilen Risswachstum. Die Bedingung des instabilen Risswachstum ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{gesamt}}{da} &= 0 \\ 2\gamma_s b - \frac{\sigma^2}{E} b\pi a &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

Damit ergibt sich die kritische Spannung, bei der sich der Riss ausbreitet zu:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi a}} = \sqrt{\frac{G_c E}{\pi a}} \quad (14)$$

Wobei G_c die sogenannte kritische Energiefreisetzungsrate ist, bei der sich ein Riss weiter ausbreitet:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (15)$$

Die angestellten Betrachtungen wurden zunächst für Risse in einem homogenen Material entwickelt. Die Energiefreisetzungsrate wurde im Weiteren von Glassma-ker *et al.* auch für filmterminierte mikrostrukturierte Adhäsive aus PDMS angewendet und der Vergleich zur Rissausbreitung bzw. zum Stoppen der Risse im kristallinen Festkörper gezogen [22]. Es wurden dazu experimentell Fibrillen mit Höhen zwischen 50 und 65 μm und einem Abstand der Fibrillen von 38, 62 und 87 μm und eine unstrukturierte Referenzprobe verwendet und mit Hilfe eines sphärischen *Indenters* die Haftkraft gemessen. Zudem wurde mit Hilfe einer Kamera, bzw. mit einem optischen Mikroskop durch die transparente Probe, das Risswachstum beobachtet und die Länge des Risses bestimmt. Mit dieser Kenntnis kann die kritische Energiefreisetzungsrate berechnet werden. Es gilt analog zu Formel (15):

$$G_c = \frac{1}{b} \frac{d}{da} \left(\int_0^{\Delta} \underbrace{\frac{F(\Delta)d\bar{\Delta}}{}}_{\text{Geamtarbeitseintrag ins System}} - \underbrace{\frac{F\Delta/2}}_{\text{gespeicherte elastische Energie}} \right) \quad (16)$$

mit dem Fahrweg der Probe Δ . Es wird ein lineares Kraft-Weg Verhalten angenommen. Mit dieser Formel und den experimentellen Daten konnten sie die Energiefreisetzungsrate für die verschiedenen Probengeometrien bestimmen. Sie konnten zeigen, dass der Abstand der Fibrillen zueinander einen Einfluss auf die gemessene Energiefreisetzungsrate hatte. Die Proben mit dem geringsten Fibrillenabstand zeigten die geringste Energiefreisetzungsrate. Ein genauer Trend konnte aber

experimentell nicht vorhergesagt werden. Zudem zeigt sich zwischen dem *Indenter* und der unstrukturierten Probe ein anderes Ablöseverhalten als bei der strukturierten Probe. Die Referenzprobe zeigte wie erwartet eine sphärische Kontaktfläche, wohingegen die strukturierte Probe eine hexagonale Kontaktfläche zeigt. Diese Kontaktfläche zeigt die Anordnung der Fibrillen unterhalb des dünnen Films. Außerdem ist die Kontaktfläche höher und die kompressive Vorkraft geringer für die strukturierte Probe. Es zeigt eine geringere Steifigkeit der Probe. Diese wird verringert, je größer der Abstand der Fibrillen ist. Zudem zeigt sich im Ablöseprozess der strukturierten Probe ein sogenanntes „*contact pinning*“. Die Kontaktfläche verringert sich nicht direkt und kontinuierlich nachdem der Abstand zwischen *Indenter* und Probe vergrößert wird, wie es für die Referenzprobe der Fall ist, sondern bleibt zunächst konstant. Außerdem ist die maximale Haftkraft um den Faktor 1,5 bis 3,5 höher und die Hysterese zwischen Indentation und Zurückziehen höher als bei der Referenzprobe. Es wird also mehr Arbeit benötigt, um die Probe abzulösen. Um den Zusammenhang zwischen dem „*contact pinning*“ und der höheren Adhäsion der strukturierten Probe zu verstehen, verwenden Glassmaker *et al.* ein zweidimensionales theoretisches Modell, welches in **Abbildung 2.3** dargestellt ist. Dabei nehmen sie einen semi-unendlichen Riss entlang der Grenzfläche an. Betrachtet man nun die Ausbreitung des Risses entlang der Grenzfläche, so ist die Energie, die pro Flächeneinheit benötigt wird, um die beiden Oberflächen voneinander zu trennen, die Adhäsionsarbeit W_{ad} . Damit sich der Riss im stabilen Gleichgewicht befindet gilt also:

$$G_L = W_{ad}, \quad \frac{dG_L}{dl} < 0 \quad (17)$$

mit der elastischen Verzerrungsenergie G_L , die lokal aus dem Material unmittelbar neben der Rissgrenze freigesetzt wird und der Risslänge l . Außerdem wird angenommen, dass aufgrund der periodischen Natur der fibrillären Mikrostruktur die aus dem Material verfügbare Energiefreisetzungsrate G_L periodisch in Abhängigkeit von der Rissposition variieren wird. Wenn nun von außen Energie in das System eingebracht wird, mit einer Rate G_R pro Längeneinheit der Rissausdehnung, dann erhält man durch die Energieerhaltung analog zum Rissstopp durch das Gitter im Festkörper:

$$G_L = \underbrace{\bar{G}_R}_{\text{Energieeintrag}} - \underbrace{\frac{dW_S}{dl}}_{\text{Änderung der gespeicherten elastischen Energie}} \quad (18)$$

Das heißt, dass die eingebrachte Energie entweder von der fibrillären Struktur ($dW_S/dl > 0$) absorbiert wird oder für die Arbeit der Rissausbreitung zur Verfügung steht. Für den Fall, dass die fibrilläre Struktur Energie freisetzt ($dW_S/dl < 0$) steht mehr Energie zur Rissausbreitung zur Verfügung. Beobachtungen aus den Experimenten zeigen, dass Energie aus der Struktur freigesetzt wird, wenn der Riss unter einer Fibrille ($dW_S/dl < 0$) hindurchgeht und absorbiert wird, wenn sich der Riss zwischen den Fibrillen befindet ($dW_S/dl < 0$). Außerdem kann angenommen werden, dass sich die Energiefreisetzungsrates und die Energiespeicherungsrate mit der eingebrachten Kraft ändert:

$$\frac{dW_S}{dl} = \alpha G_R \quad (19)$$

wobei α ein Geometrieparameter ist, der eine Periodizität des Fibrillenabstandes $2w$ besitzt. Das heißt, wenn der Riss eine periodische Zelle durchquert, entspricht die aufgenommene Arbeit der freigesetzten Arbeit, sodass gilt:

$$\int_0^{2w} \frac{dW_S}{dl} dl = 0 \quad (20)$$

Setzt man Gleichung (20) in Gleichung (17) ein, so ergibt sich für die Adhäsionsarbeit:

$$W_{ad} = \frac{1}{2w} \int_0^{2w} G_c dl = \bar{G}_c \quad (21)$$

wobei \bar{G}_c der Mittelwert der extern zugeführten Energiefreisetzungsrates ist. Diese theoretische Betrachtung erklärt das „*contact pinning*“, bzw. das Aufhalten des Rissfortschritts. **Abbildung 2.3 c** zeigt die lokal freigesetzte Verformungsenergie des Materials in Abhängigkeit der Risslänge in Bezug auf den Fibrillenabstand und verdeutlicht das Auftreten von stabilem und instabilem Risswachstum.

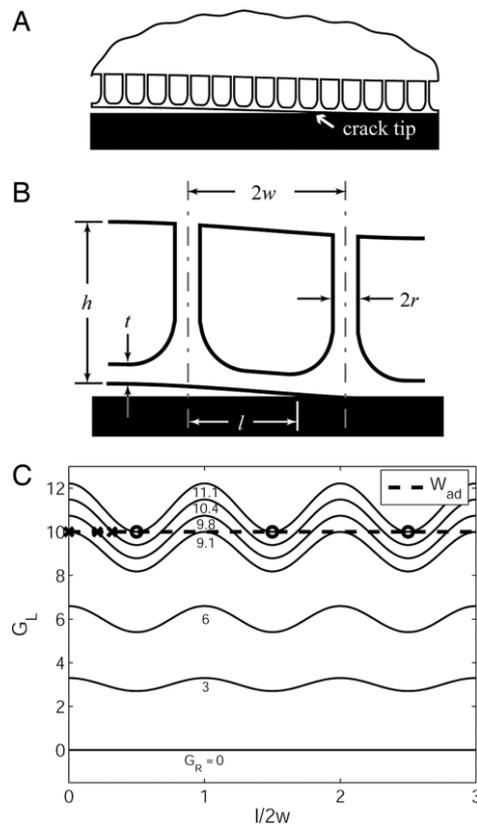


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung des theoretischen Modells zur Erklärung des „contact pinnings“ (entnommen aus [22]). **A** Zweidimensionale Darstellung des filmterminierten fibrillären Systems. Zu erkennen ist die Ausbreitung eines Grenzflächenrisses zwischen Probe und Substrat. **B** Darstellung der sich wiederholenden Geometrie der Probe. **C** Veränderung der lokalen Energiefreisetzungsrates die dem Riss zur Verfügung steht G_L , in Abhängigkeit von der Risslänge l .

2.4 Die *mushroom*-Struktur

Auch die Geometrie der Fibrillenspitzen ist entscheidend für die Haftkraft [21], [23]–[29]. Eine vielfach verwendete Geometrie der Fibrillenspitze ist die sogenannte *mushroom*-Struktur. Diese zeichnet sich durch eine symmetrische Aufweitung an der Spitze der Fibrille aus, deren Struktur an einen Pilz erinnert. Die Struktur besteht zunächst aus einem zylinderförmigen Stempel, der dann an der oberen Spitze eine Aufweitung zeigt (siehe **Abbildung 3.3 a**). Die Kontaktfläche jedes einzelnen Stempels ist aber wiederum flach und glatt und besitzt eine runde Form, die genau oberhalb des Zylinders liegt. Weitere verwendete Geometrien sind zum Beispiel Fibrillen mit einer sphärischen Krümmung am Ende oder asymmetrisch über dem Stempel

angeordnete Aufweitungen [23]. Bei der Herstellung der Strukturen sind verschiedene Design-Parameter zu beachten, die die Adhäsion beeinflussen können. Zum Beispiel spielt der Durchmesser der Fibrillenspitze, der Durchmesser und die Länge des Stempels und auch die Dicke des *mushrooms* eine entscheidende Rolle. Spuskanyuk *et al.* haben auf Grundlage von experimentellen Daten ein Modell entwickelt, um die Spannungsverteilung für verschiedene Spitzengeometrien zu bestimmen und damit die experimentellen Ergebnisse zu erklären [29]. Sie berücksichtigen in dieser Arbeit auch unterschiedliche Lokalisationen von Defekten in der Kontaktfläche, die je nach Spitzengeometrie unterschiedliche Einflüsse auf die Spannungsverteilung an der Grenzfläche haben können. Die Arbeit von Balijepalli *et al.* zeigt zusätzlich, dass eine möglichst dünne *mushroom*-Spitze und ein kleiner Fibrillendurchmesser die Adhäsion begünstigen [30]. Die Spannungsverteilung an der Grenzfläche zwischen Fibrillenspitze und Substrat eines einfachen zylindrischen Stempels zeigt eine Singularität am Rand des Stempels, die zur Ablösung führt. Bei Strukturen mit *mushroom*-Spitze wird die Spannung am Rand reduziert und es entsteht eine Spannungserhöhung im Zentrum der Fibrille, die das Risswachstum initiiert [29], [30]. Dies führt dazu, dass bei Wahl der richtigen Parameter theoretisch eine Haftfestigkeit nahe der Kohäsionsspannung an der Grenzfläche erreicht werden kann.

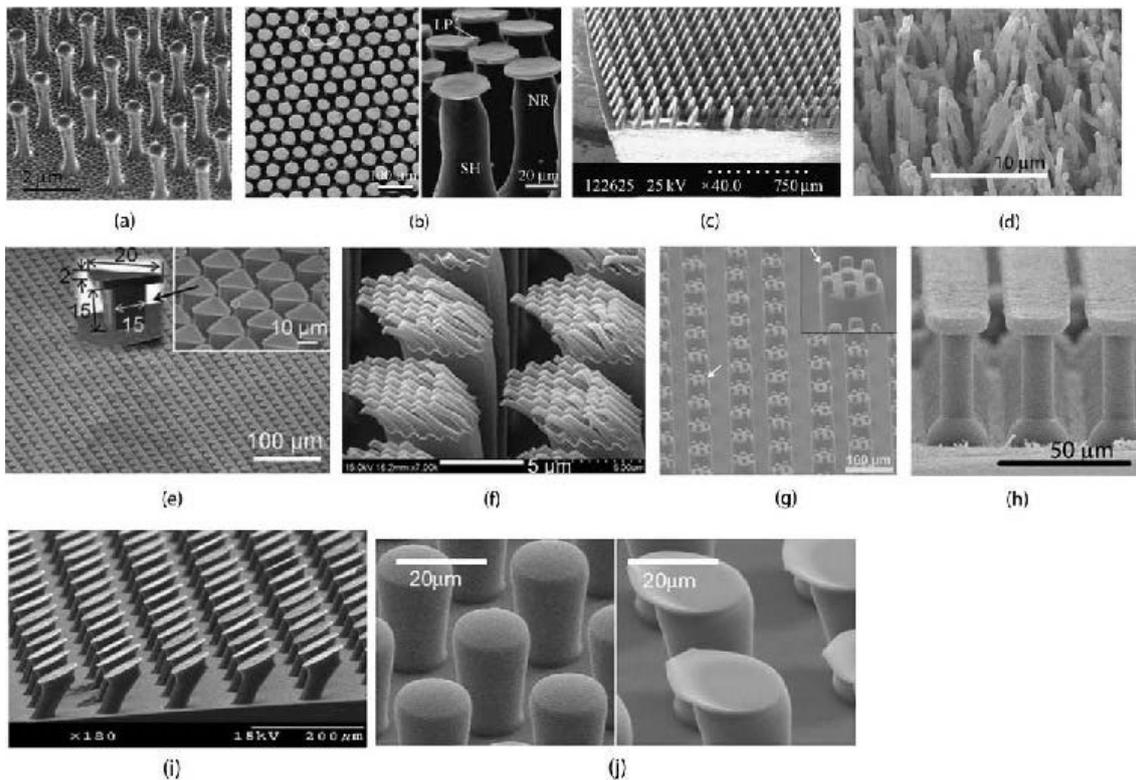


Abbildung 2.4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener synthetisch hergestellter Fibrillengeometrien (entnommen aus [31]).

2.5 Experimentelle Beobachtungen des Ablösens von Einzelfibrillen

Neben den theoretischen Berechnungen wurden experimentelle Untersuchungen zu den Haftkräften der synthetisch hergestellten Haftstrukturen gemacht [26], [32], [33]. Auch hier wurden die Haftkräfte gemessen und das Risswachstum an einzelnen Fibrillen untersucht.

Heepe *et al.* haben mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera das Risswachstum beim Ablösen einer Fibrille im Falle einer zylinderförmigen und einer *mushroom*-Struktur getestet [33]. Sie konnten zeigen, dass sich die Strukturen ohne *mushroom*, wie theoretisch vorausgesagt, vom Rand aus ablösen. Die *mushroom*-förmigen Strukturen zeigen hingegen ein anderes Ablöseverhalten, welches in drei Phasen unterteilt werden kann. Zunächst verringert sich die gesamte Kontaktfläche der Fibrille um 25 % bevor ein Riss entsteht und sich quasi-statisch im Zentrum der Fibrille ausbreitet. Ab einer bestimmten Rissgröße destabilisiert sich das System und es

kommt zum spontanen Ablösen der Fibrille. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen [30]. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur zunächst an Defekten ablöst, was zu dem Schluss führt, dass es im Prinzip möglich ist, das Ablösen vorauszusagen, sofern die genaue Topografie bekannt ist.

Ein ähnliches Verhalten konnte auch von Affereante und Carbone beobachtet werden [34]. Sie beschreiben drei theoretische Ablösemechanismen, die auftreten können: (i) Risswachstum an der äußeren Kante, (ii) Ausbreitung von Grenzflächendefekten im Inneren der Kontaktfläche und (iii) ein Ablösen durch das Erreichen der theoretischen Kontaktfestigkeit. Wie auch schon bei Balijepalli *et al.* beschrieben, verhindert die *mushroom*-Geometrie ein Risswachstum, welches vom Rand ausgeht, wodurch ein Risswachstum ausgehend von Defekten in der Grenzfläche wahrscheinlicher wird. Dieses Risswachstum lässt sich, je nachdem wo der Riss genau auftritt und wie groß er ist, laut Afferante und Carbone in drei unterschiedliche Phasen aufteilen (siehe **Abbildung 2.5**). Beim sogenannten „*pillar adhesion regime*“ löst sich die Probe auf Grund von Grenzflächendefekten ab. Nach der Theorie der Bruchmechanik wird zum Ablösen der Probe eine kritische Spannung von:

$$\sigma = \left(\frac{2 \Delta\gamma E^*}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

benötigt, mit der Rissgröße a und der Grenzflächenenergie $\Delta\gamma$. Das sogenannte „*plate adhesion regime*“ tritt auf, wenn der Riss den äußeren Rand des Stempels erreicht. In diesem Fall hat die Geometrie nur den Vorteil, dass die Spannungssingularität an der Kante vermieden wird. Sie trägt jedoch nicht zu einer Verbesserung der Haftspannung bei. Das dritte Regime ist das sogenannte „*membrane adhesion regime*“, in dem es zu einem Abschälen der *mushroom*-Membran vom Substrat kommt. Dies führt zu einem stabilen Risswachstum und damit zu einem Anstieg in der getragenen Last.

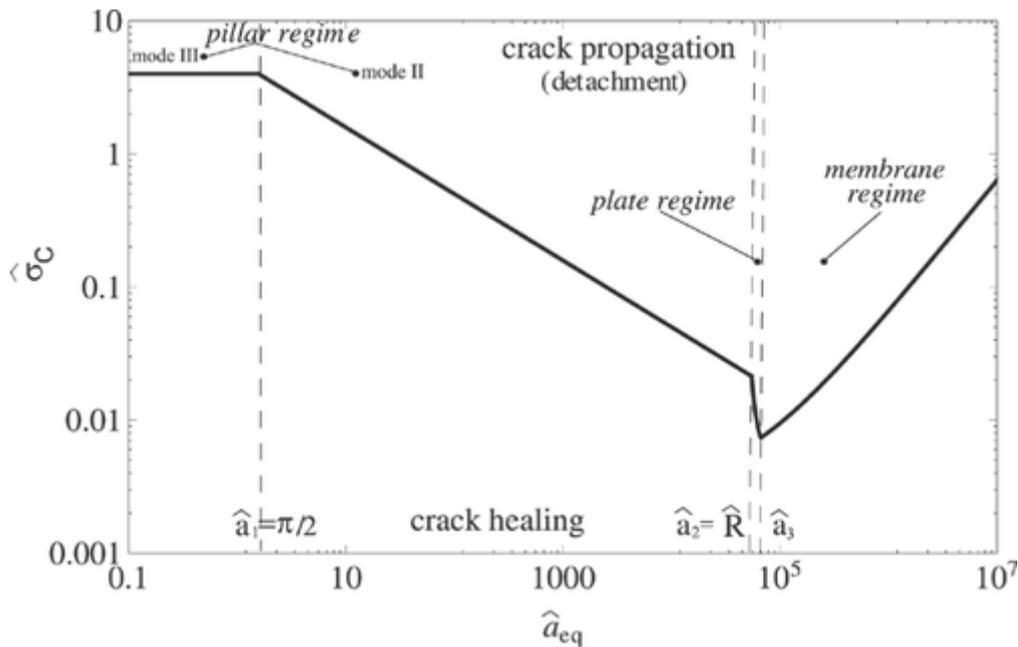


Abbildung 2.5. Einteilung der Adhäsionsregime bei Haftstrukturen mit mushroom-Geometrie aus [34]. Dimensionslose kritische Spannung σ_c bei der sich die Fibrille ablöst als Funktion der dimensionslosen Risslänge a_{eq} . Die vertikalen Linien markieren die verschiedenen Adhäsionsregime.

Neben den optischen Untersuchungen an einzelnen Fibrillen mit mushroom-Geometrie konnten auch die Ablösemechanismen und damit die Funktionsweise des Haftens einzelner Kompositstrukturen bei verschiedenen Gegebenheiten untersucht werden. [35], [36]. Hier zeigen sich neben den *center cracks* und *edge cracks* auch sogenannte *finger cracks*. Diese konnten bei Messungen beobachtet werden, bei denen das Verhältnis des Radius der Kontaktfläche, in diesem Falle der Radius a_0 , des verwendeten Indenters zur Dicke des Materials h größer als 1 ist (siehe **Abbildung 2.6**). Durch die gegebene Spannungsverteilung würde sich eigentlich eine Kavität in der Mitte der Fibrille ausbilden. Bei weichen Materialien kann sich jedoch keine Kavität bilden, da der äußere Atmosphärendruck zu groß ist. Da das Material nicht gegen den Druck arbeiten kann, bilden sich *finger cracks* (siehe **Abbildung 2.6** rechts) [37]. Dies zeigt, dass nicht nur die Geometrie der Strukturen, sondern auch die Materialeigenschaften wichtige Parameter für die Mechanismen des Ablöses darstellen.

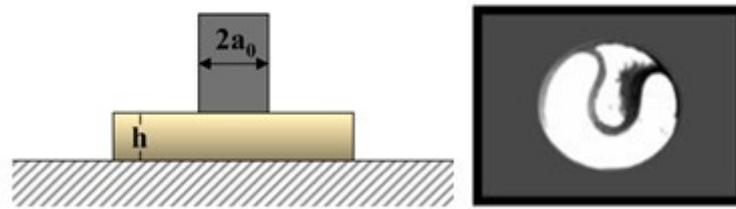


Abbildung 2.6. Messaufbau zur Beobachtung von *finger cracks* (links) und schematische Abbildung eines *finger cracks* (rechts) (entnommen aus [37]).

2.6 Korrelatives Ablöseverhalten von Fibrillen in einem Verbund

2.6.1 Theoretische Modelle

Neben dem Ablöseverhalten einzelner Fibrillen spielt auch die Kopplung zwischen den Fibrillen und damit das kollektive Ablöseverhalten eine entscheidende Rolle. 2008 veröffentlichten Long *et al.* eine Arbeit zum Einfluss der Trägerschicht auf die Adhäsionseigenschaften eines fibrillären Arrays bei gleichmäßiger Kraftverteilung der Strukturen [38]. Sie konnten theoretisch und experimentell zeigen, dass die maximale Haftkraft mit steigender Trägerschichtdicke abnimmt. Die theoretischen Berechnungen können die experimentellen Daten jedoch nicht genau beschreiben, da weitere Details zur Ablösestatistik, wie beispielsweise eine Verteilung der Haftkraft innerhalb des Arrays, benötigt werden.

2016 wurden zudem theoretische Berechnungen von Bacca *et al.* zum Verhalten von Fibrillen, die über ihre Trägerschicht mit einander verbunden waren, veröffentlicht [39]. Als Ausgangspunkt wird ein quadratisches Array von N Fibrillen angenommen, bei der unter perfekten Bedingungen die Summe der Kräfte einzelner Strukturen f_i die Gesamtkraft F ergibt

$$F = \sum_{i=1}^N f_i. \quad (23)$$

Der Kraftanstieg jeder Fibrille wird mit zunehmender Dehnung u als linear angenommen. Zusätzlich wird jedoch eine Kopplung über die Trägerschicht (BL) hinzugenommen, welche sich elastisch deformiert

$$u_i = u_i^{fib}(f_i) + \sum_{j=1}^N u_i^{BL}(f_j) . \quad (24)$$

Diese Verformung führt bei einer gleichen Kraftverteilung der Fibrillen und bei einer elastischen Trägerschicht zum Ablösen der Fibrillen von den äußeren Ecken des Arrays zur Mitte hin. Um möglichst große Haftkräfte zu erreichen, müsste die Kraft auf alle Fibrillen gleichmäßig verteilt werden, was sich in einem gleichzeitigen Ablösen aller Strukturen zeigen würde. Dies wird aber durch die elastische Kopplung der Fibrillen über die Trägerschicht verhindert. Außerdem können Einflüsse wie Fehlausrichtung von Probe und Substrat ein gleichzeitiges Ablösen verhindern. Um ein ungleichmäßiges Ablösen der Fibrillen durch Verkippung zu vermeiden, können Parameter – wie die Steifigkeit des Materials – verändert werden. Weichere Materialien können sich dem Substrat besser anpassen, führen jedoch zu einer stärkeren Kopplung über die Trägerschicht. In Bezug auf die Anwendung muss hier ein Kompromiss zwischen dem Erreichen einer gleichen Kraftverteilung und der Beständigkeit gegen Fehlausrichtung gefunden werden. Das Modell zeigt, dass durch die graduelle Anpassung der Steifigkeit der Fibrillen im Array die Wechselwirkung mit der Trägerschicht genutzt werden kann, um eine gleichmäßige Kraftverteilung und damit ein gleichzeitiges Ablösen aller Fibrillen zu erreichen. Zudem konnten Bacca *et al.* zeigen, dass die Gleichmäßigkeit der Kraftverteilung mit zunehmender Größe des Arrays abnimmt.

Porwal *et al.* berichten in ihrer Publikation von 2008 von dem Problem, dass zumeist deterministische Parameter zur Bestimmung der maximalen Haftkraft angenommen werden und damit die berechnete Kraft meist höher liegt als die tatsächlich experimentell gemessene Kraft [40]. Kleine Längenunterschiede der Fibrillen (Rauigkeit etc.) haben jedoch einen Einfluss auf die Haftkraft jeder einzelnen Fibrille und sorgen dafür, dass die reale Kraft unter der theoretisch ermittelten Kraft liegt. Sie haben dazu Monte Carlo Simulationen durchgeführt, um die statistische Haftkraft zu bestimmen, wenn die Längen der Fibrillen gleich oder normalverteilt sind. Die Ergeb-

nisse zeigen, dass die Haftkraft in beiden Fällen normalverteilt ist. Zusätzlich konnten sie zeigen, dass mit steigender Anzahl an Fibrillen im Array die mittlere Kraft, die jede einzelne Fibrille trägt, geringer wird.

Zudem veröffentlichten McMeeking *et al.* 2008 eine Arbeit, die Defekte bei der Adhäsion von fibrillären Adhäsiven berücksichtigt [41]. Sie zeigen, dass die Haftkraft linear abhängig von dem Umfang der Kontaktfläche S einer solchen Struktur ist. Zur Beschreibung dieses Phänomens wird die Analogie zum Bruch spröder Feststoffe gezogen, wobei angenommen wird, dass das Ablösen der Fibrille der Weibull-Statistik und der globalen Kraftverteilung gehorcht. Dabei wird angenommen, dass die hergestellten Fibrillen immer Defekte besitzen, die die Adhäsion beeinflussen, da diese zu Spannungskonzentrationen führen und es somit zu einer breiten Verteilung in der Haftfestigkeit kommt. Nach Weibull gilt dann für die Wahrscheinlichkeit, dass es zum Bruch kommt, bzw. dass eine Struktur versagt, wenn:

$$\frac{N_a}{N} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{f}{\beta} \right)^m \right] \quad (25)$$

Wobei β ein Skalierungsparameter, m der sogenannte Weibullmodul (Formparameter), f die Kraft einer Fibrille, bzw. die gemessene Kraft einer Keramik und N_a/N der normierte Anteil an Fibrillen in Kontakt ist. Angenommen, dass die Defekte zufällig am Rand der Fibrille verteilt sind und eine hohe Defektdichte vorliegt, ergibt sich für den betrachteten Fall die Wahrscheinlichkeit, dass eine Fibrille noch in Kontakt ist:

$$\Phi(\sigma, S) = \exp \left[- \left(\frac{S}{S_0 \Sigma_0} \right) \int_0^\sigma g(\Sigma) d\Sigma \right] \quad (26)$$

wobei $g(\Sigma)d\Sigma$ die Verteilung der Defekte bei einer Fibrille ist, S_0 und Σ_0 Referenzparameter des Umfangs und der Kraft. Σ ist die Haftspannung für eine Fibrille mit Defekten der Ausdehnung a

$$\Sigma = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2E^* \gamma}{\pi a}} \quad (27)$$

mit dem reduzierten E-Modul E^* , der Grenzflächenenergie γ und einem Faktor B , der von der Form des Defektes abhängt. Dies zeigt, dass je größer der Umfang S

einer Fibrille ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Fibrille ablöst. Besitzt das Array also kleinere Fibrillen bei gleicher Kontaktfläche, so ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass sich die Fibrillen ablösen. Im Weiteren wird angenommen, dass alle Fibrillen des Arrays in Kontakt mit dem Substrat sind und die Zugspannung gleichmäßig erhöht wird. Für die Gesamtkraft auf das Array mit N gleichen Fibrillen gilt dann:

$$F = \frac{S^2}{4\pi} \sum_{j=1}^N \sigma_j \Phi(\sigma_j, S) \quad (28)$$

wobei σ_j die Spannung an der Fibrille j ist. Bei Annahme einer globalen Kraftverteilung kann dies umgeschrieben werden zu:

$$F = \frac{NS^2\sigma}{4\pi} \Phi(\sigma, S) \quad (29)$$

Bei einer kraftkontrollierten Messung kommt es zum Ablösen, nachdem die Kraft ihr Maximum $\frac{dF}{d\sigma} = 0$ erreicht, was zu einer Spannung σ_j in jeder Fibrille führt mit:

$$\frac{\sigma_p}{\Sigma_0} g\left(\frac{\sigma_p}{\Sigma_0}\right) = \frac{S_0}{S} \quad (30)$$

Dies eingesetzt in Formel (29) ergibt für die maximale Haftkraft:

$$F = \frac{NS^2\sigma_p}{4\pi} \exp\left[-\frac{S\sigma_p}{S_0\Sigma_0} \int_0^1 g\left(\frac{\sigma_p}{\Sigma_0} \frac{\Sigma}{\sigma_p}\right) d\left(\frac{\Sigma}{\sigma_p}\right)\right] \quad (31)$$

Im Weiteren wird nun eine Weibullverteilung der Haftfestigkeit angenommen. Dann ergibt sich für die Verteilung der Defekte:

$$g(\Sigma) = \frac{m\Sigma^{m-1}}{S_0\Sigma_0^m} \quad (32)$$

und für die maximale Haftkraft folgt:

$$F_p = \underbrace{\left(\frac{S_0}{m}\right)^{\frac{1}{m}} \Sigma_0}_{\psi} \exp\left[-\frac{1}{m}\right] \frac{1}{4\pi} NS^2 \frac{1}{m} = \Psi NS^n \quad (33)$$

Daraus folgt, dass je nachdem wie breit die Verteilung in der Haftfestigkeit der Fibrillen ist, die Kraft mit einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von $1 \leq n \leq 2$ beschrieben werden kann, wobei $n = 2 - 1/m$. In experimentellen Studien ist es jedoch schwierig, die genaue Defektdichte, bzw. Defektverteilung jeder Fibrille zu bestimmen. Um die Weibull-Statistik als Mittel zur Vorhersage der globalen Haftkraft nutzen zu können, ist es demnach notwendig, eine vereinfachte Darstellung zu entwickeln, deren Parameter experimentell ermittelt werden können. Aus experimenteller Sicht muss dazu das Ablösen jeder einzelnen Fibrille im Array bestimmt werden und mit den entsprechenden Kräften korreliert werden, um eine genaue Verteilung der Haftkraft zu erhalten.

2.6.2 Experimentelle Untersuchungen

Erste experimentelle Untersuchungen, die einen Verbund von mikrostrukturierten PDMS Adhäsiven betrachten, greifen auf die Emission von Lichtblitzen zurück, die beim Ablösen auf Grund von Oberflächenladungen sichtbar werden [42]. Brörmann *et al.* konnten dabei zeigen, dass sich ein Teil der Fibrillen schon ablöst bevor die maximale Haftkraft erreicht wird.

Auch andere Arbeiten haben sich bereits mit der Visualisierung der Kontaktfläche in Zusammenhang mit Adhäsion befasst. Endlein *et. al.* konnten mit Hilfe von Totalreflexion die Kontaktfläche von lebenden Fröschen auf einer zylinderförmigen Oberfläche bestimmen. Dazu wurde das Licht von LEDs in transparente Zylinder eingekoppelt. Klettert der Frosch die Zylinder hinauf, wird das Licht am Kontakt zum Zylinder gestreut, sodass dort helle Bereiche sichtbar werden und der restliche Hintergrund dunkel bleibt. Diese Messungen konnten zudem mit Kraftmessungen von Reibung und Adhäsion korreliert werden [43].

Die Publikation von Nase *et. al.* [44] zeigt die Visualisierung der Kontaktfläche von PDMS-Schichten verschiedener Mischungsverhältnisse von Präpolymer und Vernetzer auf Glas. Dazu wurden die Schichten auf ein Glas aufgebracht und ausgehärtet. Als Kontaktfläche dient ein Stahlindenter. Um die Kontaktfläche mit dem Indenter sichtbar zu machen, wurde mit einer Kamera durch die Glasrückseite gefilmt. Hier wird vor allem die Kontaktlinie beim Ablöseprozess deutlich. Diese erscheint als dunkle Linie vor einem helleren Hintergrund. Damit konnten die Autoren zeigen,

dass die Energie, die zum Ablösen der Schicht vom Indenter benötigt wurde, von der Abzugsgeschwindigkeit abhängt und einem Potenzgesetz folgt. Durch die Visualisierung des Risswachstums konnten sie die gespeicherte Energie bei der Rissentstehung direkt messen und zeigen, dass bei einer bestimmten Abzugsgeschwindigkeit des Indenters von einer viskoelastischen Schicht zur Ausbreitung eines Risses mehr Energie benötigt wird, wenn die Probendicke größer oder der Elastizitätsmodul kleiner ist. Die Ergebnisse zeigen damit, dass nicht nur in einem kleinen Bereich um die Rissausbreitung Energie dissipiert wird, sondern dass der Bereich der Energiedissipation bei der Rissausbreitung bis zur Größenordnung der Schichtdicke relevant ist.

2.7 Einfluss von Systemparametern

Neben den Haftmechanismen einzelner Fibrillen und ihrer Kopplung in einem Verbund sind für die Anwendung solcher Haftstrukturen jedoch auch das Verhalten bei unterschiedlichen äußeren Gegebenheiten und Systemparametern wichtig, wie zum Beispiel:

Äußere Faktoren:

- Rauigkeit der Fibrillenspitzen und des Substrates
- Spitzen- und Arraygeometrie
- Luftdruck

Systemparameter:

- Ausrichtung der Haftstruktur zum Substrat
- Größe des Arrays
- Systemsteifigkeit
- Viskoelastizität

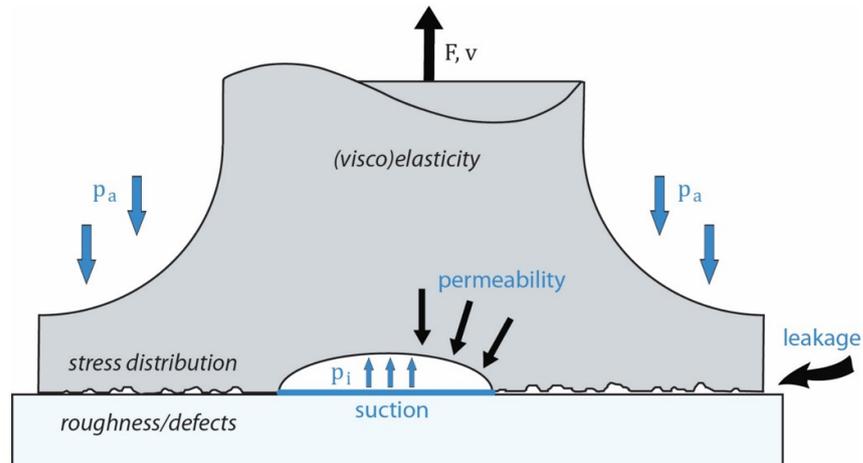


Abbildung 2.7. Äußere Einflüsse auf die Hafteigenschaften einer Fibrille mit *mushroom*-Geometrie. Neben Defekten, Rauigkeit an der Kontaktfläche zwischen Fibrille und Substrat und den viskoelastischen Eigenschaften spielen auch andere Faktoren wie die Steifigkeit und die Ausrichtung des Systems eine große Rolle.

Viele dieser Parameter wurden bereits in der Vergangenheit von verschiedenen Gruppen untersucht, wie zum Beispiel der Einfluss der Rauigkeit [45], Vorteile bestimmter Spitzengeometrien [29] oder der Einfluss des äußeren Luftdrucks [46]–[49].

2.7.1 Luftdruck

Vor allem der Einfluss des Luftdrucks ist ein kontrovers diskutiertes Thema. Die Angaben reichen von nahezu keinem Einfluss des äußeren Luftdrucks auf die Haftfestigkeit der Strukturen bis hin zu einer Verminderung über 20 % (siehe auch Kapitel 4.1). Grund für die Diskrepanz ist unter anderem, dass man die einzelnen Parameter nicht getrennt voneinander betrachten kann (siehe **Abbildung 2.7**). Wird das Material verändert, ändert man gleichzeitig die viskoelastischen Eigenschaften, die Permeabilität und möglicherweise auch die Steifigkeit und die Oberflächenrauigkeit der Strukturen. Auch die Größenordnung der Strukturen spielt eine entscheidende Rolle. Ist die Größe der Strukturen in der Größenordnung von Nanometern, spielt die Rauigkeit eine geringere Rolle, die Fibrillen haben dann die Möglichkeit sich der Oberflächentopografie anzupassen. Um einen Einfluss des Luftdrucks be-

obachten zu können, muss es möglich sein, dass sich im Kontakt eine Kavität formen kann, die zu einer Differenz des inneren und äußeren Luftdrucks führt. Dies ist aber nur dann möglich, wenn es keinen Austausch der äußeren Luft mit der unter der Fibrille befindlichen Kavität gibt. Sind die Fibrillen also sehr klein, ist das Substrat oder die Oberfläche der Fibrille sehr rau oder ist das Material stark permeabel, können keine Einflüsse des Luftdrucks beobachtet werden. Außerdem ist der Einfluss der Saugkraft abhängig von der Größe der Strukturen, da diese proportional zur Kontaktfläche ist. Je größer die Kontaktfläche, desto größer ist die erreichte Saugkraft.

2.7.2 Rauigkeit

Die Kontaktfläche wird durch Rauigkeit beeinflusst und ist abhängig von verschiedenen Parameter, wie zum Beispiel dem Elastizitätsmodul oder der Oberflächengeometrie. Eine Probe ist nur dann adhäsiv, wenn die anziehende Kraft F_{att} größer als die abstoßende Kraft F_{rep} ist

$$\begin{aligned}
 F_{att} &> F_{rep} && (34) \\
 \Leftrightarrow p_{att} \cdot A_{att} &> p_{rep} \cdot A_{rep}
 \end{aligned}$$

Die Rauigkeit beeinflusst jedoch den Abstand zwischen Probe und Substrat und damit auch lokal die Anzahl an Atomen, deren Abstand klein genug ist, um zur adhäsiven Wechselwirkung beizutragen. Um den Einfluss der Oberflächentopografie zu modellieren, wurde in der Arbeit von Greenwood und Williamson zunächst die Topografie als eine Menge sphärischer Unebenheiten mit dem Radius R angenommen, wobei die langreichweitige elastische Wechselwirkungen zwischen den Unebenheiten vernachlässigt wurde [50]. Die von Persson entwickelte Skalentheorie beinhaltet außerdem die Wechselwirkung zwischen den Unebenheiten und zeigte, dass die Theorie von Greenwood und Williamson Limitierungen aufweist. So ist beispielsweise die Definition des Radius der Unebenheiten nicht eindeutig und der vorhergesagte Bereich des linearen Zusammenhangs zwischen Fläche und Kraft ist um Größenordnungen zu klein. Pastewka und Robbins konnten ausgehend von dieser Theorie weitere numerische Berechnungen zur Adhäsion zwischen einer fla-

chen elastischen und einer steifen rauhen Oberfläche durchführen [51]. Ihre Simulationen zur Berechnung der Kontaktfläche bei Oberflächen mit Rauigkeit von Nanometer bis hin zu Mikrometern zeigen, wie die Rauigkeit die Kontaktfläche und damit die Adhäsion verringert. Sie berücksichtigen das Zusammenspiel zwischen Elastizität, interatomarer Anziehung und Oberflächenrauigkeit. Mit Hilfe der mittleren quadratischen Steigung der Höhe $h'_{rms} = \sqrt{|\langle \nabla h \rangle|^2}$, die sich experimentell bestimmen lässt, konnten sie ausgehend von der Bedingung für Adhäsion in Formel (34) folgende analytische Lösung für die Adhäsion in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit formulieren, welche sich aus dem Verhältnis der abstoßenden und anziehenden Drücke (p_{rep} bzw. p_{att}) und dem Verhältnis der Flächen (A_{rep} bzw. A_{att}) zusammensetzt:

$$\underbrace{\frac{h'_{rms} \Delta r}{\kappa_{rep} l_a}}_{\frac{p_{rep}}{p_{att}}} \underbrace{\left[\frac{h'_{rms} d_{rep}}{4 \Delta r} \right]^{\frac{2}{3}}}_{\frac{A_{rep}}{A_{att}}} < \pi \left[\frac{3}{16} \right]^{\frac{2}{3}} \approx 1 \quad (35)$$

dabei ist Δr der Bereich, in dem attraktive Kräfte einen signifikanten Einfluss haben, $l_a = \frac{w}{E^*}$ die Adhäsionsstärke, welche sich aus der Adhäsionsarbeit w und dem reduzierten Elastizitätsmodul E^* zusammensetzt, d_{rep} die mittlere Durchmesser der Kontaktfläche und $\kappa_{rep} = \frac{h'_{rms} E^* A_{rep}}{N_{rep}} \approx 2$ eine dimensionslose Konstante. **Abbildung 2.8** zeigt die wahre Kontaktfläche als Funktion der äußeren Kraft für verschiedene starke adhäsive Wechselwirkungen. Die graue Fläche markiert den Bereich, bei dem adhäsive Kräfte zu erwarten sind. Die Berechnungen zeigen, dass die Kontaktfläche proportional zur äußeren Kraft ist, solange keine adhäsive Wechselwirkung vorliegt. Das Verhältnis der Kontaktfläche zur äußeren Kraft nimmt mit steigender Adhäsionsstärke zu und ändert das Vorzeichen, wenn die Oberflächen haften. Der Übergang vom abstoßendem zum anziehenden Bereich erfolgt jedoch nur in Fällen von sehr glatten Oberflächen, bei einer hohen Adhäsionsarbeit und geringen Steifigkeiten des Materials. Diese Theorie bietet eine Erklärung für die Beobachtungen, die bereits experimentell gemacht werden konnten, dass sich besonders sehr glatte oder weiche Oberflächen zur Anwendung für Adhäsive eignen.

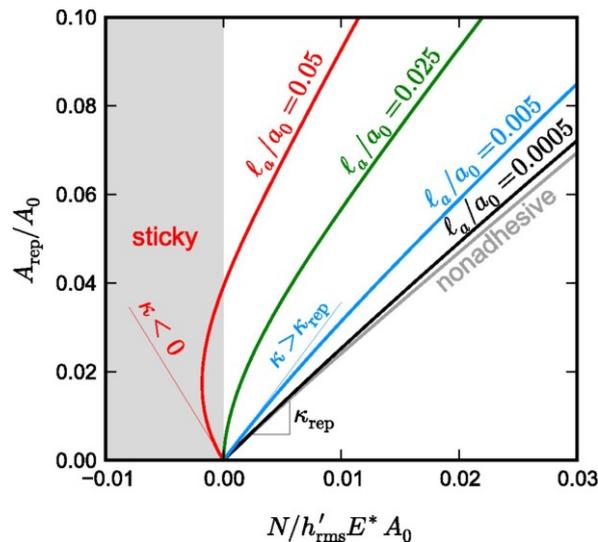


Abbildung 2.8. Wahre Kontaktfläche A_{rep} als Funktion einer externen Normalkraft N für verschiedene adhäsive Wechselwirkungen l_a (entnommen aus [51]).

Die Oberflächentopografie ist ähnlich wie die Defektverteilung theoretisch gut modellierbar, jedoch experimentell schwer zu bestimmen. Mit Hilfe eines AFMs kann die Oberflächentopografie von kleinen Bereichen einer Probe bestimmt werden, es ist jedoch schwierig, dies für die gesamte Probe exakt zu bestimmen. Neben der Topografie der Probe spielt zudem die Topografie des Substrats eine entscheidende Rolle, da die Defektverteilung an der Grenzfläche zwischen beiden entscheidend sein kann. Diese kann sich je nach Probe oder Substrat ändern bzw. variieren, wenn die Ausrichtung von Probe zu Substrat verändert wird. Hier ist fraglich, in wie fern dies in Verbindung mit dem kontrovers diskutierten Einfluss des Saugnapffektes steht. Ändert sich die Defektverteilung, kann sich auch die Kontaktfläche und die Abdichtung zwischen der Kontaktfläche und der Umgebung ändern. Außerdem können sich dadurch auch die adhäsiven Eigenschaften ändern, was es schwierig macht, generelle Aussagen über die Funktionsweise mikrostrukturierter Haftstrukturen auf allen Größenordnungen zu machen.

2.7.3 Maschinensteifigkeit

Neben den Eigenschaften des Materials sind auch die Parameter des Testaufbaus bzw. des Handlingsystems entscheidend. Schon 1983 konnte Barquins zeigen,

dass die Steifigkeit des Testaufbaus einen Einfluss auf die Adhäsion von Elastomeren bzw. die Rissfortschreitung zwischen Elastomer und Glasindenter hat [52]. Dabei wurde ein sphärischer Glasindenter, der über eine Feder mit dem Messaufbau gekoppelt ist, auf eine Polyurethanschicht gedrückt und die Haftkraft bestimmt. Die Steifigkeit des Systems wurde während der Messreihe variiert und die Rissausbreitung an der Grenzfläche zwischen Material und Glasindenter gleichzeitig mit Hilfe eines Mikroskops ermittelt. Es wurden zwei verschiedene Arten der Messung durchgeführt. Zunächst wurde die Steifigkeit des Systems verändert und der Indenter bei jeder Messung um denselben Weg verfahren und dort gehalten. Für jede Steifigkeit wurde dabei die Änderung der Kontaktfläche als Funktion der Zeit bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Energiefreisetzungsrate G proportional zur Rissausbreitungsgeschwindigkeit ist und dass unabhängig von der Steifigkeit des Systems die Gleichung:

$$G - w = w\Phi(a_T v) \quad (36)$$

gilt. w ist die Adhäsionsarbeit, Φ die Dissipationsfunktion. Mit der Kenntnis der allgemeinen Parameter der Bruchmechanik lässt sich so die Abhängigkeit der Haftkraft von der Steifigkeit der Maschine vorhersagen. **Abbildung 2.9** zeigt die ermittelten Kontaktradien in Abhängigkeit von der Zeit bei einem Verfahrweg von 1,6 mm. Der Fall, in dem die Steifigkeit des Systems gleich 0 ist, gleicht dem Grenzfall der konstanten Kraft. Hier ist kein Risswachstum zu erkennen. Mit zunehmender Steifigkeit ändert sich das Verhalten des Risswachstums hin zu einem abrupten Ablösen bei sehr hohen Steifigkeiten. Zusätzlich wurden Messungen mit konstanter Steifigkeit aber bei unterschiedlichen Verfahrwegen durchgeführt. Hierbei zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Je größer der Verfahrweg, desto mehr ändert sich das Verhalten von einem stabilen Risswachstum hin zum abrupten Ablösen des Polyurethans.

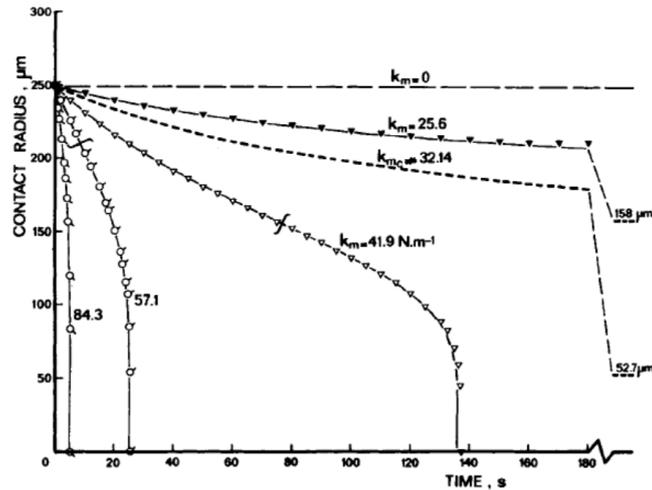


Abbildung 2.9. Kontaktradius als Funktion der Zeit für verschiedene Maschinensteifigkeiten k_s . Der Verfahrensweg Δ betrug dabei 1,6 mm. Entnommen aus [52].

Dieser Parameter wurde für glatte Elastomerschichten untersucht, kann aber auch für mikrostrukturierte Adhäsive eine Rolle im Ablöseverhalten spielen. Zwar bedarf es durch die Kontaktaufspaltung immer wieder einer neuen Rissinitiierung an jeder einzelnen Fibrille, jedoch sind die Fibrillen zusätzlich über ihre elastische Trägerschicht miteinander gekoppelt und können selbst jeweils als Federn einer bestimmten Steifigkeit angesehen werden. Die Frage, die sich dabei stellt ist, inwiefern die Steifigkeit des Testaufbaus einen Einfluss auf die fibrillären Arrays hat und wann es auch bei diesen Strukturen zu einem instabilen Ablöseverhalten aller Fibrillen kommen kann. Dies soll in dieser Arbeit unter anderem durch die Verwendung zweier unterschiedlich steifer Systeme bei Proben mit unterschiedlicher Verteilung der Haftfestigkeit näher untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die zuvor beschriebenen Ablöseeigenschaften von Einzel-fibrillen und den Einfluss verschiedener Parameter wie Luftdruck, Rauigkeit und Maschinensteifigkeit auch für einen Verbund von Fibrillen, die über eine Trägerschicht miteinander verbunden sind, zu untersuchen und mit Hilfe der Kenntnis dieser Eigenschaften neue Erkenntnisse über die Hafteigenschaften dieser Strukturen zu gewinnen.

3 Material und Methoden

3.1 Herstellung mikrostrukturierter Haftstrukturen

Um die Kopplung von Fibrillen, die über eine Trägerschicht miteinander verbunden sind und die Mechanismen mikrostrukturierter Haftstrukturen zu verstehen, ist es zunächst wichtig, möglichst homogene Proben herzustellen, die eine allgemeingültige Aussage über die Ablösemechanismen zulassen.

In dieser Arbeit wurden die Haftstrukturen aus Polydimethylsiloxan (Sylgard 184, Dow Corning, Midland, MI, USA) durch Abformung aus einer Aluminiumform (siehe **Abbildung 3.1**) hergestellt. In eine runde Aluminiumform wurden 241 Durchgangslöcher gefräst, die jeweils einen Durchmesser von 400 μm und eine Länge von 1.600 μm hatten. Der Durchmesser ist so gewählt, dass die Löcher zwar möglichst klein waren, jedoch noch präzise von der Werkstatt gefräst werden konnten. Auf der Rückseite der Aluminiumform wurden genau mittig über dem Loch kegelförmige Vertiefungen mit einem Durchmesser von 800 μm gefräst. Diese stellen die Form für die sogenannten „*mushroom-shaped*“ Haftstrukturen dar. Jede einzelne Fibrille hat am Ende eine Aufweitung, die der Geometrie eines Pilzes ähnelt. Zum Schließen der Aluminiumform für die Abformung wurde auf die Seite der Vertiefungen eine Folie geklebt. Da die Folie später direkten Kontakt mit der Spitze der Fibrillen hat, gibt diese die Rauigkeit der Oberfläche der Haftstrukturen vor. Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Folien mit unterschiedlichen Rauigkeiten verwendet. Zum einen eine PET-Folie der Firma Melinex (PET-Folie Melinex 401 CW, DuPont, Neu Isenburg, Deutschland), die für die Herstellung der Proben verwendet wurde und im Späteren mit „glatt“ bezeichnet werden. Und zum anderen eine Laminierfolie der Firma Sigma (SIG GmbH, Düsseldorf, Deutschland), die für die Herstellung der Proben verwendet wurde, die im Weiteren als „rau“ bezeichnet werden. Der Vorteil der Laminierfolie ist, dass diese durch ihre selbstklebende Eigenschaft sehr einfach auf der Aluminiumform befestigt werden konnte. Dazu wurde die Laminierfolie einfach zusammen mit der Aluminiumform auf eine Heizplatte bei 120°C gelegt und für ca. eine Minute festgedrückt. Danach wurde die Form wieder heruntergenommen und abgekühlt. Da die PET-Folie der Firma Melinex hingegen keine selbstklebende Eigenschaften besitzt, wurden zwischen den Löchern der Aluminiumform Kanäle gefräst, die es möglich machten, nachdem die Folie fest auf die Form gedrückt wurde,

einen UV-aushärtenden Kleber (Loctite AA 3301 LC, Henkel, Düsseldorf, Deutschland) mit Hilfe einer Spritze zwischen den Löchern und der Folie hindurch zu ziehen und diesen damit gleichmäßig zu verteilen. Die Form wurde dann zusammen mit dem Kleber und der Folie für eine Minute unter eine UV-Lampe gelegt um den Kleber auszuhärten.

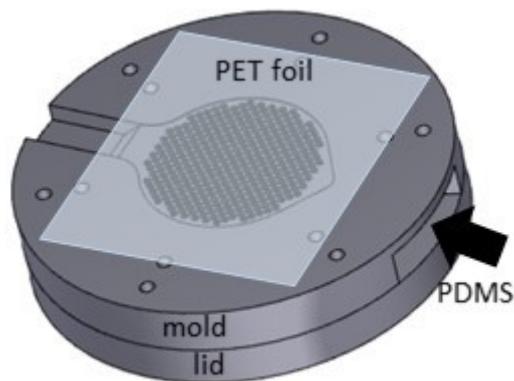


Abbildung 3.1. Schematische Abbildung der Aluminiumform zur Herstellung der Haftstrukturen. Die Form besteht aus einer Aluminiumform mit 241 quadratisch angeordneten Durchgangslöchern. Die Form wird an der Seite der Fibrillenspitzen mit einer PET-Folie und auf der Seite der Trägerschicht mit einem Aluminiumdeckel verschlossen. Nach dem ersten Entgasen kann weiteres PDMS durch eine Öffnung nachgefüllt werden.

Für die Herstellung der Haftstrukturen wurde das PDMS im Verhältnis 10:1 von Basis und Vernetzer gemixt. Für einen besseren optischen Kontrast bei der späteren Anwendung wurden zudem 10 Gewichtsprozent blauer Pigmente (Pigment blau PK 5091, Degussa, Essen, Deutschland) zum Präpolymer hinzugegeben. Die Komponenten wurden bei 2.350 Umdrehungen pro Minute und einem Druck von 1 mbar für 3 min mit Hilfe eines SpeedMixers (DAC600.2 VAC-P, Hauschild Engineering, Hamm, Deutschland) gemixt. Anschließend wurde das Präpolymer in die Aluminiumform gefüllt, die als Negativ für die eigentlichen Haftstrukturen dient und erneut für 5 Minuten bei 1 mbar entgast. Die Aluminiumform wurde anschließend auch von der Rückseite durch einen Deckel verschlossen und erneut für 5 Minuten entgast. Dieser Deckel dient einer definierten, homogenen Rückseite, bzw. Trägerschicht, die in dieser Arbeit mit einer Dicke von 5 mm festgelegt worden ist. Abschließend wurde das Präpolymer in der Form im Ofen bei 75°C für 2 Stunden ausgehärtet und anschließend entformt.

Bei dieser Art der Herstellung wird nur ein Schritt zum Abgießen der *mushroom* Strukturen benötigt im Unterschied zu dem meist verwendeten sogenannten *Inking*-Verfahren. Bei diesem Verfahren werden zunächst die Fibrillen ohne die Aufweitung an der Spitze hergestellt, wobei die Aluminiumform aus einfachen Sacklöchern besteht. Nachdem die Haftstruktur, wie zuvor beschrieben, hergestellt wurde, ist anschließend noch ein zweiter Schritt notwendig, das sogenannte *Inking*. Dabei wird ein dünner Film aus Präpolymer von ca. 100 µm Dicke auf eine Glasplatte gerakelt (Rakel, Erichsen GmbH & Co. KG; Hemer, Deutschland) und die schon fertige Haftstruktur hinein getaucht und wieder herausgezogen, wodurch sich ein Tropfen des flüssigen Polymers auf der Spitze jeder einzelnen Fibrille bildet. Anschließend wird die Haftstruktur mit den flüssigen Polymertropfen mit den Spitzen nach unten auf ein mit (Tridecafluor-1,1,2,2,2-tetrahydrooctyl)-Trichlorsilan (AB111444, abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland) antihaftbeschichtetes Glas gelegt und erneut ausgehärtet, wodurch auch hierbei die *mushroom*-Struktur entsteht. Bei Untersuchungen mit einem Lichtmikroskop und mit Hilfe eines REM zeigt sich aber, dass sich bei dem *Inking*-Verfahren der hier verwendeten Proben die *mushrooms* im Vergleich zu den Stempeln während des Aushärteprozesses verschieben (siehe **Abbildung 3.3**). Das Verschieben ist vermutlich Folge der thermischen Ausdehnung und ist am Rand der Probe deutlich ausgeprägter als in der Mitte. Dadurch erhält man inhomogene Strukturen mit unterschiedlichen Durchmessern und Geometrien. Dieser Effekt zeigt sich vor allem bei großen Probendurchmessern, bei kleineren Proben zeigt sich dieser Effekt nicht, bzw. ist dieser Effekt geringer. Der Vorteil des *Inking*-Verfahrens liegt darin, dass die Packungsdichte der Strukturen deutlich größer gewählt werden kann.

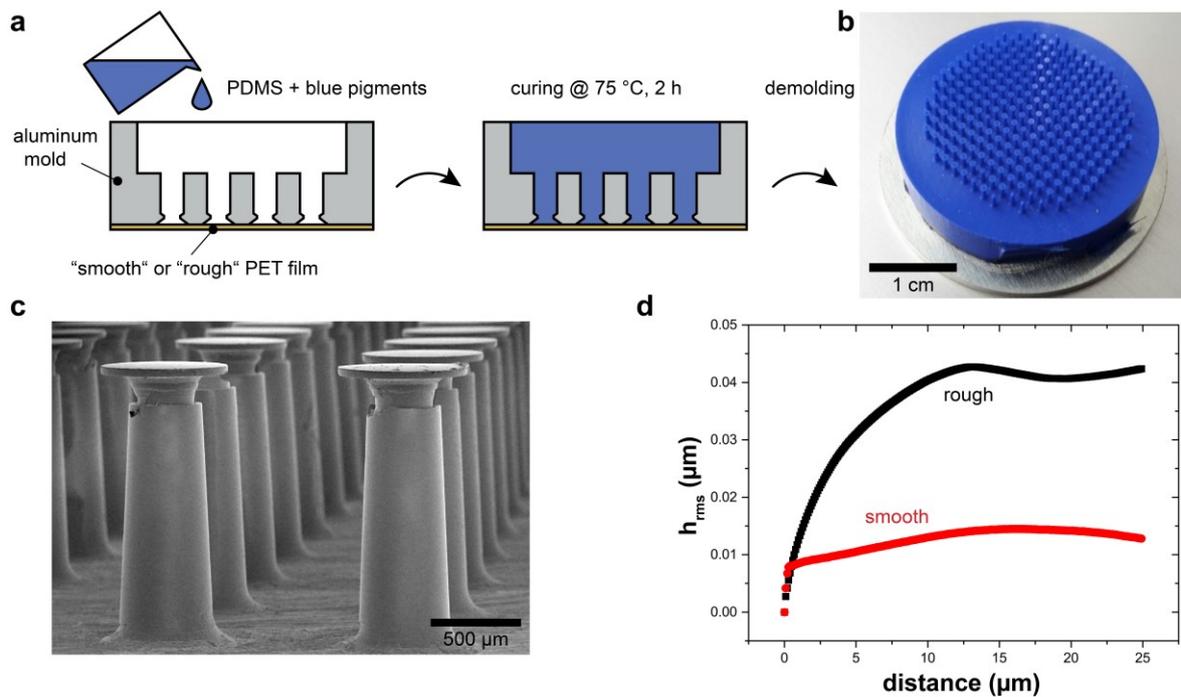


Abbildung 3.2. Fabrikation und Charakterisierung der Mikrostrukturen mit *mushroom*-Geometrie. (a) Schematische Abbildung des Abformungsprozesses: Das Polydimethylsiloxanpräpolymer wird zusammen mit blauen Pigmenten in eine Aluminiumform gefüllt. Die Unterseite der Form wurde entweder mit einer glatten oder rauen PET-Folie verschlossen. (b) Foto der mikrostrukturierten Probe. (c) Elektronenmikroskopische Aufnahme, die eine Seitenansicht der *mushroom*-förmigen Mikrostrukturen zeigt. (d) Mittlere quadratische Höhe der Oberfläche der glatten (rot) und rauen (schwarz) Fibrillen-Spitzen.

In Rahmen dieser Arbeit wurde die Form für die Herstellung in einem Prozessschritt entwickelt und diese für die weitere Anwendung gewählt, da hierbei deutlich homogenere Proben entstehen. Zu Beginn der Arbeit wurden Proben verwendet, die mit Hilfe des *Inking*-Verfahrens hergestellt wurden (siehe Kapitel 5.2), die jedoch nicht für weitere Versuche geeignet waren.

Zur genauen Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der Haftstrukturen wurden AFM-Messungen von $50 \times 50 \mu\text{m}$ an verschiedenen Stellen der Oberfläche der Fibrillen der glatten und rauen Probe durchgeführt. Diese wurden im Anschluss mit Hilfe des „Surface Topography Analyzers“ (Lars Pastewka, KIT, Deutschland, <http://contact.engineering/>) analysiert und die mittlere quadratische Höhe h_{rms} bestimmt (siehe **Abbildung 3.2 d**).

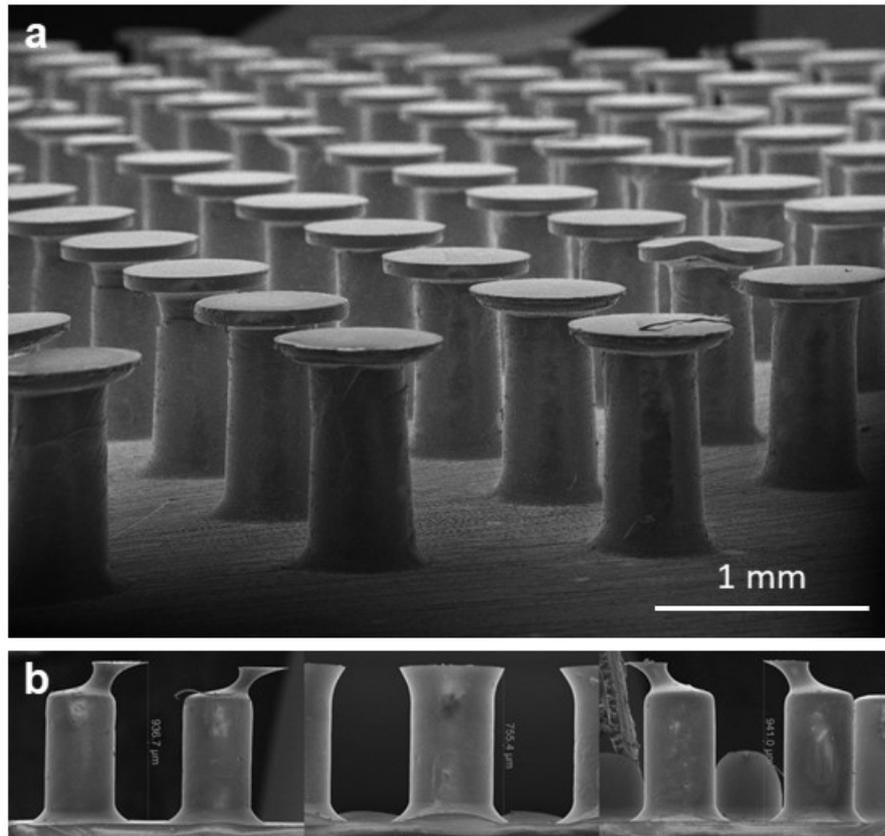


Abbildung 3.3. Rasterelektronenmikroskopiebild der Morphologie der Strukturen (a) nach der Herstellung in einem Prozessschritt und (b) mit Hilfe der Inkingmethode. (a) Array mit *mushroom*-förmigen Strukturen, die in einem Prozessschritt hergestellt worden sind. Die Formen der Strukturen sind homogen und es sind wenige Defekte zu erkennen. **(b)** Strukturen, die mit Hilfe des Inkingverfahrens hergestellt worden sind. Es wurden Ausschnitte von jeweils zwei gegenüberliegenden Rändern und der Mitte gewählt. Es fällt auf, dass die *mushroom*-Spitzen an den Rändern in Bezug zu den Stempeln verschoben sind und sich ein länglicher Hals ausbildet.

3.2 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Prinzip der Kraft-Weg-Messung mit Hilfe einer Zugprüfmaschine mit der optischen *in situ* Analyse der realen Kontaktfläche zwischen mikrostrukturierten Haftstrukturen und einem Glassubstrat kombiniert.

Die Zugprüfmaschine (Inspekt Table BLUE, Hegewald&Peschke, Nossen, Deutschland) wurde, je nach Messreihe, entweder mit einer 10 N oder einer 50 N Kraftmessdose betrieben. Zudem wurde die Maschine durch einen weiteren Aufbau modifi-

ziert, der es möglich macht, die Haftkraft auf einem glatten Glassubstrat bei verschiedenen äußeren Einflüssen zu messen und die reale Kontaktfläche zu bestimmen (Aufbau siehe **Abbildung 3.4**). Dazu wurde die zu messende Haftstruktur mit den Fibrillen nach unten an der jeweiligen Kraftmessdose befestigt. Auf der Gegenseite der Kraftmessdose, also am unteren Teil der Prüfmaschine, wurde ein x-y-Verschiebetisch montiert auf dem sich ein θ - ϕ -Goniometer (MOGO, Owis, Staufen im Breisgau, Deutschland) befand. Auf dem Goniometer war ein Kubus verschraubt, auf dem wiederum im oberen Teil ein rundes Glassubstrat mit einem Durchmesser von 130 mm und einer Dicke von 10 mm montiert war. Um das Glassubstrat herum waren mehrere LEDs (YULED Everen, Lindlar, Deutschland) befestigt. Diese dienen dazu, mit Hilfe frustrierter Totalreflexion die Kontaktfläche der Fibrillen mit dem Glassubstrat *in situ* sichtbar zu machen. Dazu wird das Licht der LEDs durch die Seitenwände in das Glassubstrat eingekoppelt und an der jeweiligen Glas-Luft-Grenzfläche totalreflektiert. Kommt nun die Haftstruktur in Kontakt mit dem Glassubstrat, wird das Licht an der Grenzfläche zwischen dem Glas und der jeweiligen Fibrille gestreut, wodurch ein heller Punkt sichtbar wird. Um dieses Licht aufnehmen zu können, wurde unterhalb des Glassubstrats ein Spiegel in einem Winkel von 45° und davor eine Digitalkamera (DMK 33GX236, The Imaging Source Europe GmbH, Bremen, Deutschland) befestigt. Die Kamera hatte eine zeitliche Auflösung von 50 Hz und eine laterale Auflösung von 1.920 x 1.200 Pixel, bei einer Pixelgröße von $2,8 \mu\text{m} \times 2,8 \mu\text{m}$.

Um den Einfluss des Luftdrucks auf das Ablöseverhalten testen zu können, wurde zusätzlich zwischen das Glassubstrat und der oberen Halterung der Prüfmaschine ein Edelstahlrohr mit einem Wellbalg montiert. An das Rohr wurde ein T-Stück mit einer Membran-Vakuumpumpe und Druckmessröhre befestigt. Über die Pumpe konnte ein Druck zwischen 1 mbar und Atmosphärendruck erreicht werden.

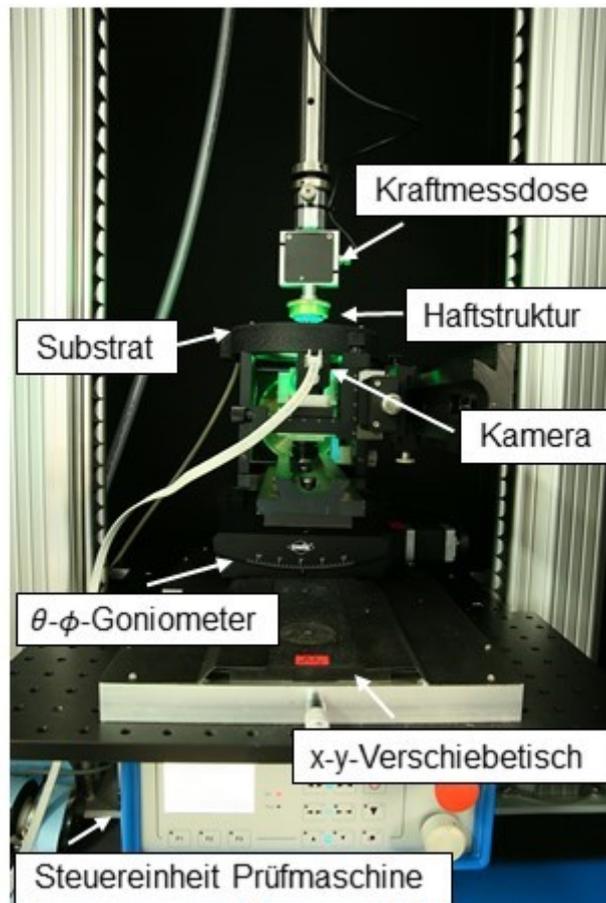


Abbildung 3.4. Versuchsaufbau. Zugprüfmaschine mit optischer *in situ* Beobachtung der Kontaktfläche. Am oberen Teil der Maschine ist die Kraftmessdose befestigt, an der kopfüber mit Hilfe einer speziell angefertigten Probenaufnahme die Haftstruktur befestigt werden konnte. Am unteren Teil befindet sich ein x-y-Verschiebetische, auf dem ein θ - ϕ -Goniometer installiert wurde. Auf diesem wurde wiederum der *in situ* Aufbau montiert, der aus einem Glassubstrat, LEDs und einer Kamera, die zur Aufnahme der Videos diente, bestand.

3.3 Korrelative Adhäsionsmessungen

Um die Ablösemechanismen der einzelnen Fibrillen in einem Verbund und deren Einfluss aufeinander zu untersuchen, wurden die Adhäsionsmessungen in Kombination mit optischen *in situ* Untersuchungen der Kontaktfläche durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min in Kontakt mit dem Substrat gebracht, bis eine Kompressionskraft von $F = -1N$ erreicht war. Nach Erreichen dieser Kraft, wurde – je nach Experiment – an der Probe mit Geschwindigkeiten zwischen 0,5 mm/min und 10 mm/min gezogen. Während der Messung zeichnete die Maschine die Zeit, den zurückgelegten Weg und die Kraft auf (siehe Kraft-Zeit Kurve **Abbildung 3.5** und **Abbildung 3.6** oben rechts). Die größte erreichte

positive Kraft ist dabei die Haftkraft, die als wichtige Kenngrößen einer Haftstruktur angegeben wird.

Während dieser Messungen wurde außerdem ein Video der Kontaktfläche zwischen Haftstruktur und Glassubstrat aufgezeichnet (siehe **Abbildung 3.6** unten links). Dieses ist zunächst schwarz, sobald die Probe jedoch in Kontakt mit dem Substrat kommt, wird das helle Streulicht sichtbar, welches genau die Kontaktfläche der einzelnen Fibrillen mit dem Substrat verdeutlicht. Diese Kombination macht es zu jedem Zeitpunkt der Messung möglich, die Anzahl der Fibrillen in Kontakt und gleichzeitig die aktuelle Gesamtkraft zu ermitteln. Außerdem kann bestimmt werden, welches Risswachstum jede einzelne Fibrille aufweist und wie lange das Risswachstum dauert. Da jedoch die Prüfmaschine keinen Trigger für den Beginn der Messung ausgeben konnte, mussten Kraft-Weg-Messungen und Kontaktflächen-Videos zeitlich korreliert werden. Die Methode dazu wird in Kapitel 3.4 beschrieben.

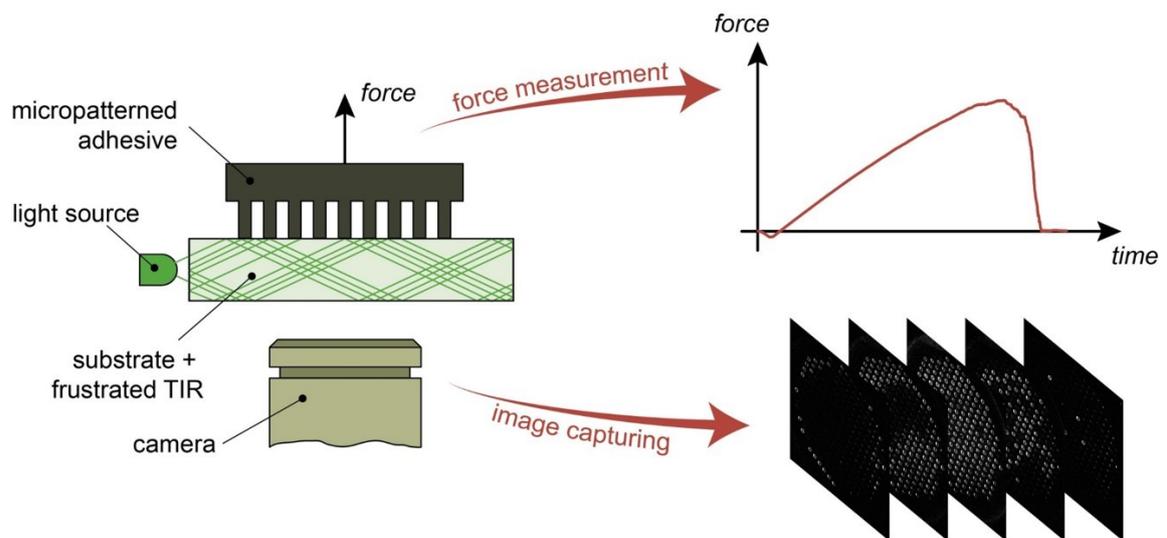


Abbildung 3.5. Schematische Abbildung der korrelativen Messungen. Die linke Seite zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Das Licht einer LED wird in das Glassubstrat gekoppelt und in diesem totalreflektiert. Kommen die Fibrillen in Kontakt mit dem Substrat wird das Licht gestreut und helle Flächen werden sichtbar. Eine Reihe von Bildern der Kontaktfläche sind unten rechts dargestellt. Oben rechts befindet sich die dazugehörige Kraft-Zeit Kurve.

3.4 Bildanalyse

Die Bildanalyse und die Korrelation der Videos mit den Kraft-Weg-Messungen wurden in verschiedenen Schritten durchgeführt.

Detektion der einzelnen Fibrillen

Zunächst wurden die Videos in die Software ImageJ geladen und mittels eines Grenzwerts in der Helligkeit binarisiert. Anschließend wurde das „*Analyze Particle*“ Tool von Fiji verwendet [53]. Dieses Hilfsprogramm eignet sich dazu, einzelne helle Objekte zu detektieren, lokalisieren und zu zählen. Dazu wird zu Beginn die zu erwartende Größe der Objekte in Pixel² und die Zirkularität (eine Zirkularität von 1,0 bedeutet einen perfekten Kreis; wenn sich der Wert 0 nähert, zeigt er ein zunehmend längeres Polygon an) vorgegeben, in der sich die gesuchten Objekte befinden. Da der Durchmesser der Kontaktfläche der Fibrillen im Mittel 21,5 pix betrug, wurde als Grenzwert der zu suchenden Objekte eine Größe von 200 bis 600 pix² angegeben. Durch diese Wahl der Größe sind Fibrillen mit Defekten bei der Detektion miteingeschlossen, während kleinere Bilddefekte nicht mitberücksichtigt werden. Nach Anwendung dieses Auswerteprogramms wurde automatisch eine Liste erstellt mit den x- und y-Werten des Schwerpunktes der detektierten Kontaktflächen und der Zeiten, in der dieser Kontakt jeweils im Video sichtbar war. Diese Tabelle wurde exportiert und in einem weiteren Schritt mit einem MATLAB-Programm (MathWorks, MA, USA) ausgewertet.

Korrelation der Kraftwerte mit der ermittelten Anzahl an Fibrillen in Kontakt

Da bei der Analyse durch ImageJ in jedem einzelnen Bild die Kontaktfläche separat analysiert wurde, ergaben sich leicht abweichende Schwerpunkte der x-y-Koordinaten der einzelnen Fibrillen (± 2 pix). Um im Folgenden zu analysieren welche Koordinaten zu einer einzigen Fibrille gehören und wann diese genau in Kontakt war, wurde die Tabelle mit Hilfe eines MATLAB-Programms analysiert und zusammengefasst. Dabei wurden die jeweiligen Koordinaten in Cluster eingeteilt und sowohl das erste als auch das letzte Bild ermittelt, in dem die Fibrille in Kontakt waren. Artefakte, die deutlich außerhalb des Arrays lagen, konnten zudem herausgefiltert werden. In einem weiteren MATLAB-Programm wurden nun die Daten der Bildauswertung mit den Messungen der Zugprüfmaschine korreliert. Dabei wurde in den

Tabellen der optischen Kontaktanalyse das letzte Bild ermittelt in denen noch eine Fibrille in Kontakt mit dem Substrat war. In der Kraft-Weg-Zeit-Messung wurde der Zeitpunkt erfasst, in dem die Kraft unter einen Wert von 0,02 N fiel. Da sich die letzte Fibrille in Kontakt abrupt und nicht graduell ablöste, konnte dort ein eindeutiger Schwellwert ausgemacht werden. Dieser Abriss eignete sich damit gut für die Überlagerung von Bildanalyse und Kraftwerten.

Zudem wurde in diesem Programm der Verfahrensweg der Prüfmaschine um das Produkt aus Kraft und Maschinensteifigkeit korrigiert. Da das System eine begrenzte Steifigkeit besitzt und sich zusätzlich zur Probe verformt, muss diese Verformung abgezogen werden, um genaue Werte für die Kraft in Abhängigkeit des Verfahrensweges zu erhalten.

Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Kraftmessdosen mit 10 N und 50 N Maximalkraft verwendet. Die Maschinencompliance lag bei 37,5 $\mu\text{m}/\text{N}$ für die 10 N Kraftmessdose bzw. bei 7,18 $\mu\text{m}/\text{N}$ für die 50 N Kraftmessdose.

Mit Hilfe des Programms wurden schließlich zwei Tabellen erstellt. Eine Tabelle enthielt Weg, Zeit, Kraft, die Anzahl der Fibrillen in Kontakt und die dazugehörigen Bildnummern im Video. Die zweite Tabelle beinhaltete die jeweiligen x- und y-Koordinaten der Fibrillen im Video und die dazugehörigen Nummern der Bilder, in denen die Fibrille sowohl zum ersten Mal, als auch zu letzten Mal Kontakt mit dem Substrat hatte. Diese Ergebnisse ermöglichen es nun genau anzugeben, wie viele Fibrillen zu welchem Zeitpunkt, bzw. bei welcher Kraft in Kontakt sind und wo die einzelnen Fibrillen lokalisiert sind.

Analyse des Wachstums der Grenzflächenrisse

Ein drittes MATLAB-Programm wurde entwickelt, um zusätzlich eine Analyse der Rissart, mit der sich jede einzelne Fibrille ablöst, durchzuführen. Hierzu wurden die Videos zusammen mit den schon bestimmten x- und y-Koordinaten importiert und analysiert. Um die Analyse zu verkürzen, wurden allein der Filmausschnitt zwischen der maximalen kompressiven Vorkraft und dem letzten Ablösen einer Fibrille untersucht, die durch die vorherige Analyse schon bekannt waren.

Es wurden für die Analyse vorher drei verschiedene Arten des Risswachstums definiert. Zum einen die sogenannten *center cracks*, bei denen es sich um Risse handelt, die ihren Ursprung in der Mitte der Fibrille unterhalb des Stempels haben (siehe **Abbildung 3.6 b grauer Kasten**). Von dort breitet sich der Riss radial nach außen aus, bis die Fibrille komplett abgelöst ist. Als zweite Rissart wurde der sogenannte *edge crack* definiert, bei dem der Riss am Rand des sogenannten *mushrooms* beginnt. Von hier breitet sich der Riss einmal komplett durch die Kontaktfläche der Fibrille mit dem Substrat aus (siehe **Abbildung 3.6 b roter Kasten**). Als letzte Rissart wurde der sogenannte *fast crack* definiert. Hierbei handelt es sich um Risse, die mit der zeitlichen Auflösung von 50 fps der Kamera nicht aufgelöst werden konnten und bei denen nur spekuliert werden kann, um welche Art von Risswachstum es sich handelt.

Um die jeweiligen Risse zu identifizieren, wurde zunächst der Schwerpunkt der zu einer Fibrille gehörenden hellen Pixel bestimmt. Danach wurde der Grauwert der einzelnen Pixel jeder Fibrille betrachtet. Änderte sich der Grauwert und war diese Änderung mehr als zwei Bilder hintereinander detektierbar, wurde dies als Startpunkt eines Risswachstums identifiziert. Wurde die Änderung des Grauwertes mit den Koordinaten (x_{crack}, y_{crack}) soweit vom Schwerpunkt der Fibrille (x, y) entfernt detektiert, dass der Abstand gerade dem Radius r der Fibrille entsprach (± 2 pix), dann wurde dieser als *edge crack* klassifiziert. Wurde der Unterschied nahe dem Schwerpunkt ermittelt und breitete sich diese Änderung zirkular von der Mitte zum Rand aus, erfolgte eine Detektion des Risses als *center crack*

$$|x_{crack} - x_{fibrille}| < r_{pix} \ \& \ |y_{crack} - y_{fibrille}| < r_{pix}$$

Befand sich kein weiteres Bild zwischen erster Detektion des Ablösens und dem kompletten Ablösen fand eine Erfassung des Risses als *fast crack* statt, bei dem das Risswachstum mit der Auflösung der Kamera nicht zu erkennen war.

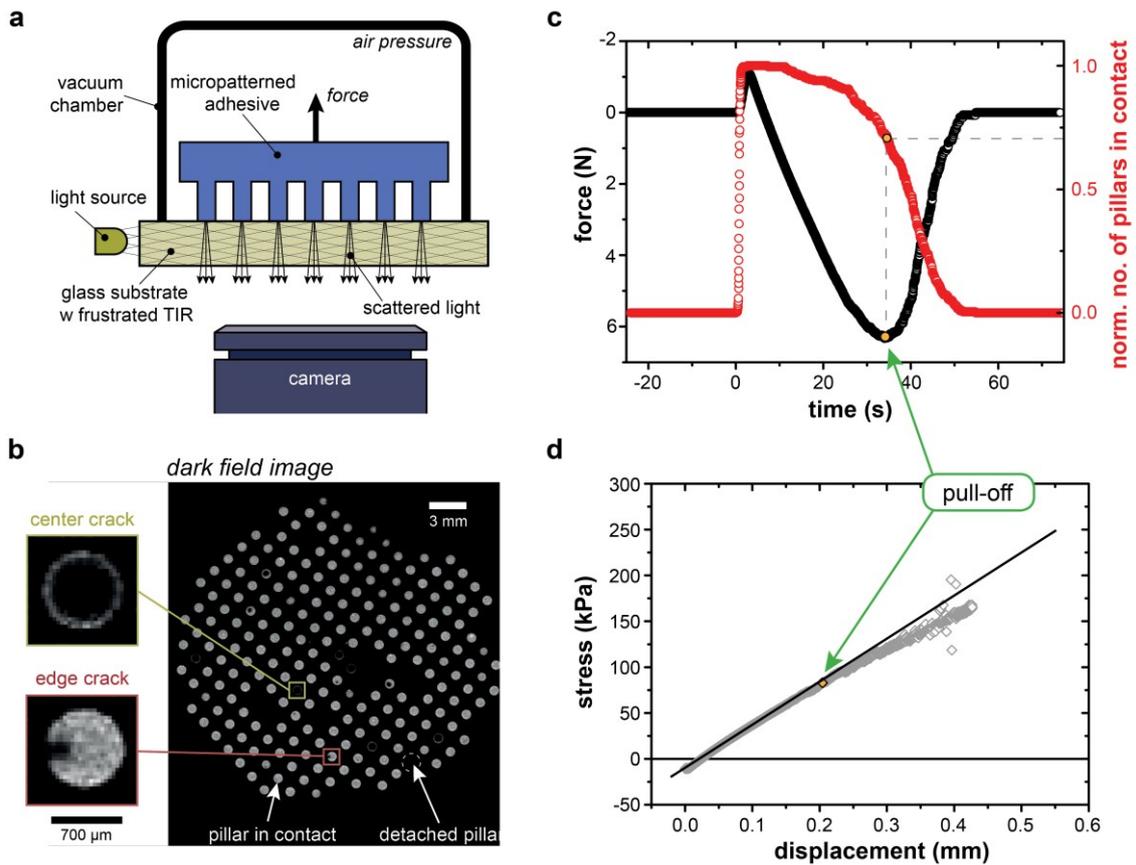


Abbildung 3.6. Adhäsionsmessungen mit *in situ* Beobachtung des Anhaftens und AblöSENS. (a) Schematische Abbildung des experimentellen Aufbaus. Eine mikrostrukturierte Probe (blau) ist in Kontakt mit einem nominell flachen Glassubstrat. Das Prinzip der frustrierten Totalreflexion wird genutzt, um die individuellen Kontakte zu visualisieren: Das Licht wird nur in den Bereichen gestreut, in denen die Fibrillen Kontakt mit dem Substrat haben. Die Probe und die Kraftmessdose sind in einer Vakuumkammer befestigt. (b) Die Dunkelfeldaufnahme zeigt die individuellen Kontakte der Probe mit dem Substrat. Die Großaufnahmen auf der linken Seite zeigen zwei Rissarten, die zur Ablösung der Probe führen. (c) Korrelation der Haftkraft (schwarze Kreise) mit der normierten Anzahl an Fibrillen in Kontakt (rote Kreise). Die gestrichelte Linie verdeutlicht die Anzahl an Fibrillen in Kontakt zum Zeitpunkt der maximalen Haftkraft. (d) Spannung (Kraft pro realer Kontaktfläche) als Funktion des Verfahrweges der Prüfmaschine. Der orangefarbene Punkt gibt die Verschiebung an, an der die maximale Haftkraft erreicht wurde. Die gerade durchgezogene Linie dient als Orientierung und verdeutlicht eine Abweichung vom linearen Spannungsanstieg. (c, d) Messdaten eines Adhäsionstests an einer glatten Probe gemessen bei Atmosphärendruck und einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min. Druckkräfte und Druckspannungen wurden als positive Werte dargestellt.

4 Mechanismen bei der Ablösung eines Verbundes aus mikrostrukturierten Haftstrukturen

4.1 Ablösemechanismen adhäsiver Strukturen mit *mushroom*-Geometrie bei verschiedenen Luftdrücken

Die Inhalte dieses Kapitels wurden bereits publiziert bei *Advanced Functional Materials*: Verena Tinnemann, Luissé Hernández, Sarah C. L. Fischer, Eduard Arzt, Roland Bennewitz and René Hensel: “In-situ observation reveals local detachment mechanisms and suction effects in micropatterned adhesives”, 2019.

Alle Autoren haben an der Konzeption der Publikation mitgewirkt. Verena Tinnemann hat die Experimente und die Datenanalyse durchgeführt. Sarah Fischer und Verena Tinnemann haben die Programme für die Korrelation von Videos und Adhäsionsmessungen entwickelt. Verena Tinnemann schrieb das Manuskript mit Hilfe von René Hensel, Roland Bennewitz und Eduard Arzt.

Die Autoren möchten Martin Schmitz und Werner Schneider für die Realisierung des *in situ*-Aufbaus danken.

4.1.1 Einleitung

Innovative *pick-and-place* Technologien sind derzeit von großem Interesse für die fortschreitende industrielle Automatisierung und Robotik [54]. Inspiriert von den einzigartigen Eigenschaften mikrostrukturierter Oberflächen in der Natur werden derzeit neue Lösungen für die Handhabung empfindlicher und miniaturisierter Objekte auch in Umgebungen wie zum Beispiel Vakuum erforscht [49], [55]–[59]. Dabei wurden in den letzten Jahren verschiedene Geometrien der Haftstrukturen [26], [35], [36], [60] entwickelt und erforscht. Unter den verschiedenen Designs besitzen die sogenannten *mushroom*-förmigen Strukturen eine außergewöhnlich hohe Haftkraft [61]–[63]. Es konnte gezeigt werden, dass ihre Haftkraft, also die Kraft zum Ablösen der Haftstrukturen von ihrem Untergrund um eine Größenordnung höher war als bei nicht optimierten flachen Säulenstrukturen [26], [33], [64]–[66]. Dabei wird die Haftkraft insbesondere durch die Reduzierung von Spannungssingularitäten an den

Rändern der einzelnen Säulen durch die *mushroom*-Geometrie erhöht [30], [34], [39], [67]. Darüber hinaus beeinflusst die Grenzflächenspannungsverteilung den Ablösemechanismus, da die Rissbildung und -ausbreitung durch die lokale Spannung beeinflusst wird [30], [68]. In der Publikation von Heepe *et al.* wird die Rissausbreitung einzelner Mikrostrukturen mit *mushroom*-Geometrie mit einer Hochgeschwindigkeitskamera untersucht [33]. Dabei wurde gezeigt, dass die Ablösung hauptsächlich durch sogenannte *center cracks* induziert wird, bei denen es sich um eine radiale Rissausbreitung handelt, die in der Mitte unter dem jeweiligen Stempel der Haftstruktur beginnt. Die Kavität, an der das Risswachstum beginnt, konnte auch bei wiederholten Adhäsionsexperimenten immer an kleinen schon existierenden Defekten an der Grenzfläche lokalisiert werden. Die meisten theoretischen und experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Geometrie solcher Haftstrukturspitzen wurden an einer einzelnen Struktur durchgeführt und nicht an einem Verbund aus mehreren Strukturen. Dabei können zusätzliche Einflüsse wie die elastische Kopplung zwischen benachbarten Fibrillen über die Trägerschicht oder mögliche fabrikationsbedingte Variationen in der Haftkraft der einzelnen Fibrillen im Verbund, nicht berücksichtigt werden [38], [39], [62].

Es ist umstritten, welchen Einfluss der Saugnapfeffekt bei den *mushroom*-förmigen Strukturen hat. In einer Publikation von Davies *et al.* wird berichtet, dass der Saugnapfeffekt bis zu 25 % zur Haftkraft beiträgt, wobei der Spitzendurchmesser der Fibrillen in diesen Experimenten 8 μm betrug [69]. Im Gegensatz dazu berichten Henrey *et al.*, dass es beim Vergleich von Adhäsionsmessungen bei einem Druck von 10^{-5} mbar und Atmosphärendruck keinen Saugnapfeffekt gibt [47]. Ebenso schreiben Sameoto *et al.*, dass der Saugnapfeffekt bei Haftstrukturen mit einem Fibrillendurchmesser unter 17 μm vernachlässigbar ist [46]. Dabei geben sie an, dass Strukturen, bei denen die *mushroom*-Spitze viel größer ist als der Durchmesser des Stempels, vom Saugnapfeffekt profitieren. Dies begründen sie mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, dass sich *center cracks* bilden, welche Voraussetzung für die Bildung eines Saugnapfeffektes sind. Heepe *et al.* berichten von einem Anteil des Saugnapfeffektes von 10 % für Mikrostrukturen mit einem Spitzendurchmesser von 50 μm , der jedoch von der jeweiligen Rückzugsgeschwindigkeit abhängt [48]. Purto *et al.* untersuchten schaltbare Haftstrukturen im Vakuum, wobei sie Mikro-

strukturen mit einem Durchmesser von etwa 600 μm verwendet haben [49]. Sie erreichten einen Saugnapfanteil von etwa 30 %. Dieser vergleichsweise hohe Beitrag des Saugnapfeffektes scheint mit der Spitzengröße der Fibrillen im Vergleich zu den anderen Publikationen zu tun zu haben, wobei der Beitrag in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie die deutlich kleineren Strukturen bei Davies *et al.* [69].

In diesem Kapitel der Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Ablösemechanismen der mikrostrukturierten Haftstrukturen beschrieben. Es wurden Arrays einer Größe von 236 Einzelstrukturen, die eine *mushroom*-Geometrie besaßen, untersucht. Die Experimente wurden bei verschiedenen Luftdrücken durchgeführt, um den Einfluss des Saugnapfeffektes bei der Ablösung der einzelnen Kontakte zu überprüfen. Dazu wurde eine optische Mikroskopiemethode etabliert, die auf dem Prinzip der frustrierten Totalreflexion basiert, um den Kontakt einzelner Strukturen mit Substrat sichtbar zu machen und die jeweilige Rissart während des Ablösens zu identifizieren. Gleichzeitig wurden die jeweiligen Haftkräfte gemessen und mit der Anzahl an Fibrillen in Kontakt korreliert.

4.1.2 Material und Methoden

Die Herstellung der Proben kann Kapitel 3.1 entnommen werden. Für die Versuche in diesem Kapitel wurden eine glatte und eine raue Probe verwendet. Der genaue experimentelle Aufbau kann Kapitel 3.2 entnommen werden.

4.1.3 Ergebnisse

Die mikrostrukturierten Haftstrukturen wurden durch die Abformung aus einer Aluminiumform erfolgreich hergestellt (**Abbildung 3.2 a**). Die Polydimethylsiloxan-Proben zeigten dabei aufgrund der zum Präpolymer dazugegebenen Pigmente eine gleichmäßige blaue Farbe (**Abbildung 3.2 b**). Dieser Prozessschritt war notwendig, da im Falle transparenter PDMS-Strukturen das gestreute Licht in den Stempel der Struktur eingekoppelt und so ausschließlich der Kontakt des äußeren Randes der Fibrillenspitze sichtbar wurde, nicht aber die gesamte Kontaktfläche unterhalb des Stempels. Die Abmessungen der Haftstrukturen wurden mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen (FEI Quanta FEG 250, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, USA) bestimmt (**Abbildung 3.2 b**). Die *mushroom*-förmigen Spitzen befanden sich an einem sich verjüngenden Stempel, der einen Durchmesser zwischen

400 und 450 μm hatte. Der Durchmesser der Spitze betrug $710 \pm 15 \mu\text{m}$. Ein paar der Strukturen (weniger als 10 %) wiesen keine intakte Spitze auf, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass Spitzen beim Entformen abreißen. Die einzelnen Strukturen waren quadratisch angeordnet mit einem Abstand der Mittelpunkte von 1.340 μm . Die Aluminiumform war am Boden durch einen PET-Film verschlossen, der während der Herstellung der Haftstrukturen als Gegenfläche zu den Fibrillenspitzen diente. Die Topografie des Films wurde dadurch auf die Oberfläche der Spitzen übertragen (siehe **Abbildung 3.2**). Es wurden zwei PET-Folien mit unterschiedlichen Rauigkeiten verwendet. Die mittlere quadratische Höhe, welche aus AFM Messungen und der Analyse mit Hilfe des Surface Topography Analyzers [70] ermittelt wurde, betrug für die Probe, die im Weiteren als glatt bezeichnet wird, $h_{rms} = 20 \text{ nm}$ und für die im Weiteren als rau bezeichnete Probe $h_{rms} = 37 \text{ nm}$ (siehe **Abbildung 3.2 d**). Der Hurst-Exponent beider Proben war ungefähr 1, was auf eine fraktale Oberflächentopografie hinweist [71]. Beide Proben zeigten eine Oberflächenrauigkeit im Nanometerbereich, wobei die Rauigkeit der „rauen“ Probe fast doppelt so hoch war wie die der „glatten“ Probe.

Der Kontakt zwischen den adhäsiven Strukturen und des Glassubstrats führte nur dann zu Lichtstreuung, wenn der Abstand weniger als die Hälfte der Wellenlänge des einfallenden Lichts betrug, d. h. weniger als etwa 300 nm. Folglich konnten Defekte und Risse entsprechender Größe beobachtet werden (siehe **Abbildung 3.6 b** und **Abbildung 4.4 a**). **Abbildung 3.6 c** zeigt exemplarisch die Korrelation der Kraft (schwarze Kurve) mit der normierten Anzahl von Fibrillen in Kontakt (rote Kurve) zu jedem Zeitpunkt während des Abziehens. Alle Strukturen waren in Kontakt mit dem Substrat bei einer vorgegebenen kompressiven Vorkraft von 1 N. Dabei adhärten alle Einzelstrukturen innerhalb eines Verfahrensweges von 30 μm , d. h. nur 2 % der Fibrillenhöhe, was eine hohe Homogenität der Strukturen zeigt und verdeutlicht, dass die Korrektur des Kippwinkels zwischen Probe und Substrat erfolgreich war. Wenn die Probe mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/min abgezogen wurde, konnte eine maximale Haftkraft von 6 N gemessen werden (orangener Punkt). Jedoch begannen sich schon einzelne Strukturen bei geringen Zugkräften abzulösen, was dazu führte, dass bereits 30 % der Fibrillen bei der maximalen Haftkraft abgelöst waren.

Die zeitliche Entwicklung der Normalspannung während der Adhäsionsmessung wurde durch Division der Kraft durch die reale geometrische Kontaktfläche, d. h. durch das Produkt aus der Anzahl der Fibrillen in Kontakt und der Kontaktfläche einer einzelnen Fibrille, bestimmt (**Abbildung 3.6 d**). Es wurde mit dem Abziehen der Probe begonnen, sobald die maximale kompressive Vorkraft erreicht war, d. h. die maximale negative Kraft bzw. Spannung. Die Spannung stieg dabei mit zunehmendem Verfahrweg nahezu linear an, die Steigung der Kurve nahm lediglich leicht ab. Die Streuung in den Spannungswerten kurz vor dem endgültigen Ablösen der Struktur vom Substrat hängt mit dem großen Fehler zusammen, der sich beim Berechnen der Spannung ergibt, da die Anzahl der Fibrillen immer weiter abnimmt und somit am Ende durch sehr kleine Werte dividiert wird. **Abbildung 3.6 d** zeigt, dass die durchschnittliche Spannung zum Zeitpunkt des Ablöses der einzelnen Strukturen innerhalb eines Arrays breit streut. Unter Berücksichtigung der Homogenität der Probe, welche in den REM Bildern und durch die geringe Abweichung in den Anhaftungszeitpunkten der einzelnen Spitzen gezeigt werden konnte, lässt sich schlussfolgern, dass es tatsächlich einen großen Unterschied in der individuellen Haftkraft der einzelnen Fibrillen des Arrays gibt, die zwischen 20 kPa und 180 kPa variiert. Weitere Untersuchungen (siehe Kapitel 4.2) zeigen zudem, dass die Messungen bei verschiedenen Zugspannungen angehalten werden können und sich eine unterschiedliche Anzahl an Fibrillen ablöst. Die Fibrillen lösen sich immer kurz nach dem Anhalten der Maschine ab, Haltezeiten von zwei Stunden führen zu keiner weiteren Ablösung der Fibrillen. Diese Ergebnisse unterstützen die Beobachtung, dass sich die Fibrillen in ihrer Haftfestigkeit stark unterscheiden. Dies steht im Widerspruch zu der üblichen Annahme, dass alle Fibrillen innerhalb eines Arrays mit der gleichen Festigkeit haften.

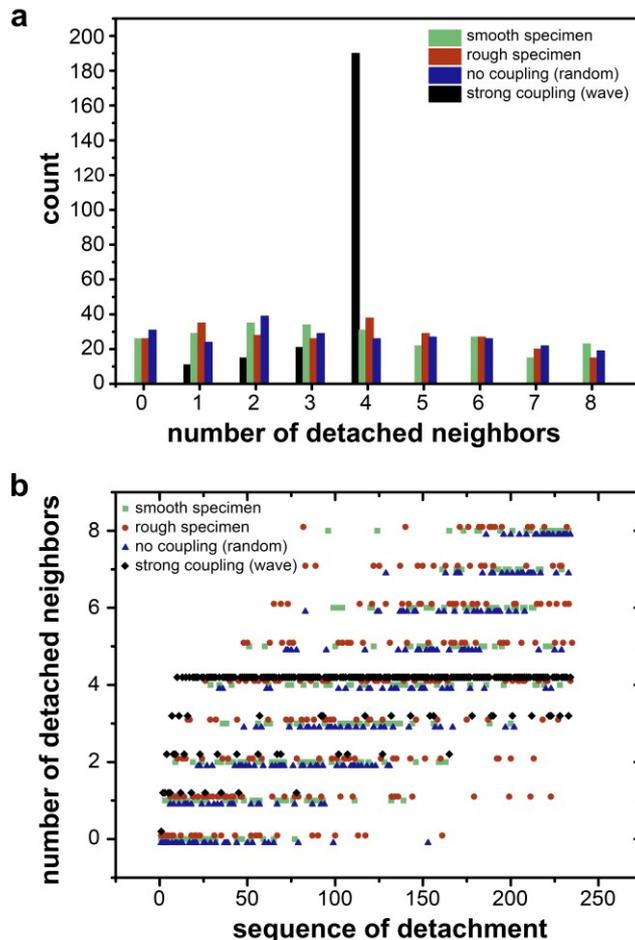


Abbildung 4.1. Einfluss der Anzahl schon abgelöster Nachbarn auf das Ablösen einzelner individueller Fibrillen. (a) Histogramm, welches die Anzahl an schon abgelösten nächsten Nachbarn vom Substrat zeigt, bevor sich eine bestimmte Fibrille ablöst. Werte für Experimente an der glatten (grün) und der rauen (rot) Probe werden mit zwei Grenzfällen verglichen, welche als zufällige Ablösung ohne Kopplung durch die elastische Trägerschicht (blau) und als eine Ablöswelle mit starker Kopplung (schwarz) berechnet wurden. (b) Anzahl der abgelösten Nachbarn in der Reihenfolge der Ablösung für die glatte (grüne Quadrate) und raue (rote Punkte) Probe im Vergleich zu den beiden berechneten Grenzfällen mit starker (schwarze Diamanten) und ohne Kopplung (blaues Dreieck). Beide Analysen wurden für eine Messung bei einer Ablösegeschwindigkeit von 10 mm/min und bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Abbildung 4.1 gibt Aufschluss darüber, wie viele benachbarte Fibrillen sich bereits abgelöst haben, wenn sich eine weitere bestimmte Fibrille vom Substrat ablöst. In dem betrachteten Array hat jede Fibrille acht nächste Nachbarn, außer denjenigen, die sich am Rand oder einer Ecke befinden, wo die Mindestanzahl an nächsten Nachbarn fünf bzw. drei beträgt. **Abbildung 4.1 (a)** zeigt ein gleichmäßig verteiltes Histogramm der Anzahl bereits abgelöster benachbarter Fibrillen, sowohl für die

glatte als auch für die raue Probe. **Abbildung 4.1 (b)** verdeutlicht die Entwicklung der abgelösten Nachbarn für den laufenden Gesamtablöseprozess der Haftstrukturen. Sowohl für die glatte als auch für die raue Probe beginnt der Ablöseprozess mit einer Fibrille, bei der sich zuvor noch keine Nachbarn abgelöst haben. Danach steigt die Anzahl stetig bis sie schließlich bei den letzten Strukturen abschließend acht abgelöste Nachbarn beträgt.

Dieses Ergebnis wurde im Folgenden mit zwei Grenzfällen verglichen:

- (i) Es gibt eine starke Kopplung zwischen den einzelnen Fibrillen über die elastische Trägerschicht auf der Rückseite, welche zu einer wellenförmigen Ausbreitung der Ablösung führt, die durch das gesamte Array propagiert. In diesem Fall löst sich jede einzelne Haftstruktur erst dann ab, wenn sich zuvor vier seiner nächsten Nachbarn abgelöst haben, was zum einen in **Abbildung 4.1 (a)** als Peak im Histogramm zuerkennen ist und zum anderen in **Abbildung 4.1 (b)** als konstante Anzahl von vier Nachbarn.
- (ii) Der zweite Grenzfall besteht darin, dass es gar keine Kopplung zwischen den einzelnen Strukturen gibt und die Reihenfolge des Ablösens als komplett zufällig angenommen wird. Die gleichmäßige Verteilung abgelöster Nachbarn im Histogramm, welche sich für diesen Fall ergibt, ähnelt der der experimentellen Ergebnisse sehr. Wir schließen daraus, dass die Ablösereihenfolge sowohl für die glatte als auch für die raue Probe nicht durch elastische Kopplung zustande kam, sondern bezogen auf die Geometrie zufällig war. Die breite Verteilung in der Haftkraft der einzelnen Fibrillen hat einen weit größeren Einfluss auf die Ablösereihenfolge als mögliche Korrelationseffekte, die durch die Kopplung über die elastische Trägerschicht hervorgerufen werden können.

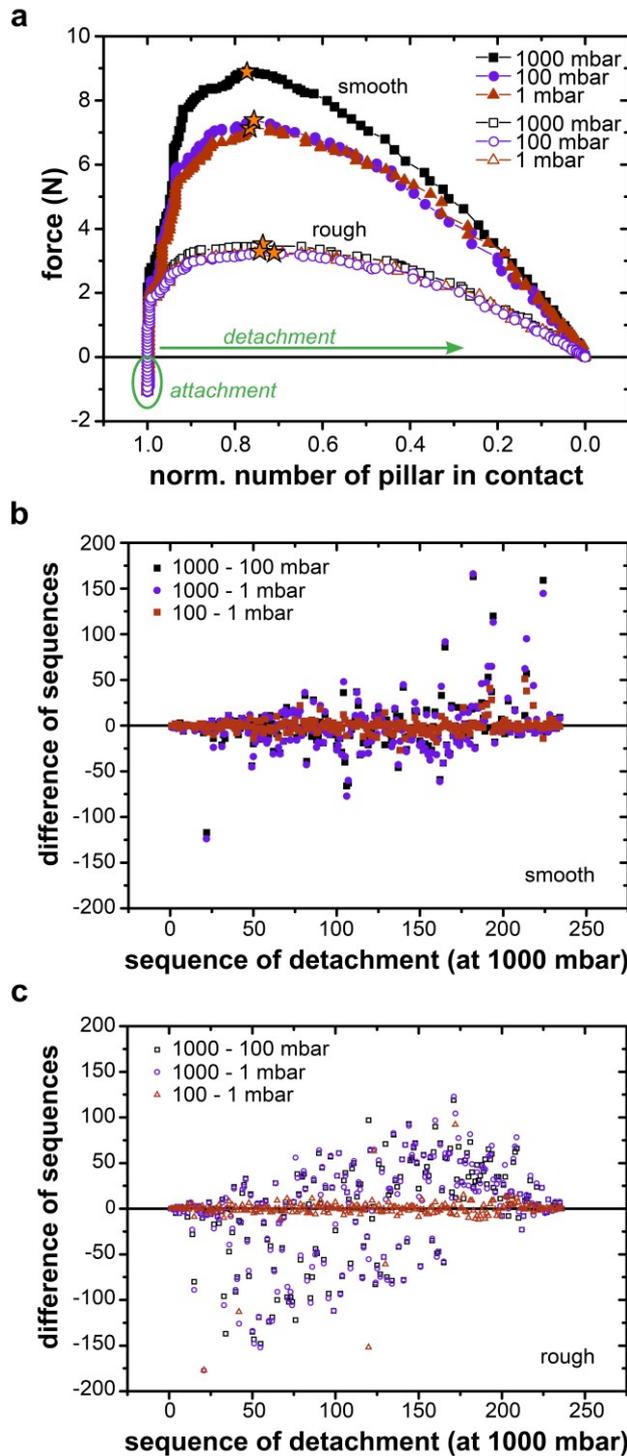


Abbildung 4.2. Ergebnisse der Adhäsionsmessungen für *mushroom*-förmige Fibrillen mit glatten und rauen Oberflächen bei verschiedenen Luftdrücken. (a) Kraft als Funktion der normierten Anzahl an Fibrillen in Kontakt mit dem Substrat. Negative und positive Kräfte stellen Druck- bzw. Zugkräfte dar. Die gefüllten Symbole zeigen die Ergebnisse für die glatten und die ungefüllten Symbole die Ergebnisse für die rauen Proben. Die orangefarbenen Sterne heben die maximale Haftkraft hervor. Der Luftdruck wurde verändert zwischen Atmosphärendruck (schwarz), 100 mbar (rot) und 1 mbar (blau). Die Ablösesgeschwindigkeit betrug 10 mm/min.

(b, c) Unterschiede in der Reihenfolge der Ablösung zwischen Messungen bei verschiedenen Luftdrücken für (b) eine glatte und (c) eine raue Probe. Die Differenz aus der Reihenfolge, in der sich die Fibrillen abgelöst haben, wurde berechnet, indem die Reihenfolge bei 100 mbar (schwarz) und die bei 1 mbar (rot) von der für 1.000 mbar erhaltenen Reihenfolge subtrahiert und die Reihenfolge bei 1 mbar von der bei 100 mbar (blau) subtrahiert wurde.

Die Ergebnisse der Adhäsionsmessungen bei unterschiedlichem Luftdruck sind in **Abbildung 4.2 a** dargestellt. Dabei sind die Kräfte als Funktion der normierten Anzahl an Fibrillen, die sich in Kontakt mit dem Substrat befinden, aufgetragen. Bei der Reduktion des Luftdrucks von 1.000 mbar zu 1 mbar nahm bei Messungen an der glatten Probe die maximale Haftkraft um 20 % ab und nochmals um 3,5 % bei einer weiteren Reduktion von 100 mbar auf 1 mbar. Die maximalen Haftkräfte der rauhen Probe zeigen einen deutlich geringeren Einfluss des Luftdrucks. Hier ergibt sich im Vergleich bei einer Druckverminderung von 1.000 mbar zu 1 mbar nur eine Reduktion der Kraft um 6 %. Bei allen untersuchten Luftdrücken beträgt die maximale Haftkraft der rauhen Probe zwischen einem Drittel bzw. der Hälfte weniger als bei der glatten Probe. Die normierte Anzahl an Fibrillen im Kontakt beim Erreichen der maximalen Haftkraft schwankte, sowohl für die glatte als auch für die raue Probe, leicht zwischen 0,75 und 0,70 und war dabei unabhängig vom Luftdruck.

Man beachte dabei, dass die Formen der jeweiligen Kurven in **Abbildung 4.2 a** sehr ähnlich sind, was bedeutet, dass der Verlauf des Ablösens der einzelnen Fibrillen sehr ähnlich und unabhängig vom Luftdruck ist. Um diese Beobachtung weiter zu überprüfen, wurde die Ähnlichkeit in der Reihenfolge der ablösenden Fibrillen zwischen den einzelnen Messungen quantifiziert: Die einzelnen Strukturen wurden nacheinander in der Reihenfolge ihres Ablösens vom Substrat bei Atmosphärendruck nummeriert. Die Indizes, die auf die gleiche Weise bei den Messungen bei 100 und 1 mbar ermittelt wurden, wurden dann von der anfänglichen Reihenfolge bei 1.000 mbar abgezogen (**Abbildung 4.2 b, c**). Die Standardabweichung (sd), die für die verschiedenen Ablösesequenzen bei verschiedenen Luftdrücken ermittelt wurde, gibt dann ein Maß für die Ähnlichkeit der Reihenfolge an. Für die glatte Probe ergab sich eine Standardabweichung von $sd = 0,11$ beim Vergleich der Reihenfolge bei 100 mbar zu 1.000 mbar und $sd = 0,12$ für 1 mbar im Vergleich zu 1.000 mbar. Bei reduziertem Luftdruck (1 mbar verglichen mit 100 mbar) war die Ablösereihen-

folge mit einer Standardabweichung von $sd = 0,04$ ähnlicher. Höhere Standardabweichungen ergaben sich für die raue Probe: $sd = 0,21$ und $sd = 0,22$ für 100 mbar bzw. 1 mbar verglichen mit 1.000 mbar. Bei dem Vergleich der Messungen bei 100 mbar und 1 mbar ergab sich eine Standardabweichung von $sd = 0,10$.

Abbildung 4.3 a zeigt den Einfluss der Ablösegeschwindigkeit auf die maximale Haftkraft bei den verschiedenen Luftdrücken. Generell zeigt sich, dass die Haftkräfte mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 auf 10 mm/min, größer werden. Genauer gesagt, stieg die Haftkraft um 29 % für die glatte Probe bzw. 42 % für die raue Probe. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit war für alle Luftdrücke ähnlich. Die Abweichungen in der Ablösereihenfolge der einzelnen Fibrillen für die verschiedenen Ablösegeschwindigkeiten sind in **Abbildung 4.3 b** exemplarisch für die glatte Probe bei Atmosphärendruck dargestellt. Auch hier wurde die Ähnlichkeit in der Ablösereihenfolge quantifiziert: Die für die verschiedenen Ablösegeschwindigkeiten erhaltenen Indizes wurden dabei von der Reihenfolge bei 10 mm/min abgezogen und verglichen. Die Standardabweichung stieg von $sd = 0,04$ auf $sd = 0,17$ mit größer werdendem Unterschied in den Geschwindigkeiten.

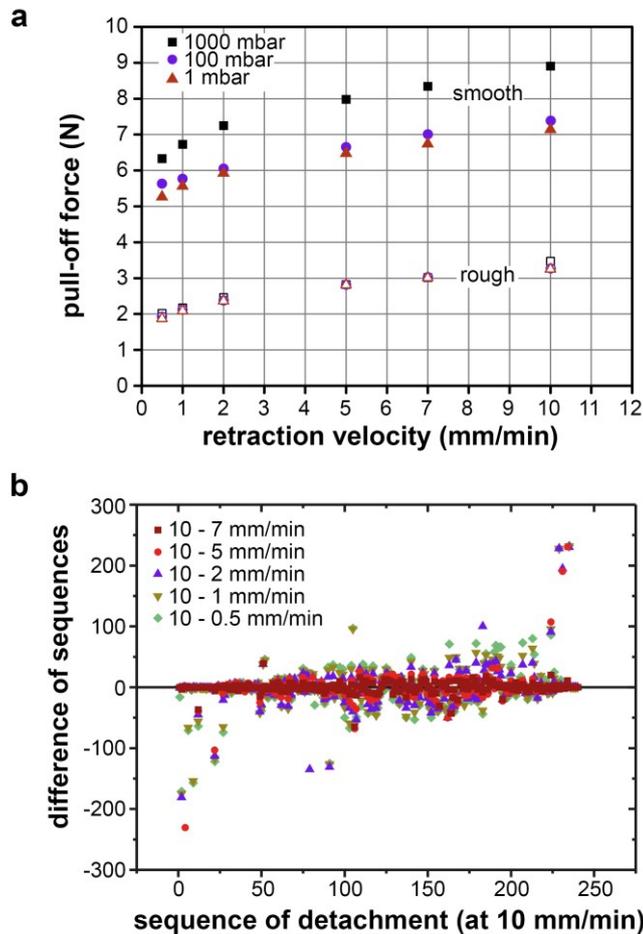


Abbildung 4.3. Maximale Haftkräfte als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit und des Luftdrucks. (a) Unterschiede der maximalen Haftkraft bei verschiedenen Ablösegeschwindigkeiten für eine glatte (gefüllte Symbole) und eine raue (offene Symbole) Probe bei verschiedenen Luftdrücken. (b) Unterschiede in der Ablösereihenfolge bei verschiedenen Ablösegeschwindigkeiten gemessen bei der glatten Probe bei Atmosphärendruck. Die Differenz der Ablösereihenfolge der Fibrillen wurde berechnet, indem die für die verschiedenen Geschwindigkeiten erhaltenen Reihenfolgen von der bei 10 mm/min subtrahiert wurde.

Neben der räumlichen und zeitlichen Analyse des Ablösevorgangs der Fibrillen vom Substrat wurde mit Hilfe der *in situ* Methode die Art der Rissausbreitung an jeder einzelnen Struktur charakterisiert: (i) Risse, die an einer Kante der Fibrille anfangen und sich dann an der Kontaktfläche bis zur gegenüberliegenden Seite der Fibrillenspitze ausbreiten, sogenannte „*edge cracks*“ (roter Kasten **Abbildung 3.6**). (ii) Risse, die im Zentrum der Kontaktfläche entstehen und sich radial von innen nach außen ausbreiten sogenannte „*center cracks*“ (brauner Kasten **Abbildung 3.6**). In **Tabelle 4.1** ist die typische Dauer der Rissausbreitung bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,5 mm/min angegeben.

Unabhängig von Luftdruck und Oberflächenrauigkeit zeigten Fibrillen mit einem „*edge crack*“ immer schnellere Ablösegeschwindigkeiten als „*center cracks*“. Die mittlere Ausbreitungsdauer lag bei *edge cracks* zwischen 20 und 80 ms, was einer Rissausbreitungsgeschwindigkeit von bis zu 20 mm/s entspricht. Im Gegensatz dazu betrug die mittlere Propagationszeit der *center cracks* zwischen 30 und 630 ms, was sich auch in einer Differenz von zwei Größenordnungen zwischen dem schnellsten (20 ms) und dem langsamsten (5.240 ms) *center crack* widerspiegelt. Mit zunehmender Oberflächenrauigkeit breiten sich die *center cracks* schneller um einen Faktor von fast 6 bzw. um den Faktor 3 bei verringertem Luftdruck aus. Dabei ist zu beachten, dass auf Grund der zeitlichen Auflösung der Kamera der Risstyp nur dann bestimmt werden konnte, wenn die Rissausbreitung länger als 20 ms dauerte, was dem Zeitintervall zwischen zwei Bildern entspricht. Risse, die sich unter einer Zeit von 20 ms ausgebreitet haben, werden als „*fast cracks*“ bezeichnet.

Die Ausbreitung der *center cracks* wurde im Weiteren analysiert, indem der normierte mittlere Grauwert der einzelnen Kontakte als Funktion der Zeit aufgetragen wurde (**Abbildung 4.4 a**). Vor und kurz nach dem Erreichen der maximalen Haftkraft breiteten sich die *center cracks* ungleichmäßig aus, was exemplarisch für Fibrille #23 und #60 dargestellt wurde. Nachdem sich der Riss gebildet hat, breitet er sich radial mit einer Rissgeschwindigkeit von 2 mm/s aus, bevor sich das Risswachstum drastisch verlangsamt, sobald sich der Kontakt unter dem Stempel abgelöst hat und nur noch der äußere Rand der Spitze in Kontakt ist (Fibrille #23 **Abbildung 4.4 a**). Über einen Zeitraum von bis zu 200 ms nahm der Grauwert nur leicht von 0,4 auf etwa 0,2 ab. In dieser Zeit breitete sich sehr wahrscheinlich die Kavität unter dem Stempel in Normalrichtung aus, bevor sich dann die Fibrille komplett ablöst. Im späteren Verlauf des Gesamtablöseprozesses, nach Erreichen der maximalen Haftkraft, breiten sich die *center cracks* schneller aus. Es zeigt sich keine zwischenzeitliche Abnahme in der Geschwindigkeit, was sich in einer stetigen Abnahme des normierten mittleren Grauwertes von 1 auf 0 zeigt (Fibrille #125 und #234). Bei Fibrille #125 führt dies dazu, dass die Ausbildung des *center cracks* nur noch in einem einzigen Bild im Video zu erkennen ist. Fibrille #234 zeigt einen *fast crack*, die Rissart ist also gar nicht mehr zuzuordnen. Aus der Spannungsdifferenz dieser Fibrille bei unterschiedlichen Luftdrücken und der damit gegebenen Saugnapfkomponente lässt sich jedoch schließen, dass sich eine Kavität unterhalb des

Stempels formen muss, wodurch sich vermuten lässt, dass es sich auch bei dieser Fibrille um einen *center crack* handelt (siehe **Abbildung 4.5**). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit, welche aus den Videos entnommen wurde, ist in **Tabelle 4.1** aufgeführt. Nur Risse, deren Risswachstum länger als 20 ms dauerte konnten dabei aufgezeichnet werden. Risse, die sich schneller ausbreiteten, konnten im Video nicht detektiert werden.

Tabelle 4.1. Zeiten für die Rissausbreitung von *center* und *edge cracks* für (a) eine glatte und (b) eine raue Probe bei verschiedenen Luftdrücken. Die Zeiten wurden für alle Fibrillen berechnet, die sich eindeutig über *center* oder *edge cracks* abgelöst haben. Die Rissausbreitungszeiten werden als Mittelwert (t_{mean}), Standardabweichung (t_{SD}) und Maximalzeit (t_{max}) dargestellt. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 0,5 mm/min.

Glatt

Rissart	Luftdruck (mbar)	t_{mean} (ms)	t_{SD} (ms)	t_{max} (ms)
Center crack	1.000	630	1.020	5.240
Edge crack		80	120	560
Center crack	100	170	500	2.480
Edge crack		60	70	440
Center crack	1	120	420	2.440
Edge crack		80	210	1.580

Rau

Rissart	Luftdruck (mbar)	t_{mean} (ms)	t_{SD} (ms)	t_{max} (ms)
Center crack	1.000	100	110	580
Edge crack		80	120	320
Center crack	100	30	10	120
Edge crack		20	10	40
Center crack	1	30	20	140
Edge crack		20	10	40

In **Abbildung 4.4 b-e** ist die Anzahl der Fibrillen, die eine bestimmte Form des Risswachstums aufweisen, zusammen mit der ermittelten Gesamtkraft während des Ablöseprozesses als Funktion der Zeit aufgetragen. Zunächst wird das Ergebnis der glatten Probe bei Atmosphärendruck (**Abbildung 4.4 b**) und 1 mbar Luftdruck (**Abbildung 4.4 c**) verglichen. Bei Atmosphärendruck wurde eine große Anzahl an gleichzeitig propagierenden *center cracks* (bis zu 17) beim Erreichen der maximalen Haftkraft beobachtet, während nur bis zu 3 gleichzeitig propagierende Risse bei 1 mbar beobachtet werden konnten. Die Gesamtzahl der *center cracks* verringerte sich von 115 auf 39 bei Verringerung des Luftdrucks, während die Zahl der *edge cracks* leicht von 36 auf 48 und die Zahl der *fast cracks* von 83 auf 147 anstieg. Zu beachten ist dabei, dass die größte Anzahl an *fast cracks* zum Ende des Ablösevorgangs, also nach Erreichen der maximalen Haftkraft, zu beobachten ist. Zu Beginn des Ablöseprozesses (zwischen 0,5 und 1 s) lösten sich hauptsächlich die Fibrillen ab, die räumlich ausgedehnte Defekte aufwiesen. Die gleichen Trends wie für die glatte Probe wurden auch für die raue Probe beobachtet. Eine große Anzahl von Fibrillen mit gleichzeitig propagierenden *center cracks* (bis zu 34) wurde bei Atmosphärendruck im Bereich der maximalen Haftkraft beobachtet (**Abbildung 4.4 d**), während diese Zahl bei 1 mbar drastisch abnahm (**Abbildung 4.4 e**). Die Gesamtzahl der *center cracks* verringerte sich von 159 auf 113, was noch eine größere Anzahl ist als bei der glatten Probe. Die Anzahl der *edge* und *fast cracks* stieg von 11 auf 15 bzw. von 64 auf 107.

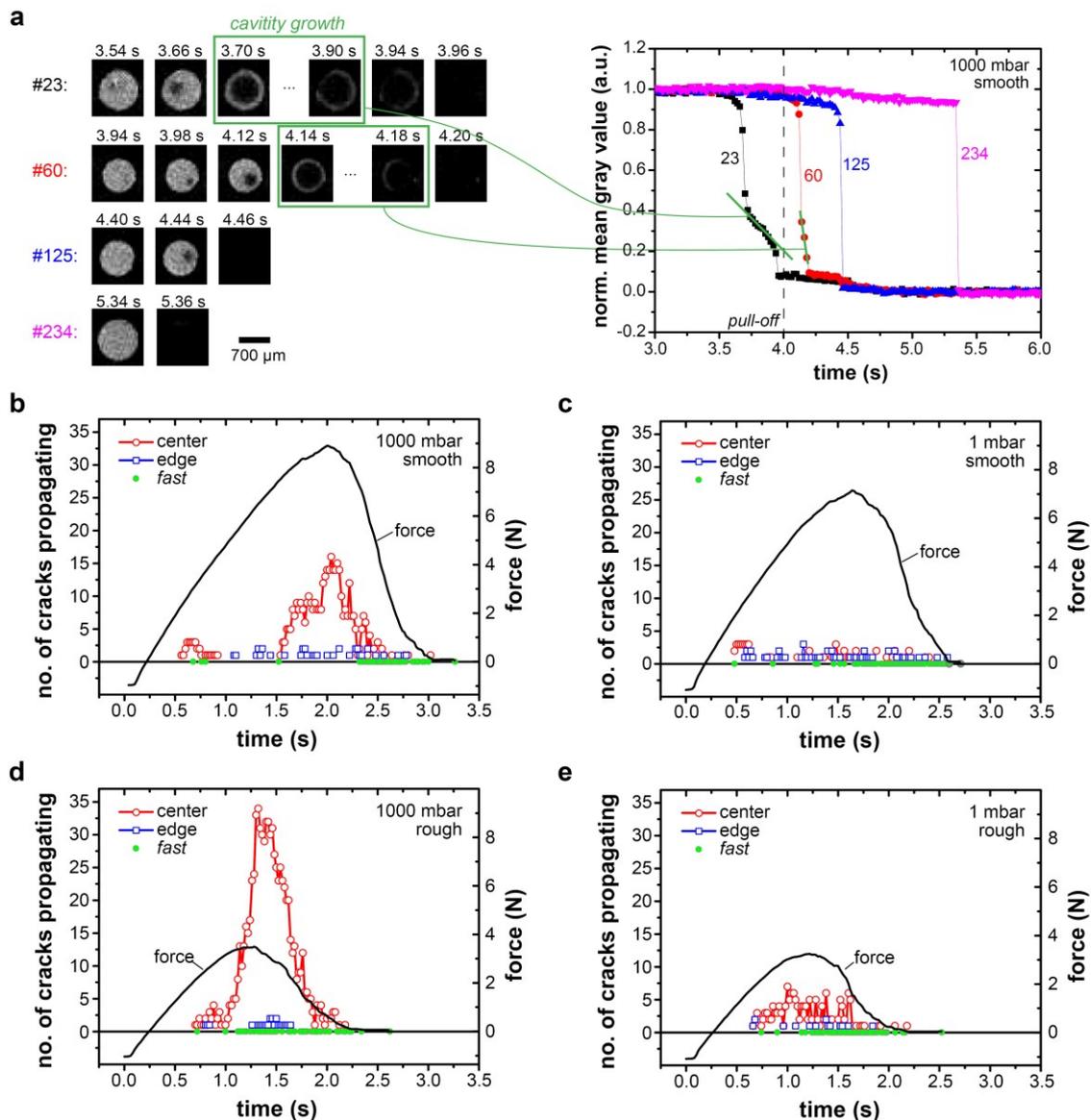


Abbildung 4.4. In situ Rissanalyse auf (a) der Ebene einer einzelnen Fibrille und (b-e) der Ebene des gesamten Arrays. (a) Bildsequenz einzelner Fibrillen während sie sich vom Substrat ablösen. Die Fibrillennummer stimmt mit der Ablösereihenfolge überein.; Die gestrichelte vertikale Linie gibt den Zeitpunkt des Erreichens der Haftkraft des Arrays an. Auf der rechten Seite ist die dazugehörige Entwicklung des normierten Grauwertes während des Ablösens gezeigt. Die Werte 1 und 0 stehen für kompletten Kontakt bzw. komplett abgelösten Zustand. Das Wachstum der Kavität in Normalrichtung ist in grün hervorgehoben. **(b-e)** Anzahl der Fibrillen, die gleichzeitig propagierende *center cracks* (rot) und *edge cracks* (blau) zu jedem Zeitschritt von 20 ms (entspricht einem Bild im Video) zeigen als Funktion der Zeit für eine glatte Probe bei **(b)** Atmosphärendruck und **(c)** 1 mbar und für eine raue Probe bei **(d)** Atmosphärendruck und **(e)** 1 mbar. Die durchgezogene schwarze Linie ist die dazugehörige Kraft-Zeit Kurve. Die Abzugsgeschwindigkeit war 10 mm/min. Risse, die sich schneller als 20 ms ausgebreitet haben wurden als „fast“ cracks (grün) gekennzeichnet.

Die mittlere Adhäsionsspannung der Struktur vor dem Ablösen jeder einzelnen Fibrille ist in **Abbildung 4.5** dargestellt. Die Adhäsionsspannung beim individuellen Ablösen der Fibrillen wurde bestimmt durch das Verhältnis der Gesamtkraft, zum Zeitpunkt des jeweiligen Ablösens, dividiert durch die geometrische Kontaktfläche, d. h. die Anzahl der noch in Kontakt befindlichen Fibrillen multipliziert mit der Fläche der *mushroom*-förmigen Fibrillenspitze. Diese Berechnung berücksichtigt jedoch nicht die Verformung der Trägerschicht, wodurch die Adhäsionsspannung der Fibrillen effektiv unterhalb des ermittelten Wertes liegt. Bei 1.000 mbar nahm die Spannung kontinuierlich zu, da die Fibrillen während des Experimentes fortlaufend indiziert wurden (**Abbildung 4.5**). Die Haftspannung stieg von 25 kPa auf etwa 250 kPa für die glatte Probe und von 10 kPa auf etwa 125 kPa für die raue Probe. Bei der glatten Probe zeigten fast alle Fibrillen eine geringere Adhäsionsspannung bei der Reduzierung des Luftdrucks auf 100 mbar. Nur wenige Fibrillen zeigten eine stärkere Haftung (**Abbildung 4.5 a**). Im Gegensatz dazu zeigte ein größerer Teil der Fibrillen bei der rauhen Probe eine stärkere Haftkraft bei der Reduzierung des Drucks (**Abbildung 4.5 b**).

Die Spannungsunterschiede sind in **Abbildung 4.5 c** und **d** dargestellt. Für die glatte Probe lag die Differenz in den Spannungswerten zwischen -60 kPa und 60 kPa mit einem Mittelwert von etwa 26 kPa, der durch die rote Linie in **Abbildung 4.5 c** verdeutlicht wird. Dabei wies ein größerer Anteil an Fibrillen eine positive Differenz in der Haftspannung auf, was auch der global gemessenen 20 % Differenz in der Haftkraft zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar entspricht. Die Spannungsunterschiede der einzelnen Fibrillen lag bei der rauhen Probe zwischen -50 kPa und 50 kPa mit einem Mittelwert von 3 kPa, was wiederum der makroskopisch ermittelten Verminderung der globalen Haftkraft bei einer Druckreduzierung von 1.000 mbar auf 1 mbar entspricht.

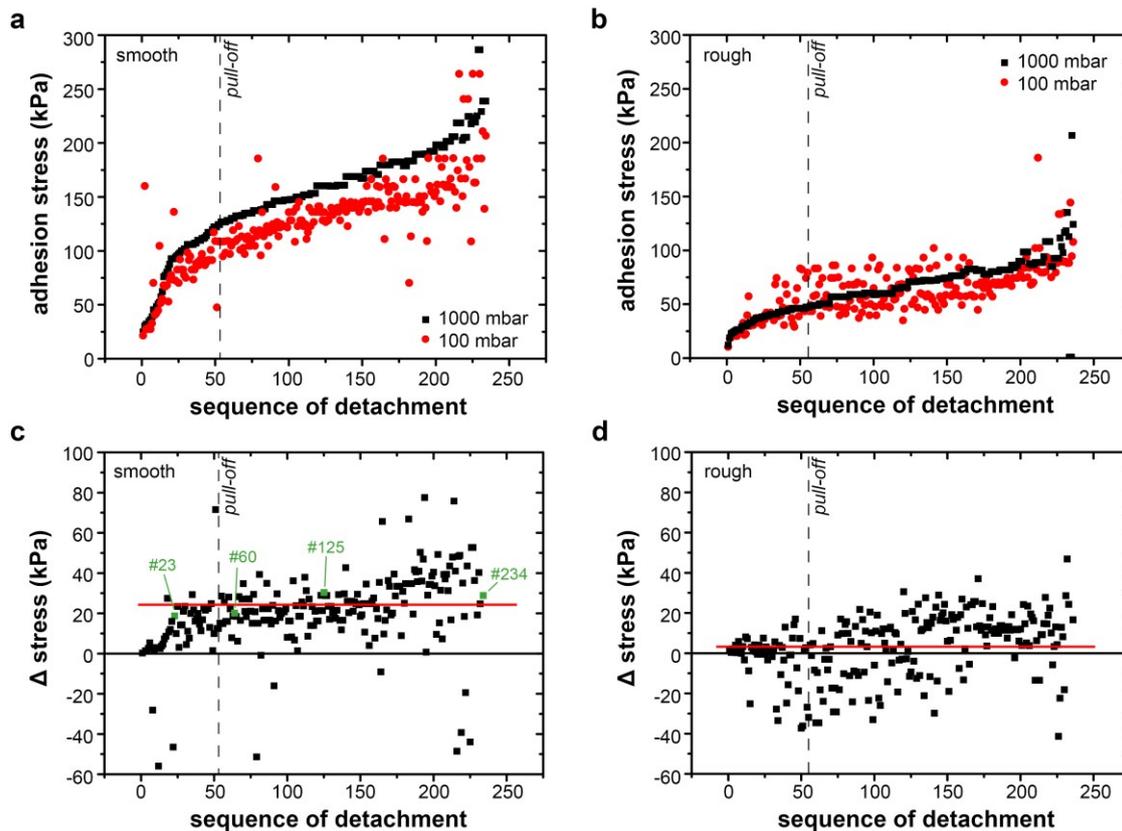


Abbildung 4.5. Analyse des Beitrages von Saugkräften. (a, b) Adhäsionsspannung der einzelnen Fibrillen bei 1.000 mbar (schwarz) und 100 mbar (rot) für (a) eine glatte und (b) eine raue Probe, sortiert nach der Reihenfolge ihres Ablösens bei 1.000 mbar. (c, d) Unterschiede in den Spannungswerten für jede Fibrille als Funktion ihrer Ablösereihenfolge für (c) eine glatte und (d) eine raue Probe. Die grünen Quadrate in (c) heben die in **Abbildung 4.4** gezeigten Fibrillen hervor. Die horizontale rote Linie gibt den Mittelwert an. Die gestrichelte vertikale Linie gibt den Punkt an, an dem die maximale Haftkraft erreicht wurde.

4.1.4 Diskussion

Der kombinierte Ansatz von Adhäsionsmessungen und *in situ* Beobachtung der Kontaktfläche ermöglicht völlig neue Einblicke in die Funktions- und Ablöseigenschaften von trockenen mikrostrukturierten Haftstrukturen. Es konnte gezeigt werden, dass trotz des ähnlichen Erscheinungsbildes der einzelnen *mushroom*-förmigen Fibrillen in den REM-Aufnahmen ihre individuelle Haftkraft innerhalb des Arrays stark variiert. Interessant ist, dass etwa 30 % der Fibrillen bereits abgelöst waren, bevor die maximale Haftkraft erreicht wurde (vergleiche hierzu auch [42]).

Ausgehend von der breiten Streuung zwischen den einzelnen Werten der Haftkraft ist es wahrscheinlich, dass die Haftfestigkeit der einzelnen Strukturen durch Grenzflächendefekte bestimmt wird, die die kritische Spannung definieren, bei der sich Risse an der Grenzfläche bilden. Es wurde keine bevorzugte Ablösung benachbarter Fibrillen beobachtet, welche bei einer elastischen Kopplung durch die Trägerschicht zu erwarten gewesen wäre (siehe **Abbildung 4.1**), wie sie beispielsweise in der theoretischen Arbeit von Bacca *et al.* vorhergesagt wird [39]. Das Auftreten der Grenzflächendefekte kann von Details abhängen, wie der Oberflächenrauigkeit der Fibrillen, strukturellen Inhomogenitäten des Substrates oder Staubpartikeln. Diese Eigenschaften bestimmen auch, ob sich der Riss vom Rand oder der Mitte der Kontaktfläche ausbreitet. Die Reihenfolge der ablösenden Fibrillen war bei allen Experimenten ähnlich, unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit oder dem Luftdruck. Diese Vorhersagbarkeit wurde jedoch mit zunehmender Oberflächenrauigkeit weniger, was die Annahme eines defektkontrollierten Ablösemechanismus bekräftigt. In den hier beschriebenen Ergebnissen wurden die Experimente mit den gleichen Proben immer an derselben Stelle auf dem Substrat durchgeführt. Bei Verschiebung der Probe auf dem Substrat können sich jedoch auch Veränderungen in der Ablöserihenfolge der Fibrillen oder in der Art des Risswachstums ergeben (siehe Kapitel 4.2). Da in diesem Fall die Probenoberfläche rauer als die Oberfläche des Glassubstrates war, ist anzunehmen, dass die Ablösecharakteristik hauptsächlich durch die Defekte der Fibrillen bestimmt wird, sich aber auch bei Verschiebung des Substrates bzw. der Probe leicht verändern kann, da sich damit auch die Defektverteilung an der Grenzfläche ändert. Bei einem rauen Substrat wäre eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Probenposition zu erwarten, da sich dann die Defektverteilung hinsichtlich der Kontaktfläche zwischen Fibrillen und Substrat stärker ändern würde.

Es konnte gezeigt werden, dass die Haftkraft stark von der Abzugsgeschwindigkeit abhängt. Dieser Effekt war bei Messungen an der rauen Probe stärker ausgeprägt (Anstieg um 49 % bei einer Erhöhung der Geschwindigkeit um den Faktor 20) als bei der glatten Probe (29 %) (siehe **Abbildung 4.3**). Diese Geschwindigkeitsabhängigkeit hängt sehr wahrscheinlich mit den viskoelastischen Eigenschaften des Polydimethylsiloxans zusammen, welches einen viskoelastischen Verlustfaktor, $\tan\delta$,

zwischen 0,1 und 0,15 für Dehnraten von 1 bis 100 s⁻¹ aufweist [72], [73]. Der beobachtete Anstieg der maximalen Haftkraft mit steigender Abzugsgeschwindigkeit kann zwar nicht durch die viskoelastischen Eigenschaften des PDMS bei Geschwindigkeiten zwischen 0,5 und 10 mm/min erklärt werden, jedoch breiten sich die Risse an der Grenzfläche mit Geschwindigkeiten aus, die in der Größenordnung von mm/s liegen, was Geschwindigkeiten entspricht bei denen PDMS viskoelastische Eigenschaften besitzt, was wiederum zu dem beobachteten Anstieg der maximalen Haftkraft führen könnte [48], [49]. Interessanterweise war die Geschwindigkeitsabhängigkeit unabhängig vom äußeren Luftdruck. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Diffusion von Luft in die Kavitäten, welche durch *center cracks* entstehen, auf der Zeitskala des Risswachstums vernachlässigt werden kann.

Die Haftkraft ist abhängig vom äußeren Luftdruck. Dies deutet darauf hin, dass auch der Saugnapfeffekt zur Haftkraft beiträgt. Für raue Probenoberflächen beträgt der Beitrag ca. 6 %, für eine glatte Probenoberfläche ca. 20 % (siehe **Abbildung 4.2**). Eine Druckdifferenz, die zu einem Saugnapfeffekt führt, kann nicht für *edge cracks* aufrechterhalten werden, sondern nur *center cracks*, die zur Ausbildung von Kavitäten führen.

Die Anzahl an *center cracks* allein konnte den Saugnapfeffekt nicht erklären, wie es zuvor vermutet wurde [48]: Es konnten mehr *center cracks* bei der rauhen als bei der glatten Probe beobachtet werden (auch wenn alle *fast cracks* als *center cracks* definiert worden wären) (siehe **Abbildung 4.4**). Daher muss es einen weiteren Mechanismus geben, der für die starke Saugnapfkomponente verantwortlich ist. Es liegt auf der Hand, dass das stabile, vertikale Wachstum der Kavität den inneren Luftdruck verringert und damit die Saugwirkung erhöht. Ein stabiles Wachstum der Kavität wird durch eine stark verzögerte Rissausbreitung am Rand der Fibrille begünstigt, die durch die stärkere Abdichtung am Rand einer *mushroom*-Struktur hervorgerufen wird. Afferante und Carbone haben diesen Prozess schon in früheren Publikationen vorhergesagt und ihn mit einem Abschälen einer achsensymmetrischen Membran verglichen [34].

Dies konnte mit Hilfe der *in situ* Beobachtung der Rissausbreitung bestätigt werden. Es bilden sich Kavitäten unterhalb des Stempels, die sich bis zum Rand des Stem-

pels radial ausbreiten, wobei der äußere Rand der Struktur in Kontakt mit dem Substrat bleibt. Dann verlangsamt sich das Risswachstum und der Riss scheint für kurze Zeit stabil zu sein. Dies konnte auch mit Hilfe der Grauwertanalyse bestätigt werden, in der die Steigung in der Abnahme des Grauwertes als Funktion der Zeit betrachtet wurde. Der Riss breitet sich aus, das Risswachstum verlangsamt sich und erst dann löst sich die gesamte Fibrille ab (siehe **Abbildung 4.4 a**). Der Saugnapfeffekt und die damit verknüpfte Entstehung einer Kavität unterhalb des Stempels an der Grenzfläche zum Substrat ist jedoch nicht zwangsläufig an die beobachtete langsame Rissausbreitung geknüpft. Exemplarisch zeigt Fibrille #234 bei 1.000 mbar im Vergleich zu 100 mbar eine Differenz in der Haftspannung von ca. 30 kPa, es ist jedoch innerhalb von 0,02 s keine Ausbreitung einer Kavität zu erkennen, die zum Beitrag der Saugnapfkomponente notwendig ist (siehe **Abbildung 4.4** und **Abbildung 4.5**). Die Kavität unterhalb der Fibrille entsteht durch die elastische Verformung des PDMS, weshalb das Wachstum der Kavität vom Elastizitätsmodul des Materials abhängt. Die Form der Kavität ist eine Funktion von p/E , wobei p der Druck innerhalb der Kavität ist und E der Elastizitätsmodul [74]. Für $p/E \approx 1$ weisen die Kavitäten eine halbkugelförmige Form auf, bei $p/E \approx 0,05$ (mit der Annahme des Grenzwertes der Saugnapfkomponente von $p = 100$ kPa und dem Elastizitätsmodul von PDMS von $E = 2$ MPa) zeigen sie eine abgeflachtere Form. Neben der Bildung von Kavitäten ist die Oberflächenrauigkeit die Hauptursache für Grenzflächendefekte, die zu Luftaustausch an der verbleibenden Kontaktfläche führen und die Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite der Kavität ausgleichen können [75]. Außerdem bedeutet eine Rauigkeit an der Grenzfläche oft unvollständigen Kontakt und impliziert bereits vorhandene Risse, die sich bei einer kritischen Spannung ausbreiten. Dies ist der Grund, warum raue Proben einen höheren Anteil an *center cracks* aufweisen als glatte.

Es konnte gezeigt werden, dass nur eine geringe Anzahl an Fibrillen unter reduziertem Druck besser haftet als bei Atmosphärendruck (siehe **Abbildung 4.5**). Die zufällige Streuung der Haftkräfte in aufeinanderfolgenden Ablöseexperimenten ist größer, als die durchschnittlich geringe Zunahme des Beitrags der Saugkraftkomponente zur Haftkraft bei reduziertem Druck, insbesondere bei rauen Proben. Die zufällige Streuung in den Werten der individuellen Kontaktstärke hängt von den Details

der Kontaktbildung und damit auch von der Lage und der Art der Grenzflächendefekte ab. Kleine Veränderungen der lateralen Position der Probe zum Substrat zwischen zwei Messungen bei unterschiedlichen Luftdrücken können zu einer ganz anderen Verteilung der Grenzflächendefekte führen. Diese Beobachtung bestätigt erneut die Hypothese, dass lokale Defekte die Rissausbreitung und das Wachstum der Kavitäten und damit die Haftkraft der einzelnen Fibrillen bestimmen. Die zufällige Verteilung der Defekte führt dann bei einigen Fibrillen zu einer Erhöhung der Haftkraft trotz der insgesamt global durchschnittlichen Abnahme der Haftkraft bei reduziertem Druck.

4.1.5 Zusammenfassung

Es wurde eine *in situ* Methode zur Visualisierung von individuellen Kontakten einzelner Strukturen in mikrostrukturierten Haftstrukturen verwendet, um Einblicke in die Mechanismen des Ablöseprozesses dieser Strukturen zu gewinnen. Die Methode erwies sich als geeignet, um zwischen verschiedenen Rissarten, die beim Ablöseprozess auftreten, unterscheiden zu können. Die folgenden Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Der Ablösevorgang einzelner Fibrillen beginnt bereits bei Kräften, die weit unterhalb der maximalen Haftkraft liegen. Ein erheblicher Teil der Fibrillen (bis zu 30 % bei den getesteten Proben) ist bereits beim Erreichen der maximalen Haftkraft abgelöst. Das Ablösen einzelner Strukturen spiegelt die Verteilung lokaler Defekte an der Grenzfläche zwischen einzelnen Fibrillen und dem Substrat wider.
- Die maximale Haftkraft ändert sich charakteristisch mit dem Luftdruck und der Abzugsgeschwindigkeit, wobei die Form der Ablösekurven und die Reihenfolge der sich ablösenden Fibrillen sehr ähnlich bleibt. Sowohl Luftdruck als auch Ablösegeschwindigkeit scheinen keinen Einfluss auf den Ablösemechanismus zu haben.
- Höhere Ablösegeschwindigkeiten führen auf Grund der viskoelastischen Eigenschaften des Silikons in Kombination mit den hohen Ausbreitungsgeschwindigkeiten (bis zu 20 mm/s) der einzelnen Risse bei der Ablösung der

Fibrillen zu höheren Haftkräften. Diese Eigenschaft ist unabhängig vom Luftdruck, was darauf schließen lässt, dass der Luftaustausch auf Grund von Permeabilität und Undichtigkeiten auf dieser Zeitskala vernachlässigt werden kann.

- Die Ausbildung von *center cracks* ist Voraussetzung dafür, dass es auch eine Saugnapfkomponente zur Haftkraft gibt. Das vertikale Wachstum der Kavitäten führt zu einer Reduktion des Drucks, der zu einer stärkeren Adhäsion auf Grund des Saugnapfeffektes führt. Die Anzahl der *center cracks* allein kann den Saugkraftbeitrag nicht vorhersagen, da die Ausdehnung der Kavitäten zwischen den einzelnen Fibrillen stark variiert.
- Die Ausbreitung der Kavitäten wird durch Grenzflächendefekte begrenzt, welche die Abdichtung zwischen dem Substrat und dem adhären Rand der Fibrille beeinträchtigen. Dadurch limitiert die Rauigkeit auch den Saugkraftbeitrag jeder einzelnen Fibrille.
- Es wurden keine Hinweise auf signifikante kollaborative Effekte zwischen den Fibrillen gefunden. Eine solche Kopplung wäre für ein homogenes Array mit regelmäßiger Anordnung gleichmäßiger, *mushroom*-förmiger Fibrillen, die auf einer elastischen Trägerschicht angeordnet sind, zu erwarten gewesen.

4.2 Einfluss der Position, Maschinensteifigkeit und Rauigkeit auf die Ablösemechanismen von mikrostrukturierten trockenen Adhäsiven

4.2.1 Einleitung

Für die Nutzung mikrostrukturierter Adhäsive sind neben der Funktionsweise der Strukturen bei idealen Laborbedingungen auch die Veränderung der Haftkraft und der zugrundeliegenden Mechanismen der Haftung bei unterschiedlichen Bedingungen von großem Interesse. Hierbei spielen nicht nur die Eigenschaften der Probe, sondern auch die Eigenschaften des gesamten Systems eine Rolle.

Ein Parameter, der nicht außer Acht gelassen werden darf, ist die Steifigkeit der zur Messung verwendeten Kraftmessdosen. In vielen Adhäsionstests wird die Haftkraft mit Kraftmessdosen gemessen, die einen Biegebalken enthalten, auf dem ein Dehnungsmessstreifen befestigt ist. Bei Kraftereinwirkung verformt sich der Dehnungsmessstreifen, wodurch sich der elektrische Widerstand ändert. Über Veränderung des Widerstandes und die Kenntnis des verwendeten Materials können dann die herrschenden Kräfte genau ermittelt werden. Da je nach Größe der zumessenden Kraft bzw. je nach Messaufbau verschiedene Kraftmessdosen mit unterschiedlichen Steifigkeiten verwendet werden können, gilt es zu beachten, dass sich damit auch gleichzeitig die Steifigkeit des gesamten Messaufbaus verändert.

Barquins veröffentlichte bereits 1983 eine Arbeit über den Einfluss der Steifigkeit des Testaufbaus auf die Adhäsion von Elastomeren. Er konnte darin zeigen, dass die Steifigkeit der Maschine die Rissausbreitungsgeschwindigkeit und die Haftkraft beeinflusst. Bei stets gleichem Verfahren zeigt das Risswachstum unter Verwendung geringer Steifigkeiten einen langsamen Übergang ins Gleichgewicht unter kontinuierlich langsamer werdenden Rissausbreitungsgeschwindigkeit. Für sehr weiche Systeme erfolgt ein Übergang vom wegkontrollierten in den kraftkontrollierten Bereich. Für steife Systeme hingegen beobachtete er zunächst eine Verlangsamung des Risses, gefolgt von einer Beschleunigung, bis das Ablösen vollständig erreicht ist [52]. Entsteht also ein Riss in der Kontaktfläche, wird sich die gemessene Kraft im Falle eines weichen Systems zunächst kaum ändern. Bei einem steifen

System hingegen können schon kleine Grenzflächenrisse zu einer Kraftänderung führen.

In Kapitel 4.1 konnte bereits gezeigt werden, dass sich auch bei der Untersuchung mikrostrukturierter Proben im fortschreitenden Ablöseprozess das Risswachstum verändert, jedoch wurde dort keine weitere Untersuchung des Einflusses der Maschinensteifigkeit durchgeführt.

Ein weiterer Parameter, der einen Einfluss auf die Haftkraft des gesamten Arrays haben kann, ist die Kraftverteilung auf die einzelnen Fibrillen im Array. Die Haftkraft von Einzelfibrillen ist ein viel diskutiertes Thema in der Literatur. Zumeist werden die Adhäsionseigenschaften einer Fibrille als Grundlage für die Vorhersage der Haftung eines ganzen Arrays verwendet. Die Arbeit von Bacca *et al.* [39] und auch Kapitel 4.1 zeigen jedoch, dass es zu einer Kopplung zwischen den Fibrillen kommen kann. Außerdem gibt es eine Verteilung innerhalb der Haftfestigkeit der Fibrillen im Array, sodass eine einfache Hochrechnung von einer Fibrille auf das Array nicht möglich ist. Wie schon bereits in Kapitel 2 erwähnt, verwendeten McMeeking *et al.* [41] die Ansätze der Bruchmechanik, um die Verteilung der Haftfestigkeit mit Hilfe der Weibull-Statistik zu beschreiben.

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Probenposition auf dem Substrat, der Einfluss der Maschinensteifigkeit bei verschiedenen Verfahrenswegen und die genaue Verteilung der Haftfestigkeit der Fibrillen im Array auf das Ablöseverhalten mikrostrukturierter trockener Klebstoffe untersucht und die Ergebnisse mit analytischen Berechnungen verglichen.

4.2.2 Material und Methoden

Die Herstellung der Proben kann Kapitel 3.1 entnommen werden. Für die Versuche in diesem Kapitel wurden eine glatte und eine raue Probe verwendet. Der experimentelle Aufbau kann Kapitel 3.2 entnommen werden. Es wurden zwei verschiedene Kraftmessdosen mit einer maximal zulässigen Kraft von 10 N bzw. 50 N und mit unterschiedlichen Steifigkeiten von $K_S = 139 \frac{kN}{m}$ bzw. $K_S = 26,7 \frac{kN}{m}$ verwendet. Die in den folgenden Graphen angegebene Position der Probe Δ_{probe} wurde jeweils

aus dem Verfahrweg der Prüfmaschine Δ unter Berücksichtigung der Steifigkeit und der Kraft errechnet:

$$\Delta_{probe} = \Delta - \frac{F}{K_S} \quad (37)$$

Der in den folgenden Graphen angegebene Verfahrweg der Prüfmaschine wurde individuell mit der gegebenen Steifigkeit korrigiert. Zudem wurde der Nullpunkt des Verfahrweg so gewählt, dass dieser genau dem Nulldurchgang der Kraft vom Druck in den Zugbereich entspricht. Geht man näherungsweise davon aus, dass alle Fibrillen gleichzeitig in Kontakt kommen, gilt im Zugkraftbereich, dass der Verfahrweg der Längenänderung der Fibrillen entspricht.

Um an unterschiedlichen Positionen messen zu können, wurde der unter dem Goniometer befindliche x-y-Verschiebetisch verwendet. Dieser wurde nach jeder Messung manuell um 1 mm in y-Richtung verschoben. Alle Messungen wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die maximale kompressive Vorkraft betrug bei jeder Messung 1 N.

4.2.3 Ergebnisse

Abbildung 4.6 zeigt die Kraft-Weg Kurven fünffach nacheinander durchgeführter Messungen an (a) der gleichen Position und (c) an verschiedenen Positionen auf dem Substrat. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der Probe rauer ist als die Oberfläche des Glases, da es sich bei dem Glassubstrat um Floatglas handelt, welches eine mittlere Rauigkeit von ca. $h_{rms} < 1 \text{ nm}$ aufweist [76]. Die Kraft-Weg Kurven der Messungen, welche an derselben Position gemacht wurden (**Abbildung 4.6 a und b**), zeigen keine Änderungen. Selbst kleine Plateaus und Stufen in der Kraft sind nahezu identisch. Bei den Messungen an fünf verschiedenen Positionen (**Abbildung 4.6 c und d**) sind dagegen kleine Unterschiede zu erkennen.

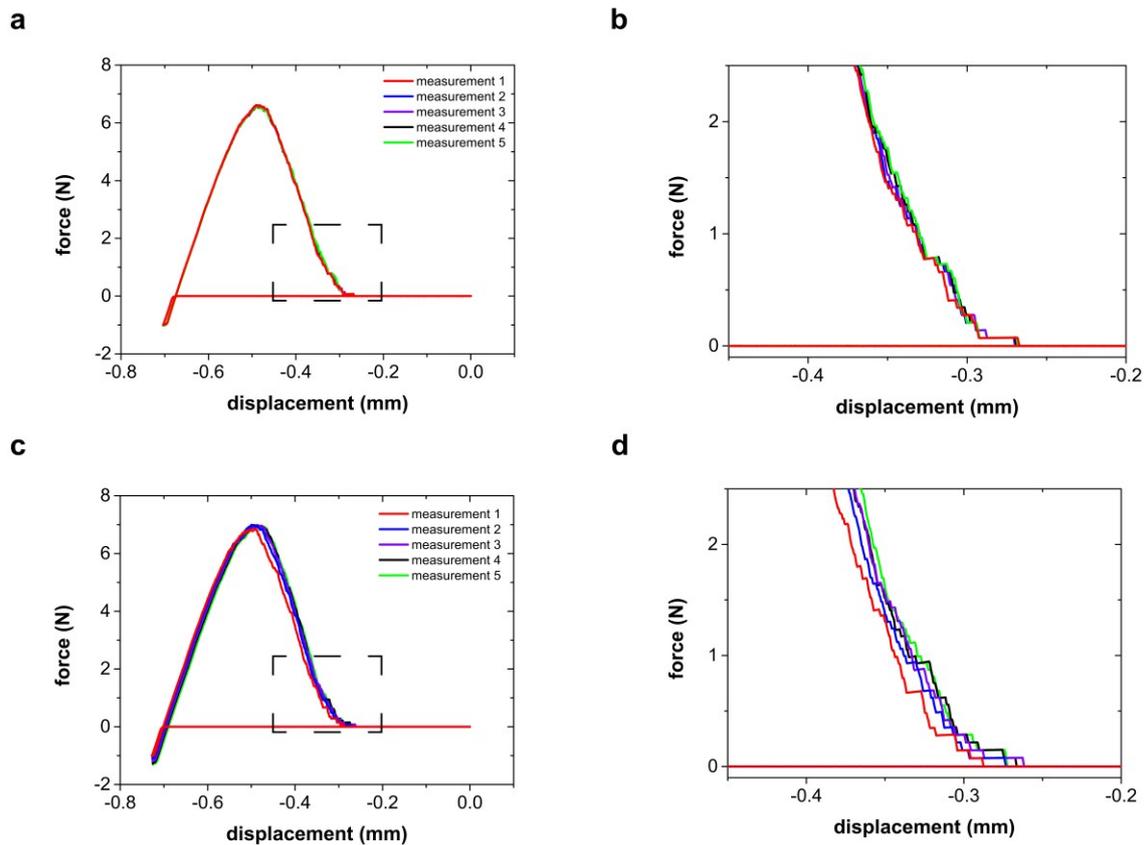


Abbildung 4.6. Einfluss der Probenposition auf die Kraft-Weg Kurven (a) Wiederholte Messungen an der gleichen Position. **(c)** Messungen an unterschiedlichen Positionen. **(b)** und **(d)** zeigen jeweils eine Vergrößerung des markierten Bereichs aus **(a)** und **(c)**. Es ist zu sehen, dass die Messkurven bei Messungen an der gleichen Position nur sehr geringe Abweichungen voneinander zeigen. Bei Messungen an verschiedenen Positionen zeigen sich leichte Unterschiede.

Um den Einfluss auf das Ablöseverhalten zu bestimmen, wurde wie in Kapitel 4.1.3 die Ablösereihenfolge der einzelnen Fibrillen bestimmt und mit der jeweils zuletzt durchgeführten Messung (Messung 5) verglichen. Dazu wurden die ermittelten Ablösereihenfolgen von Messung 1 bis 4 von der bei Messung 5 abgezogen und die Differenz als Funktion der Reihenfolge bei Messung 5 aufgetragen. In **Abbildung 4.7 a** zeigt sich, dass die meisten Werte bei Null liegen oder um Null schwanken. Die Standardabweichung liegt je nach Messung zwischen $sd_{same} = 0,04$ und $0,09$, was auf eine sehr ähnliche Ablösereihenfolge hindeutet, wie es auch schon aus den Kraft-Weg Kurven zu vermuten war. Bei den Messungen an unterschiedlichen Positionen (**Abbildung 4.7 b**) liegt die Standardabweichung zwischen $sd_{diff} = 0,06$ und $0,15$. Damit ist die Abweichung bei unterschiedlichen Positionen 1,5 Mal höher

als bei Messungen an der gleichen Position. Die Ablösereihenfolge ändert sich folglich stärker. Jedoch ist auch diese Abweichung noch sehr gering und man kann erkennen, dass viele Werte bei Null liegen. Betrachtet man die ersten 25 Fibrillen, die sich ablösen, ist hier kaum ein Unterschied zu erkennen.

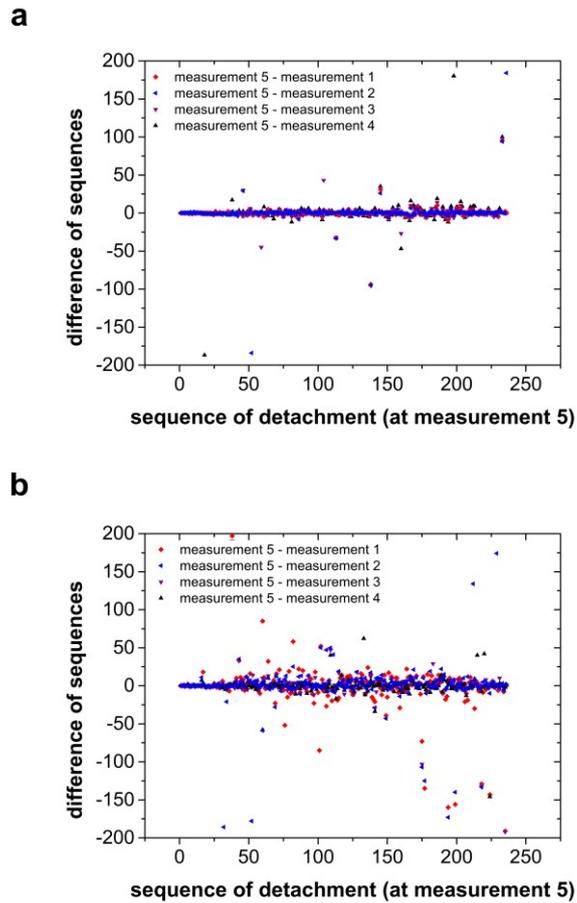


Abbildung 4.7. Vergleich der Ablösereihenfolge der Fibrillen im Array (a) bei Messungen an der gleichen Position bzw. **(b)** bei Messungen an unterschiedlichen Positionen. Es ist ein geringerer Unterschied in der Ablösereihenfolge für Messungen an der gleichen Position zu erkennen als für Messungen an Unterschiedlichen Positionen. Es ist hervorzuheben, dass vor allem für die ersten 25 Fibrillen die Ablösereihenfolge nahezu identisch ist.

Für die industrielle Anwendung ist es nützlich zu wissen, unter welchen Bedingungen sich eine solche Haftstruktur ablöst. Deshalb wurde in weiteren Experimenten getestet, bei welchem Verfahrenweg eine Messung gestoppt werden kann, bevor das Ablösen des gesamten Arrays eintritt. Um dabei den Einfluss der Maschinensteifigkeit zu berücksichtigen, wurden zwei verschiedene Kraftmessdosen, mit unterschiedlichen Steifigkeiten, verwendet.

Abbildung 4.8 zeigt die Kraft-Weg Kurven dieser Messungen. Negative und positive Kräfte zeigen Druck- bzw. Zugkräfte. Die Probe wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min in Kontakt mit dem Substrat gebracht, bis eine kompressive Vorkraft von 1 N erreicht war. Anschließend wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min zurückgezogen, bis ein vorher festgelegter Verfahrweg erreicht war, welcher im Folgenden als „Haltepunkt“ bezeichnet wird. Dort wurde die Messung gestoppt und die Probe für zwei Stunden an dieser Position gehalten. Anschließend wurde die Probe zurückgezogen, bis sie sich wieder vollständig vom Substrat abgelöst hatte.

Der Haltepunkt ist in den Graphen klar zu erkennen. Dieser zeichnet sich durch einen deutlichen Kraftabfall an derselben Position aus, was in dieser Auftragung an einer senkrechten Linie zu erkennen ist. Als Beispiel zeigt die blaue Kurve einen Kraftabfall bei ca. 100 μm Verfahrweg. Dies ist die Position, bei der der Haltepunkt erreicht war. Nachdem die Probe für zwei Stunden auf dem Haltepunkt ohne weitere äußere Einwirkung gehalten wurde, wurde sie erneut auf den Ausgangspunkt von 0,7 mm verfahren und eine maximale Haftkraft von ca. 9 N erreicht. Zudem wurde eine weitere Messung gemacht, bei der die Messung nicht unterbrochen wurde (schwarze Kurve). Diese dient als Referenzmessung für die Bestimmung der maximalen Haftkraft (7.42 N) und des dazugehörigen Verfahrwegs (206 μm) für eine Messung ohne Haltezeit.

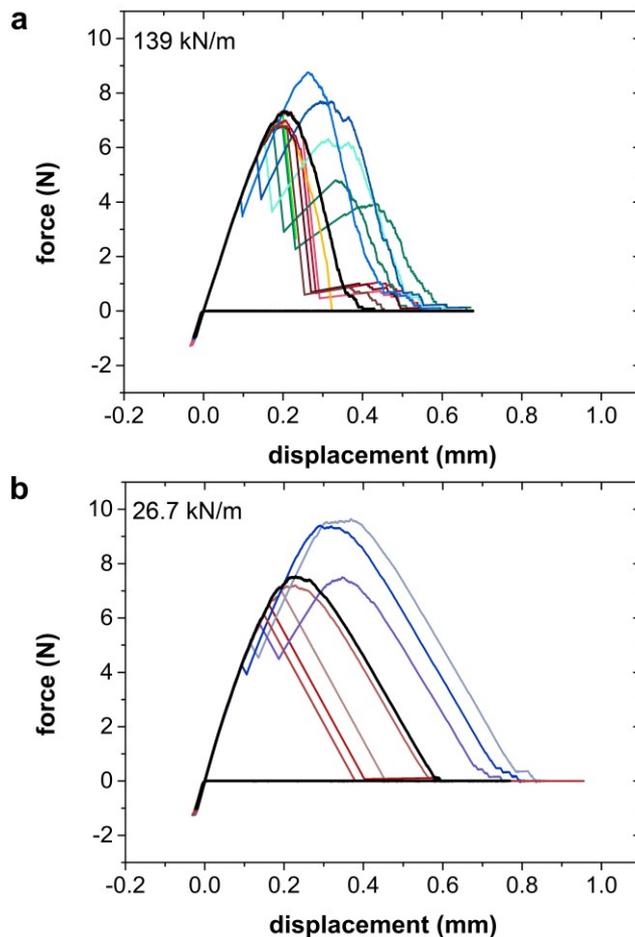


Abbildung 4.8. Kraft-Weg Kurven mit Haltezeit bei verschiedenen Verfahrwegen. Abbildung (a) zeigt die Messkurven, welche mit einer steiferen 50 N ($K_S = 139 \frac{kN}{m}$) Kraftmessdose aufgenommen wurden und Abbildung (b) Messkurven unter Verwendung der weicheren 10 N ($K_S = 26,7 \frac{kN}{m}$) Kraftmessdose. Die schwarze Kurve zeigt in beiden Graphen eine durchgehend aufgenommene Kraft-Weg Kurve ohne Haltezeit. Bei den anderen Kurven wurde die Probe unter Zug bei verschiedenen Verfahrwegen angehalten und für 2 Stunden an dieser Position gehalten. Anschließend wurde die Probe wieder vom Substrat entfernt und auf die Ausgangsposition gebracht.

Vergleicht man sowohl beim starrerem als auch beim weicheren System die erreichte Maximalkraft nach der Haltezeit mit der erreichten Maximalkraft bei der Referenzmessung, so fällt auf, dass bei einem Haltepunkt bei geringen Verfahrwegen im Bereich von 100 μm die maximale Haftkraft nach der Haltezeit ca. 20 % höher ist als bei einer durchgehenden Messung. Wird die Probe jedoch bei größeren Verfahrwegen angehalten, kann die maximale Kraft der durchgehenden Messung nicht mehr erreicht werden. Vergleicht man nun die Messungen des steifen Systems (**Abbildung 4.8 a**) mit denen des weichen Systems (**Abbildung 4.8 b**), so fällt auf, dass

beim steifen System die Probe jenseits des Verfahrweges der maximalen Haftkraft der durchgehenden Messung angehalten werden kann, ohne dass die Kraft auf 0 N abfällt, bzw. sich alle Fibrillen ablösen (siehe rote Kurven). Beim weicheren System hingegen sind bei Haltepunkten, die vor dem Erreichen der maximalen Haftkraft der Referenzmessung liegen, schon alle Fibrillen abgelöst und die Kraft sinkt auf 0 N. Um zu überprüfen, ob sich nur die Kraft während der Haltezeit ändert oder auch die Anzahl an Fibrillen abnimmt, wurde die Anzahl an Fibrillen in Kontakt am Ende der Haltezeit bestimmt und als Funktion der Position des Haltepunktes aufgetragen (siehe **Abbildung 4.9**). Hier ist für beide Systeme zu erkennen, dass die Anzahl an Fibrillen mit steigendem Verfahrweg abnimmt, jedoch zeigt das steifere System eine gleichmäßigere Abnahme der Fibrillen in Kontakt mit steigendem Verfahrweg als das weiche System. Bei diesem zeigt sich bei einem Haltepunkt bei ca. 140 μm eine abrupte Abnahme der Anzahl an Fibrillen in Kontakt von ca. 130 auf 0 Fibrillen. Auch beim steiferen System ist um 200 μm eine etwas stärkere Abnahme der Kraft bzw. der haftenden Fibrillen zu erkennen, die jedoch deutlich geringer ist als beim weichen System.

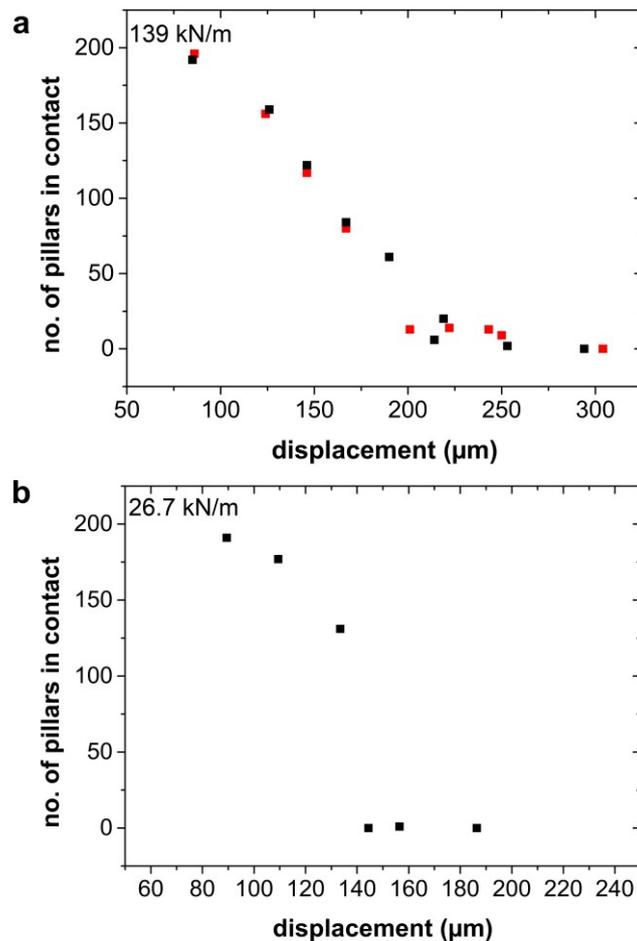


Abbildung 4.9. Anzahl der Fibrillen in Kontakt mit dem Substrat am Ende der Haltezeit. Die Graphen zeigen die Anzahl an Fibrillen in Kontakt am Ende der Haltezeit für **(a)** das steife und **(b)** das weichere System. Für das steife System sind zwei verschiedene Messreihen durchgeführt worden. Messreihe 1 wurde mit schwarzen und Messreihe 2 mit roten Quadraten gekennzeichnet.

Die Kräfte, die sich nach 2 Stunden Haltezeit an den jeweiligen Haltepunkten einstellen, sind in **Abbildung 4.10** dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass sich nach 3 min Haltezeit effektiv keine Veränderungen der Kraftwerte bzw. der Anzahl an Fibrillen in Kontakt mit dem Substrat zeigen. Für beide Systeme fällt auf, dass die Kräfte mit zunehmendem Verfahrensweg geringer werden, was mit der Abnahme an Fibrillen in Kontakt einhergeht. Die Messungen mit dem steiferen System (**Abbildung 4.10 a**) zeigen jedoch eine gleichmäßigere Abnahme der Zugkraft, wohingegen das weichere System (**Abbildung 4.10 b**) bei ca. 140 μm einen abrupten Abfall der Kraft aufweist. Um dies zu verdeutlichen, wurden gestrichelte Linien eingezeichnet. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch in den Kraftwerten beim zweiten Zurückziehen der Probe (siehe Haftkräfte in **Abbildung 4.8**). Die maximal erreichten

Kräfte nehmen beim steifen System allmählich ab. Beim weicheren System zeigt sich auch hier ein abrupter Verlust in der Haftkraft mit Verfahrwegen größer als $140\ \mu\text{m}$, was im Ablösen der gesamten Fibrillen während der Haltezeit begründet ist. Vergleicht man die Kraft-Weg Kurven beider Messreihen, so fällt auf, dass die maximal erreichten Werte für beide Systeme sehr ähnlich sind. In der Abnahme der Kraft nach Erreichen der maximalen Haftkraft unterscheiden sich beide Systeme jedoch. Die senkrechten Linien (**Abbildung 4.10**) zeigen den Verfahrweg bei dem die maximalen Haftkräfte der durchgehenden Messung erreicht werden (schwarze Kurven **Abbildung 4.8**). Hier wird beim steifen System sichtbar, dass der Verfahrweg bei dem normalerweise die maximale Haftkraft erreicht wird, mit dem Haltepunkt übereinstimmt, bei dem die Abnahme der Kraft auf $0\ \text{N}$ und damit der Verlust aller Fibrillen stattfindet. Bei Verwendung der weicheren Kraftmessdose hingegen lösen sich bei Messungen mit Haltezeit bereits alle Fibrillen bei Haltepunkten ($\Delta_{probe} > 140\ \mu\text{m}$) deutlich vor dem Erreichen des Verfahrwegs der normalen maximalen Haftkraft ($\Delta_{probe} \approx 230\ \mu\text{m}$) ab. Das allmähliche Abreißen der Fibrillen an verschiedenen Haltepunkten deutet darauf hin, dass es eine Verteilung der Haftfestigkeit der Fibrillen innerhalb des Arrays gibt. Zusätzlich scheint es in der Ablösecharakteristik der Haftstruktur eine Verknüpfung der Verteilung der Haftfestigkeit und der Steifigkeit des Systems zu geben.

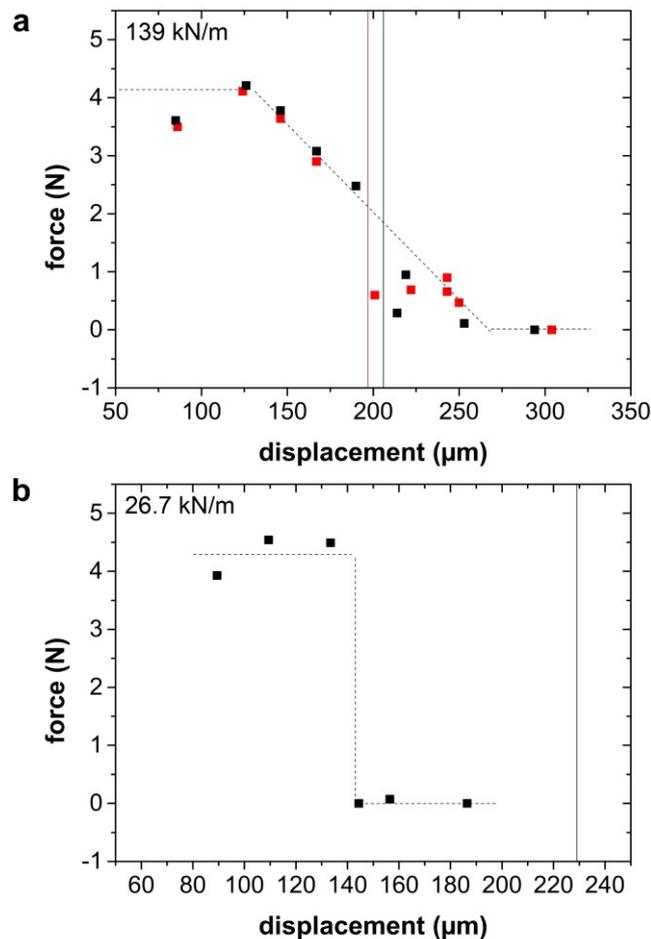


Abbildung 4.10. Kraftwerte in Abhängigkeit des Haltepunktes. Die Graphen zeigen die Zugkräfte nach zwei Stunden Haltezeit für **(a)** das steife und **(b)** das weichere System. Die durchgezogenen Linien zeigen den Verfahrensweg, bei dem die maximale Haftkraft während der Referenzmessung gemessen wurde. Die gestrichelte Linie dient als Orientierung. Für das steife System wurden zwei Messreihen durchgeführt. Die roten Quadrate und die rote Linie zeigen die Daten der zweiten Messreihe.

Abbildung 4.11 zeigt Kraft-Weg Kurven für Messungen bei unterschiedlichen Maschinensteifigkeiten und bei Verwendung zweier verschiedener Proben, einer Haftstruktur mit glatter und einer mit rauer Oberfläche. Für jede Probe und jedes System wurden je drei Messungen durchgeführt. **Abbildung 4.11 a** zeigt die Ergebnisse des starreren, **Abbildung 4.11 b** die des weicheren Systems. Es zeigt sich, dass in beiden Fällen die Messkurven der jeweiligen Proben übereinander liegen und es kaum Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen gab. Lediglich beim starreren System gibt es kleine Abweichungen am Ende der Messung. Für beide Systeme sind die erreichten Haftkräfte ungefähr gleich groß und die raue Probe zeigt eine nur halb so hohe Haftkraft wie die glatte Probe. Vergleicht man die

Kraft-Weg-Kurven des starreren Systems mit denen des weichen Systems bei der glatten Probe, so fällt auf, dass die Kraft beim weicheren System abrupter abnimmt, was in den einzelnen Punkten zwischen 0,4 und 0,7 mm Verfahrweg erkennbar ist.

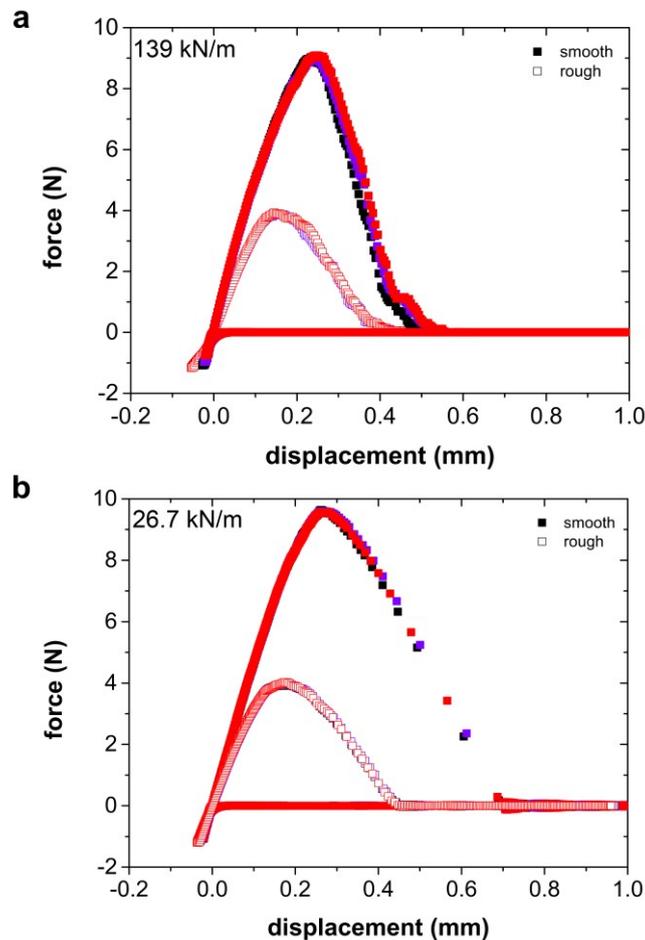


Abbildung 4.11. Kraft-Weg Kurven für eine glatte und eine raue Probe gemessen mit zwei unterschiedlich steifen Kraftmessdosen. (a) Kraft-Weg Kurven gemessen mit einer starren 50 N Kraftmessdose. Die gefüllten Quadrate zeigen die Ergebnisse für eine glatte, die offenen Quadrate für eine raue Probe. **(b)** zeigt die Kraft-Weg Kurven gemessen mit einer weicheren 10 N Kraftmessdose.

Mit der Kenntnis der Anzahl an Fibrillen in Kontakt lässt sich auch die mittlere Zugspannung des Systems als Funktion der Ablösereihenfolge der Fibrillen bestimmen (siehe **Abbildung 4.12**). Es gilt nach dem Ablösen jeder einzelnen Fibrille $\sigma_{tensile} = \frac{F}{N \cdot \pi \cdot (355 \cdot 10^{-6} m)^2}$, wobei F die globale Zugkraft des Arrays und N die Anzahl an Fibrillen in Kontakt ist. Vergleicht man die Spannungswerte für beide Systeme erkennt man, dass die Werte und der Verlauf der Kurven für die raue Probe bei beiden Systemen sehr ähnlich sind. Bei der glatten Probe hingegen unterscheiden sich die Kurven. Zum einen liegen die maximalen Zugspannungen beim weicheren System nach

dem Ablösen von ca. 100 Fibrillen etwas höher als beim starrerem System, zum anderen ändert sich der Kurvenverlauf. Beim starren System steigt die Spannung im Laufe des Ablöseprozesses kontinuierlich an, beim weicheren System gibt es zunächst einen kontinuierlichen Anstieg bis ca. 150 Fibrillen abgelöst sind, dann beginnen sich die Fibrillen jedoch in Gruppen abzulösen, was sich in Sprüngen in der Spannung zeigt. Dies ist vergleichbar mit den einzelnen Punkten in den Kraft-Weg-Kurven in **Abbildung 4.11**.

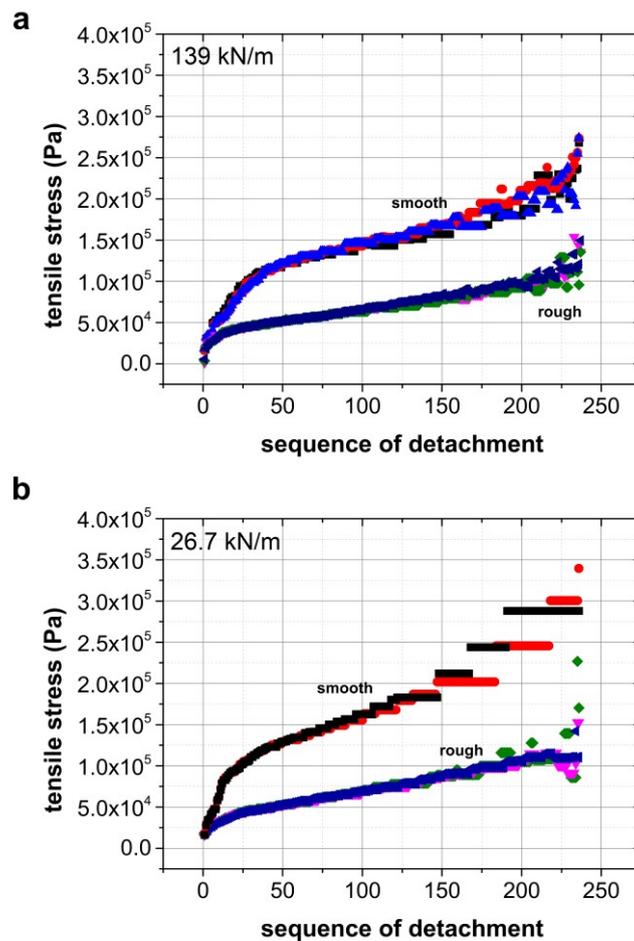


Abbildung 4.12. Mittlere Zugspannung nach Ablösen einzelner Fibrillen als Funktion der Ablösereihenfolge. (a) zeigt die mittlere Zugspannung des Systems als Funktion der Ablösereihenfolge bei Messungen mit einer starren 50 N ($mc = 7,18 \mu m/N$) Kraftmessdose für je drei Messungen mit einer glatten und einer rauen Probe. (b) zeigt die Spannungswerte für die Messungen mit einer 10 N ($mc = 37,5 \mu m/N$) Kraftmessdose.

4.2.4 Diskussion

Einfluss der Probenposition

Es konnte gezeigt werden, dass die Position der Probe auf dem Substrat nur einen geringen Einfluss auf die Haftkraft und die Ablösereihenfolge der Fibrillen hat. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass in den durchgeführten Messungen die Rauigkeit der Probe höher als die Rauigkeit des Substrates war. Das führt dazu, dass die Defekte, die die treibende Kraft zur Ausbreitung von Rissen darstellen, hauptsächlich durch die Probe und nur in geringem Maße durch das Substrat gegeben sind. Wird die Probe auf dem Substrat verschoben, ändert sich nur wenig an der Defektverteilung an der Grenzfläche und somit kommt es auch nur zu geringen Änderungen in der Ablösereihenfolge und der maximalen Haftkraft. Beim Ablösen der ersten 25 Fibrillen sind die Unterschiede in der Reihenfolge am geringsten. Dies sind Fibrillen mit großen Defekten, wie beispielsweise abgerissene Fibrillenspitzen. Diese sind beim Ablösen gänzlich unempfindlich gegenüber der Position, da ihre Haftkräfte so schwach sind, dass sie sich schon bei geringen Zugspannungen ablösen und nicht mehr abhängig von der Position bzw. der Rauigkeit des Substrats sind. Es ist zu vermuten, dass sich das Verhalten ändert, wenn die Probenoberfläche glatt und das Substrat rau wäre, sofern sich die Rauigkeit auf der Größenordnung der Fibrillen ändert. Damit würde sich die Defektverteilung an der Grenzfläche bei Verschiebung des Substrates ändern und damit auch eine Veränderung der Ablösemechanismen und Ablösereihenfolge auftreten.

Einfluss der Maschinensteifigkeit

In den Messungen mit zwei unterschiedlich steifen Kraftmessdosen konnte beobachtet werden, dass sich die Ablösecharakteristik, vor allem bei den glatteren Proben, verändert. Dies ist in einer abrupten Abnahme der Kraft (siehe **Abbildung 4.11**) und in einem Ablösen der Fibrillen in Gruppen bei der Zunahme der mittleren Zugspannung in **Abbildung 4.12** zu erkennen. Das weichere System zeigt dabei eher ein abruptes, instabiles Ablöseverhalten der einzelnen Fibrillen, wobei das starrere System ein eher kontinuierliches, stabiles Ablöseverhalten aufweist. Die Kenntnis über den Ablösevorgang kann für Prozesse wichtig sein, bei denen eine Vorhersage über das Versagen bzw. das Lösen der Strukturen entscheidend sein kann. Für die Probe mit der raueren Oberfläche ist jedoch kein bzw. nur ein sehr

kleiner Unterschied zwischen den Messungen mit den verschiedenen Steifigkeiten zu erkennen. Dies zeigt also, dass nicht nur die Steifigkeit des Systems, sondern auch die Rauigkeit der Probe bzw. die Verteilung der Haftfestigkeit der Fibrillen eine Rolle im Ablöseprozess spielt. Nur die Kenntnis über beide Parameter kann somit Vorhersagen über stabile oder instabile Ablöseprozesse möglich machen.

Um eine allgemeingültige Aussage über den Ablöseprozess bei verschiedenen Systemsteifigkeiten und unterschiedlichen Verteilungen der Haftfestigkeit treffen zu können, wurden analytische Modelle entwickelt und diese im Folgenden mit den experimentellen Daten verglichen.

Die analytischen Ergebnisse dieses Kapitels wurden während eines Aufenthaltes von Jamie Booth (Mechanical Engineering Department, University of California, Santa Barbara CA 93106, USA) am INM und während meines Aufenthaltes an der UCSB in intensiver Diskussion entwickelt und dann von Jamie Booth ausgearbeitet und implementiert. Da diese Ergebnisse Bezug nehmen auf die experimentellen Ergebnisse und zu einem besseren Verständnis beitragen, sollen diese Daten im Folgenden kurz diskutiert werden.

Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich erkennen, dass es eine Abhängigkeit des Ablöseverhaltens von der Systemsteifigkeit gibt. Es scheint gerade für weichere Systeme einen bestimmten Punkt im Verfahrensweg zu geben, bei dem eine Instabilität auftritt. **Abbildung 4.13** verdeutlicht noch einmal den Unterschied zwischen dem steifen (blau) und dem weichen (rot) System. Die Messkurven zeigen nur den Bereich, in dem die Probe unter Zug ist und enden am Ende der Haltezeit am jeweiligen Haltepunkt. Für das weichere System ist bereits aus **Abbildung 4.9** bekannt, dass sich schon bei einem Haltepunkt bei 140 μm alle Fibrillen ablösen und die Kraft direkt auf 0 N abfällt. Zudem ist aus **Abbildung 4.9** bekannt, dass sich bei diesen Messungen entweder nur ein paar oder alle Fibrillen ablösen. Es gibt keinen graduellen Übergang, bei dem sich mit fortschreitendem Verfahrensweg allmählich mehr Fibrillen ablösen. Es gibt beispielsweise keinen Haltepunkt bei dem die Kraft um die Hälfte abfällt und das System weiterhin stabil bleibt. Im Vergleich dazu zeigt das steifere System genau diese Zwischenzustände; es tritt keine Instabilität auf. Außerdem gibt es einen Unterschied in Abhängigkeit von der Rauigkeit. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden analytische Berechnungen

durchgeführt, die die Systemsteifigkeit und die Verteilung der Haftkraft innerhalb des Arrays berücksichtigen.

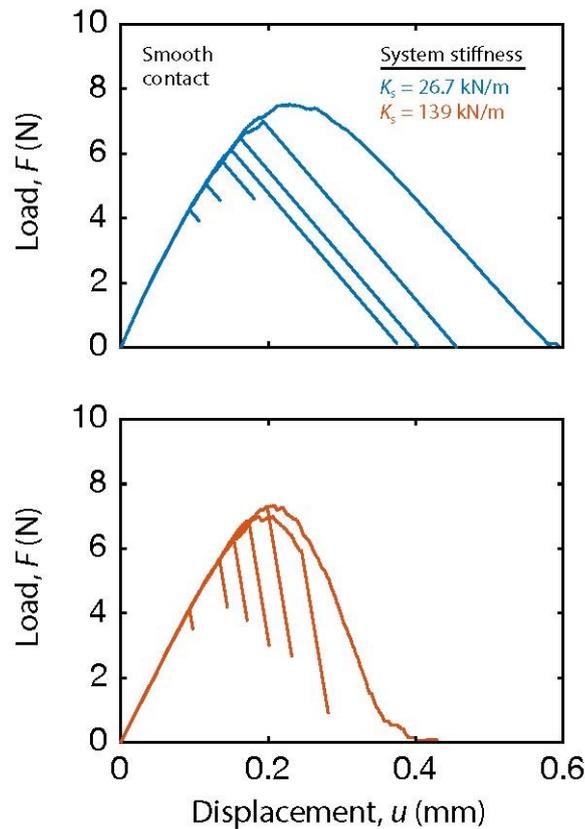


Abbildung 4.13. Darstellung der experimentellen Daten aus Abbildung 4.8 bis zum Erreichen des Endes der Haltezeit. Die obere Abbildung (blaue Kurven) zeigt den Zugbereich der Messkurven des weicheren Systems, die untere Abbildung (rote Kurven) die des härteren Systems, reduziert auf die Messpunkte bis zum Erreichen des Endes der Haltezeit.

Ausgehend von den Kraft-Weg Kurven der zwei verschiedenen Proben und Systemsteifigkeiten wurde zunächst der normierte Anteil an Fibrillen in Kontakt als Funktion des Verfahrweges u bestimmt (siehe **Abbildung 4.14**). Nimmt man eine gleiche Kraftverteilung an, wie sie auch bei Bacca *et al.* [39] vorausgesetzt wird, gilt für die Haftkraft:

$$F = N_a f \quad (38)$$

N_a ist die Anzahl in Fibrillen in Kontakt und f die Kraft einer einzelnen Fibrille im Array. Für die Kraft jeder einzelnen Fibrille f kann das Hook'sche Gesetz angewendet werden, wodurch die Formel umgeschrieben werden kann zu:

$$F = N_a k_f u \quad (39)$$

k_f ist die Steifigkeit und u die Längenänderung der einzelnen Fibrille. Zur Berechnung ihrer Steifigkeit wird jede Fibrille als elastischer zylindrischer Stab mit dem Radius a und der Länge h angenommen. Es gilt:

$$k_f = \frac{E \cdot \pi \cdot a^2}{h} \quad (40)$$

Mit dem Radius des Stempels der Fibrille $a = 200 \mu\text{m}$, dem Elastizitätsmodul für PDMS von $E = 2.8 \text{ MPa}$ und der Höhe der Fibrille $h = 1600 \mu\text{m}$ ergibt sich somit eine Steifigkeit von $k_f = 220 \frac{\text{N}}{\text{m}}$. Da die maximale Haftkraft jeder einzelnen Fibrille im Array durch die Defektverteilung an der Grenzfläche mitbestimmt wird, variiert diese Kraft von Fibrille zu Fibrille. Setzt man voraus, dass die Verteilung der Haftkraft der „weakest-link“-Statistik gehorcht, gilt:

$$N_a = N \exp \left[- \left(\frac{u}{u_0} \right)^m \right] \quad (41)$$

wobei u_0 ein Referenzwert der Bruchdehnung und m der Weibullmodul ist, der die Verteilung der Haftfestigkeit angibt. Setzt man dies in Formel (39) ein, folgt für die Kraft des Arrays als Funktion der Dehnung u :

$$F = N \exp \left[- \left(\frac{u}{u_0} \right)^m \right] k_f u \quad (42)$$

Ausgehend von dieser Formel ergibt sich für verschiedene Weibullmoduln eine normierte Kraft bzw. eine normierte Anzahl an Fibrillen, die in **Abbildung 4.15** dargestellt sind.

Der Anteil der Fibrillen in Kontakt in den experimentellen Daten wurde für das steifere System mit einer Weibullfunktion (Formel (41)) gefittet. Dazu wurde für die glatte und raue Probe die normierte Anzahl an Fibrillen in Kontakt (N_a/N) als Funktion des Verfahrweges u aufgetragen (siehe **Abbildung 4.14** unten). Es ergibt sich ein Weibullmodul von ca. 4 für die glatte und von ca. 3 für die raue Probe. Dieses Ergebnis zeigt eine geringere Breite in der Verteilung der Längenänderung der Fibrillen beim jeweiligen Abreißen innerhalb des Arrays bei der glatten, als bei der rauhen Probenoberfläche. Für Messungen an glatten Proben mit einer Maschinensteifigkeit von $K_s = 139 \text{ kN/m}$ zeigt sich für kleine Verfahrwege eine Abweichung des Fits von den experimentellen Daten. In diesem Bereich lösen sich vor allem

Fibrillen mit größeren Defekten oder abgerissenen Spitzen ab bzw. treten mehr *edge* als *center cracks* auf. Diese werden offenbar von einer kontinuierlichen „*weakest-link*“ Statistik nicht gut beschrieben. Eine Möglichkeit die Verteilung beider Defektarten in einem Fit zu berücksichtigen ist eine bimodale Weibullfunktion

$$\frac{N_a}{N} = \exp \left[- \left(\frac{u}{u_{01}} \right)^{m_1} - \left(\frac{u}{u_{02}} \right)^{m_2} \right] \quad (43)$$

wobei die Indices 1 und 2 für die zwei unterschiedlichen Rissarten stehen. Diese Funktion würde den Kurvenverlauf sehr gut beschreiben, enthält jedoch vier Fitparameter, die eine detaillierte Interpretation kompliziert machen.

Die statistischen Parameter (Referenz-Haftkraft und Weibullmodul) der Fibrillen sind eine Eigenschaft der Probe oder der Proben-Substrat-Grenzfläche und unabhängig von den Systemsteifigkeiten. Aus nachfolgend beschriebenen Gründen ist es jedoch wichtig, dass die Systemsteifigkeit ausreichend hoch ist, um diese Parameter genau charakterisieren zu können und die Bestimmung der Weibullverteilung damit nur bei Messungen mit dem starren System eingesetzt wurde.

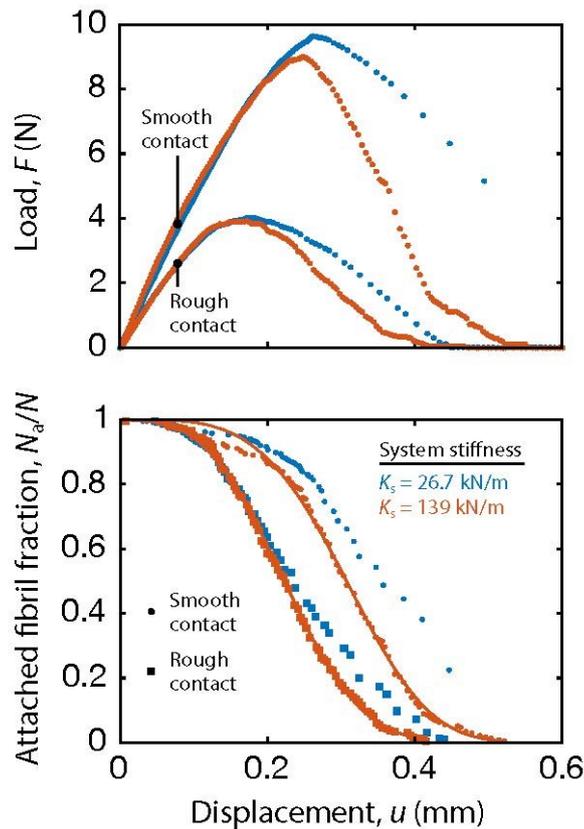


Abbildung 4.14. Vergleich der Ablösecharakteristik einer glatten und einer rauhen Probe unter Verwendung zweier verschiedener Systemsteifigkeiten. Die obere Abbildung zeigt den Teil der Zugkraft aus **Abbildung 4.11**. Die untere Abbildung zeigt den Anteil an adhärenierten Fibrillen als Funktion des Verfahrweges. Die blauen Symbole verdeutlichen Messungen mit der weicheren, die roten Symbole Messungen mit der steiferen Kraftmessdose. Die Punkte zeigen Messungen mit der glatten, die Quadrate Messungen mit der rauhen Probe. Die Punkte, die mit dem steiferen System aufgenommen wurden, wurden mit Hilfe einer Weibull-Funktion gefittet (rote Linie).

Ein niedriger Weibullmodul bedeutet eine große Variabilität in der Haftkraft der einzelnen Fibrillen f_0 im Array, ein hoher Weibullmodul, dass nahezu alle Fibrillen gleich stark haften. **Abbildung 4.15** zeigt die analytischen Berechnungen der normierten Haftkraft (F/Nf_0) und der normierten Anzahl an Fibrillen in Kontakt (N_a/N) als Funktion des normierten Verfahrweges für verschiedene Weibullmoduln. Diese Abbildung zeigt im Vergleich zu den experimentellen Daten aus **Abbildung 4.14** die analytisch berechneten Daten. Hier ist deutlich zu erkennen, dass mit steigendem Weibullmodul die normierte Haftkraft ansteigt. Zusätzlich wird die Ablösungsrate mit zunehmendem Weibullmodul größer.

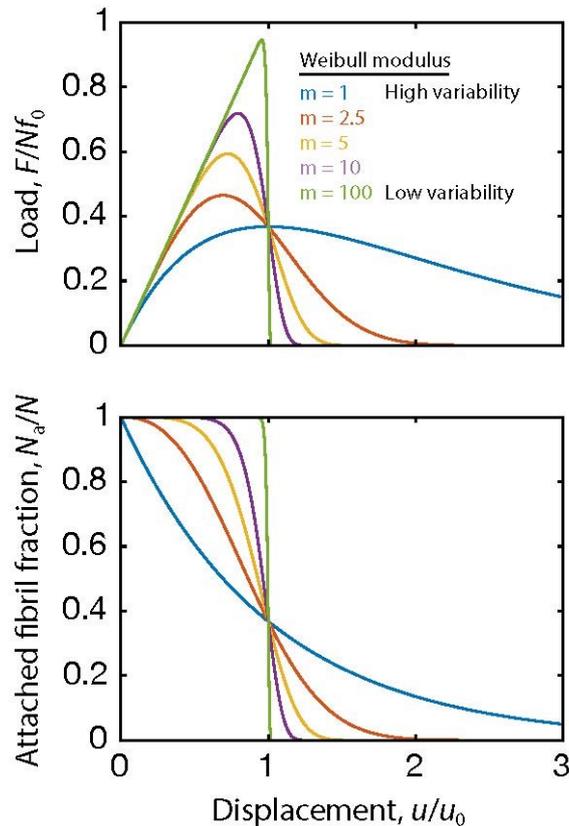


Abbildung 4.15. Normierte Kraft und Anteil der adhärenierten Fibrillen als Funktion des normierten Verfahrensweges für Proben mit verschiedenem Weibullmodul. Die obere Abbildung zeigt die normierte Zugkraft als Funktion des normierten Verfahrensweges. Die verschiedenen Kurven zeigen die Ergebnisse für Proben mit unterschiedlichem Weibullmodul. Die untere Abbildung zeigt die dazugehörige normierte Anzahl an Fibrillen in Kontakt als Funktion des Verfahrensweges.

Die vorhergehende Analyse geht von einem idealen kraftkontrollierten Experiment aus. Für ein reales Messsystem mit endlicher Steifigkeit ist vor allem die negative Steigung der Kraft-Weg Kurve von Bedeutung. Verhält sich die Steifigkeit des Systems wie eine Feder, die in Reihe mit der Probe geschaltet ist, dann kontrolliert diese Steifigkeit, ob das Ablösen stabil oder instabil ist. Zudem wird angenommen, dass die Kraft abfällt, wenn die Deformation des Systems reduziert wird. Als Bedingung für das Auftreten von Instabilitäten wurde vorausgesetzt, dass das Ablösen einer Fibrille zum weiteren Ablösen anderer Fibrillen führt. Als Voraussetzung für eine solche Instabilität gilt dann:

$$\frac{dF}{du} < 0 \quad (44)$$

und

$$K_S < -\frac{dF}{du} \quad (45)$$

Mit der Ableitung von Formel (42) folgt dann für den Punkt, bei dem die Instabilität auftritt:

$$K_S = -Nk_f \exp\left[-\left(\frac{u}{u_0}\right)^m\right] \left[1 - m\left(\frac{u}{u_0}\right)^{m-1}\right] \quad (46)$$

Hieraus ergibt sich **Abbildung 4.16**, welche die normierte Anzahl von Fibrillen in Kontakt beim Auftreten der Instabilität als Funktion des Verhältnisses aus Systemsteifigkeit K_S und Probensteifigkeit Nk_f für Proben mit verschiedenen Weibullmoduln zeigt. Es lässt sich in Abhängigkeit der Steifigkeit und des Weibullmoduls ablesen, wie viele Fibrillen sich ablösen, bevor das System instabil wird. Die grüne Linie zeigt erneut eine Probe mit einem Weibullmodul von 100, also einer geringen Variabilität in der Haftfestigkeit. Diese zeigt nur einen geringen Einfluss der Systemsteifigkeit, sodass sich nur wenige Fibrillen abgelöst haben werden, bevor der Ablöseprozess instabil wird. Proben mit einem geringen Weibullmodul (blaue Kurve) zeigen kaum Instabilitäten im Ablöseprozess oder nur dann, wenn sich schon mehr als 85 % der Fibrillen abgelöst haben.

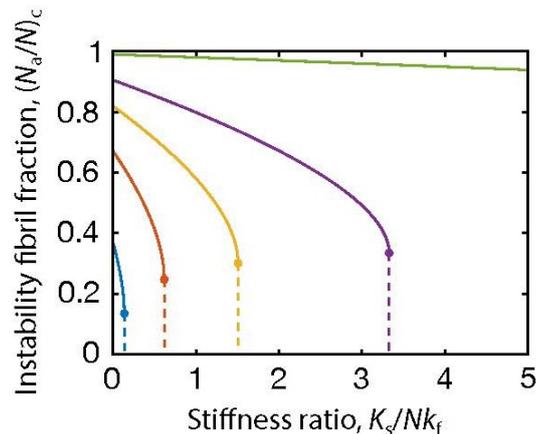


Abbildung 4.16. Anteil an Fibrillen in Kontakt bei der eine Instabilität auftritt als Funktion der Steifigkeit für verschiedene Weibullmoduln. Die Abbildung zeigt die Fibrillen in Kontakt beim erwarteten Auftreten einer Instabilität als Funktion des Verhältnisses aus Maschinensteifigkeit zu Probensteifigkeit. Wie schon in **Abbildung 4.15**, repräsentiert die blaue Kurve eine Probe mit einem Weibullmodul von $m = 1$ und die grüne Kurve eine Probe mit einem Weibullmodul von $m = 100$. Es ist zu erkennen, dass sich bei Proben mit einem hohen Weibullmodul beim Auftreten der Instabilität nur wenige Fibrillen abgelöst haben werden, bei Proben mit einem niedrigen Weibullmodul hingegen bis zu 90 %.

Die experimentellen und die analytischen Ergebnisse zeigen gleichermaßen sowohl einen Einfluss der Verteilung der Haftfestigkeit im Array als auch einen Einfluss der Systemsteifigkeit. Bei Proben mit einem hohen Weibullmodul, also einer geringen Variation in der Haftfestigkeit und Systemen mit einem geringen Verhältnis von Systemsteifigkeit zu Probensteifigkeit, kommt es vermehrt zu Instabilitäten, also zu einem abrupten Ablösen der Fibrillen vom Substrat.

Abbildung 4.16 erklärt auch, warum die Systemsteifigkeit ausreichend hoch sein muss, um die statistischen Eigenschaften des Fibrillenkontakts (Referenzkraft und Weibullmodul) zu charakterisieren. Tritt eine Instabilität auf, so gehen die Daten der Haftkraft der Fibrillen in Kontakt an diesem Punkt effektiv verloren, was bedeutet, dass es nicht mehr möglich ist, die Gesamtheit der Kraftverteilung zu ermitteln.

Abbildung 4.17 zeigt die Zusammenfassung der experimentellen und analytischen Daten. Die analytischen Berechnungen machen es möglich, mit Hilfe des experimentell bestimmbar Weibullmoduls und der bekannten Systemsteifigkeit Instabilitäten vorauszusagen. Betrachtet man die analytisch berechnete Einteilung in stabile und instabile Systeme und vergleicht diese mit den in den Experimenten verwendeten Systemsteifigkeiten der weichen ($K_S = 26.7 \text{ kN/m}$) und der steifen

($K_S = 139 \text{ kN/m}$) Kraftmessdose, so liegen diese in den verschiedenen Bereichen. Dies kann auch mit den experimentellen Ergebnissen der glatten Probe bestätigt werden. Bei Verwendung des steiferen Systems löste sich die Probe kontinuierlich ab, bei Verwendung des weichen Systems gab es ein abruptes Ablösen. Bei der rauhen Probe hingegen konnte dieses Ergebnis nicht bestätigt werden, jedoch besitzt diese Probe einen geringeren Weibullmodul und ist damit näher am stabilen Regime als die glatte Probe.

Das analytische Modell gibt eine gute Vorhersage für das Auftreten von Instabilitäten bei der Anwendung und liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Es handelt sich hierbei jedoch um wegkontrollierte Messungen, welche bei *pick-and-place* Anwendungen selten sind. Hier sind beim Anheben von Objekten vor allem kraftkontrollierte Systeme relevant. Der Übergang von weg- zu kraftkontrollierten Messungen findet bei sehr weichen Systemen statt. Betrachtet man die Kurve für geringe Systemsteifigkeiten so wird deutlich, dass im kraftkontrollierten Bereich ein instabiles Ablöseverhalten zu erwarten ist.

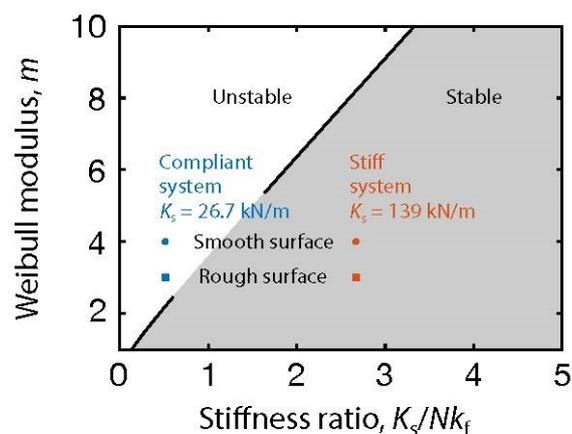


Abbildung 4.17. Stabile und instabile Zustände als Funktion des Weibullmodul und des Steifigkeitsverhältnisses des Systems zur Probe. Der Graph gibt eine Einteilung in stabile und instabile Systeme in Abhängigkeit des Weibullmoduls und des Steifigkeitsverhältnisses von System zu Probe vor. Zudem wurden die Punkte der experimentellen Messungen der zwei verschiedenen Systeme und der zwei verschiedenen Proben eingetragen. Die orangefarbenen Symbole markieren die Messungen mit der steiferen 50 N Kraftmessdose, die blauen Symbole die Messungen mit der weicheren 10 N Kraftmessdose. Die glatte Probe hatte einen Weibullmodul von ca. 4, die raue Probe einen Weibullmodul von ca. 3.

Einfluss der Kontaktzeit

Neben den Einflüssen der Maschinensteifigkeit konnte auch ein Einfluss der Kontaktzeiten zwischen Probe und Substrat beobachtet werden. Bei geringen Verfahrwegen und Haltezeiten von zwei Stunden gab es einen Anstieg um ca. 30 % in der Haftkraft im Vergleich zu der Referenzmessung ohne Haltezeit. Dieser könnte auf Relaxation des Materials, chemische Bindung zwischen Probe und Substrat oder der Diffusion von eingeschlossener Luft an der Grenzfläche ins Material oder zum Rand der Struktur, zurückzuführen sein. Kann Luft von der Grenzfläche wegdiffundieren, könnte die Kontaktfläche erhöht und damit eine höhere Haftkraft generiert werden. Um die genauen Mechanismen während der Haltezeit zu verstehen, müssten weitere Messungen auf verschiedenen Zeitskalen und bei unterschiedlichen Materialien durchgeführt werden. Die Sauerstoffpermeabilität von Silikonen beträgt $P = 19,685 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{atm}}$ bei einer Filmdicke von 1 mm [77] und ist damit relativ hoch verglichen mit anderen Elastomeren. Mechanismen wie Relaxation und Permeabilität sind auf kurzen Zeitskalen von wenigen Sekunden bis Minuten zu erwarten.

Davis *et al.* [78] haben in einer Arbeit gezeigt, dass auf Grund der hohen Permeabilität von PDMS bei Haltezeiten zwischen 40 ms und 100.000 ms kaum Unterschiede in der Kraft zu erkennen sind. Dazu haben sie PDMS mit Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) verglichen und die Veränderung der Kontaktfläche während der Haltezeiten betrachtet. Durch die hohe Permeabilität und geringen Relaxationszeiten von PDMS wäre zu erwarten, dass Einflüsse der Permeabilität auf noch kürzeren Zeitskalen stattfinden. Mechanismen wie das Auftreten chemischer Bindungen oder auch Veränderung des Materials können mehrere Stunden bis Monate dauern [79], [80]. Hinsichtlich des Anstiegs der Haftkraft der Strukturen sind demnach mehrere Zeitkonstanten möglich. Zur weiteren Aufklärung der Mechanismen sollten diese Messungen bei Kontaktzeiten in Druck oder im kraftfreien Bereich wiederholt werden. Bei den in dieser Arbeit gemachten Messungen waren bei den untersuchten Haltezeiten bereits Fibrillen abgelöst, die im weiteren Verlauf des Versuches nicht mehr zu Haftkraft beitragen konnten. Weitere Informationen könnten dann auch das Ausheilen von Defekten in der Kontaktfläche, die Art des Risswachstums und die Ablösereihenfolge liefern.

4.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass neben den Eigenschaften der Fibrillen selbst auch die Maschinensteifigkeit und die Verteilung der Haftfestigkeit innerhalb eines Arrays wichtige Parameter für die Ablöseigenschaften mikrostrukturierter Adhäsive sind. Mit Hilfe von analytischen Modellen konnte eine Vorhersage über das Auftreten von stabilen und instabilen Zuständen getroffen werden, die in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Ergebnissen stehen. Zudem gab es erste Hinweise, dass erhöhte Kontaktzeiten zwischen Probe und Substrat die Haftfestigkeit erhöhen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verteilung der Haftfestigkeit innerhalb eines Arrays mit Hilfe einer Weibullverteilung beschrieben werden kann. Ein kleiner Weibullmodul entspricht einer breiten, ein großer Weibullmodul einer schmalen Verteilung der Haftfestigkeit. Dies spiegelt auch die Qualität der Probe wieder. Sehr homogene, glatte Proben zeigen einen hohen Weibullmodul, raue Proben mit vielen Defekten einen kleinen Weibullmodul.

Ferner konnte gezeigt werden, dass zur Vorhersage von auftretenden Instabilitäten nicht nur die Verteilung der Haftfestigkeit eine entscheidende Rolle spielt, sondern auch die Maschinensteifigkeit. Je steifer das System, desto wahrscheinlicher ist ein stabiler Ablöseprozess. Für diese Experimente wurden ausschließlich wegkontrollierte Messungen durchgeführt, für kraftkontrollierte Messungen bedeutet dies, dass man hauptsächlich ein instabiles abruptes Ablösen der Fibrillen erwarten würde.

Die Probenposition konnte nicht als Schlüsselparameter im Ablöseprozess der Fibrillen identifiziert werden. Diese spielte nur eine geringe Rolle und führte nur zu einer leicht veränderten Ablösereihenfolge der Fibrillen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Rauigkeit der Fibrillen größer als die Rauigkeit des Substrates war.

4.3 Zusammenspiel von Fehlausrichtung und Arraygröße im Hinblick auf die Ablösemechanismen von mikrostrukturierten Adhäsiven

4.3.1 Einleitung

Ein Thema, das zunehmend Beachtung findet, ist die Ausrichtung der Haftstruktur zum Objekt. Vor allem in der Anwendung der Strukturen, besitzen die Objekte häufig eine unebene Oberfläche oder die Oberfläche der Probe kann nicht exakt parallel zur Objektoberfläche ausgerichtet werden bzw. würde die Ausrichtung viel Zeit und Messtechnik beanspruchen, die in der Automatisierung möglichst geringgehalten werden soll.

Für Einzelstrukturen mit *mushroom*-Geometrie haben Heepe *et al.* den Einfluss von Fehlausrichtungen auf die Haftkraft beim Adhären an ein Glassubstrat untersucht [81]. Die Kippwinkel wurden zwischen $+45^\circ$ und -45° variiert. Die Experimente zeigen eine 10 %ige Abnahme der Haftkraft bei maximalem Kippwinkel, was auf eine hohe Toleranz gegenüber Fehlausrichtung hindeutet. Die meist verwendete *mushroom*-Struktur, bestehend aus einem zylindrischen Stempel mit einer runden Aufweitung an der Spitze (siehe **Abbildung 4.18 b**), zeigt eine leicht andere Grenzflächenspannungsverteilung als eine Struktur mit einem Hals (siehe **Abbildung 4.18 a**), wie sie in der Publikation von Heepe *et al.* betrachtet wird. Letztere kann durch eine Spannungserhöhung in der Mitte des Stempels die Bildung von *center cracks* begünstigen. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Hals den Stempel flexibler macht und sich dieser besser an das Substrat anpassen kann. Darüber hinaus reduziert die Flexibilität den effektiven Neigungswinkel der Struktur und reduziert die Belastung an der Grenzfläche. In der Studie von Heepe *et al.* wurden nur einzelne Fibrillen untersucht. Für industrielle Anwendungen ist jedoch der Einfluss von Fehlausrichtungen auf die Adhäsion ganzer Arrays entscheidend. In diesem Fall spielen auch die Wechselwirkungen der Fibrillen untereinander und die Größe der Arrays eine wichtige Rolle.

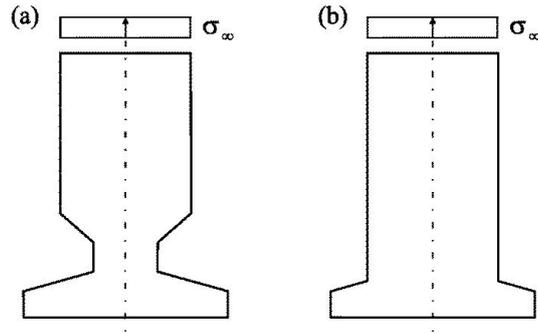


Abbildung 4.18. Spannungsverteilung einer mushroom-förmigen Fibrille (a) mit und (b) ohne Hals (entnommen aus [81]).

Bacca *et al.* untersuchten theoretisch den Einfluss von Fehlausrichtungen auf die Haftkraft für ganze Arrays solcher Haftstrukturen [39]. Es zeigte sich, dass die Sensitivität gegenüber Fehlausrichtung von der Fibrillendehnung bei Versagen vom Fibrillenabstand, von der Arraygröße und der Steifigkeit der Trägerschicht abhängt (die lokale Haftfestigkeit wird dabei als unabhängig vom Fehlausrichtungswinkel angenommen). Für eine quadratische Anordnung von $n \times n$ Fibrillen und dem Fall einer starren Trägerschicht wurde ein analytischer Ausdruck für die Haftkraft, F_{max} , bestimmt als

$$\frac{F_{max}}{F_{max}^{\theta=0}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{d}{u_{max}} (n-1) \tan \theta \quad \forall \tan \theta \leq \frac{u_{max}}{d} \frac{1}{n-1} \quad (47)$$

$$\frac{F_{max}}{F_{max}^{\theta=0}} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{u_{max}}{d} \frac{1}{\tan \theta} \right) \quad \forall \tan \theta > \frac{u_{max}}{d} \frac{1}{n-1}$$

Dabei ist u_{max} die Fibrillendehnung bei Versagen, d der Fibrillenabstand und n die Anzahl der Fibrillen des Arrays in Richtung der maximalen Fehlausrichtung. Die Abnahme der Haftkraft ist zunächst linear abhängig vom Fehlausrichtungswinkel (wie für kleine Winkel $\tan(\theta) \cong \theta$), von der linearen Abmessung des Arrays und vom Verhältnis von Abstand zu Dehnung bei Versagen. Bei größeren Werten weicht die lineare Abhängigkeit einem hyperbolischen Regime. Es wurde auch gezeigt, dass ein semi-analytisches Modell für eine elastische Trägerschicht eine geringere Abnahme der Haftkraft vorhersagte, obwohl der Absolutwert aufgrund einer Spannungskonzentration an der Kante des Arrays ebenfalls niedriger war. Booth *et al.* untersuchten diese konkurrierenden Effekte anschließend experimentell und zeig-

ten einen Übergang zwischen zwei Systemen, bei der die Steifigkeit der Trägerschicht durch Änderung der Dicke variiert wurde [82]. Sie untersuchten eine 66×66 quadratische Anordnung von PDMS-*mushroom*-Fibrillen mit einer Höhe von 30 µm. Es wurden drei verschiedene Dicken der PDMS-Trägerschicht, 700, 1.700 und 2.700 µm, untersucht. Bei kleinen Fehlausrichtungswinkeln, $\theta < 0,2^\circ$, beeinträchtigte die Steifigkeit der Trägerschicht die Haftkraft aufgrund der Ablösung an der Kante des Arrays. Bei höheren Fehlausrichtungswinkeln, $\theta > 0,2^\circ$, führte jedoch eine geringere Steifigkeit der Trägerschicht zu einer höheren Haftkraft. Die Modellierung ergab, dass dies mit einer Verformung der Trägerschicht verbunden war, die den effektiven Kippwinkel verringerte.

4.3.2 Material und Methoden

Die Herstellung der Proben kann Kapitel 3.1 entnommen werden. Für die Versuche in diesem Kapitel wurde eine raue Probe verwendet, die unter Verwendung der Laminierfolie hergestellt wurde. Der experimentelle Aufbau kann Kapitel 3.2 entnommen werden. Um die Position zu identifizieren, bei der die Probe am besten zum Substrat ausgerichtet war (0°) wurden die beiden Goniometer so lange um kleine Winkel verkippt, bis optisch ein homogenes Inkontaktkommen beobachtet werden konnte. Nachdem das Substrat in θ_x und θ_y ausgerichtet war, wurde die erste Messung durchgeführt. Im Weiteren wurde der Winkel θ_x schrittweise zwischen 0° und 1° computergesteuert vergrößert. Bei jedem ausgewählten Kippwinkel wurde eine Kraft-Weg Messung durchgeführt und gleichzeitig die Kontaktfläche beobachtet. Die Testgeschwindigkeit betrug dabei stets 1 mm/min. Um die reale Position der Probe zu erhalten, wurden die Messungen mit der gemessenen Maschinencompliance von 7,18 µm/N korrigiert. Nachdem die Messungen bei allen Winkeln abgeschlossen waren, wurde die äußere Reihe der Fibrillen im Array entfernt und die Messungen wiederholt. Zu erwähnen ist hierbei, dass die Probe dabei nicht aus der Prüfmaschine ausgebaut wurde, um die genaue Position und die Anfangsausrichtung nicht zu verändern. Es wurden so lange Fibrillen entfernt und Messungen durchgeführt, bis nur noch eine Fibrille im Zentrum des Arrays übrig war. Dies führte zu Arrays, die aus 239, 197, 145, 112, 80, 49, 25, 9 und 1 Fibrille bestanden. Die resultierenden Arraygrößen und -geometrien können **Abbildung 4.19** entnommen werden.

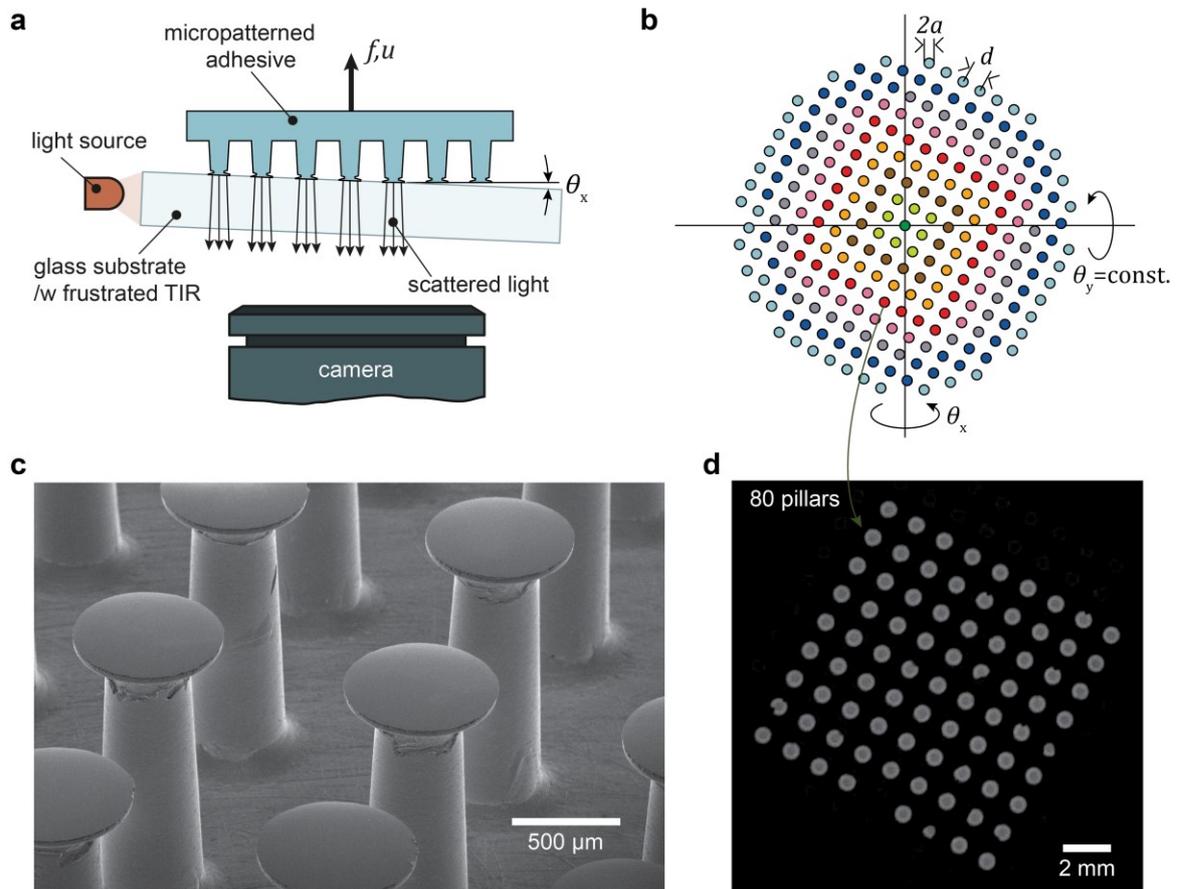


Abbildung 4.19 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus, der Probengeometrie und der Probengröße. (a) zeigt den Versuchsaufbau. Eine mikrostrukturierte Probe (blau) wird mit einem nominal flachen Glassubstrat in Kontakt (grau) gebracht. Das Substrat wird mit Hilfe eines Goniometers in Relation zur Probe um einen Winkel θ_x geneigt. Das Prinzip der frustrierten Totalreflexion wird genutzt, um den individuellen Kontakt jeder Fibrille mit dem Substrat zu visualisieren. (b) zeigt die Geometrie jeder gemessenen Arraygröße. Die Farben markieren die Fibrillen, die nach jedem Messdurchlauf entfernt wurden. Die vertikale Linie visualisiert die Achse, um die das Glassubstrat verkippt wurde. (c) REM-Bild, das eine Seitenansicht der *mushroom*-förmigen Mikrostrukturen. (d) Bild, welches sich auf Grund der Totalreflexion ergibt, wenn das Substrat in Kontakt mit einem Array einer Größe von 80 Fibrillen kommt.

4.3.3 Ergebnisse

Die Proben wurden erfolgreich hergestellt und zeigen die gleiche Morphologie wie die Proben in Kapitel 3.1. Die Fibrillen sind quadratisch angeordnet mit einem Mit-tenabstand von $1.340 \mu\text{m}$. Zwei Fibrillen fehlen, da diese während des Entformens abgerissen waren. Da es sich bei der Rücksicht der Aluminiumform um eine raue Laminierfolie handelte sind auch die Oberflächen der Fibrillen rau. Wegen dieser Rauigkeit wurden im späteren Verlauf bei der Rissanalyse während des Ablösens

ausschließlich *center cracks* beobachtet. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, zeigen raue Proben häufiger *center cracks*.

Für alle Arraygrößen und Kippwinkel wurden die Kraft-Weg Messungen analysiert und anschließend mit den optisch erfassten Daten korreliert. **Abbildung 4.20** zeigt die Kraft-Weg Kurven exemplarisch für den ausgerichteten Fall (0°) und für Kippwinkel von $0,1^\circ$ und $0,4^\circ$ für Arraygrößen von 239 Fibrillen bzw. 1 Fibrille. Der Weg wurde auf den Wert Null gesetzt, sobald die Kraft nach der Kompression wieder 0 N erreicht hat. **Abbildung 4.20 a** zeigt die Messkurven des gesamten Arrays bestehend aus 239 Fibrillen. Die maximale Haftkraft nimmt mit zunehmendem Kippwinkel ab, jedoch ist dies nicht ausschließlich durch die Fehlausrichtung begründet. Bei größeren Winkeln konnte die Probe bei maximaler kompressiver Vorkraft nicht mehr komplett in Kontakt gebracht werden, sodass eine Abnahme der Haftkraft auch in der Verringerung der Kontaktfläche begründet ist. Dies ist damit zu erklären, dass bei höheren Kippwinkeln die Fibrillen, die zuerst in Kontakt kommen bereits ein Knickverhalten zeigten, bevor die letzten Fibrillen in Kontakt kamen. Durch die Knickung verloren die Fibrillen den Kontakt und dies führt zu einer Reduktion der Haftkraft. Bei einem Kippwinkel von $0,4^\circ$ waren nur noch 142 Fibrillen in Kontakt. Bei Messungen mit einer Fibrille (siehe **Abbildung 4.20 b**) bleibt die Kontaktfläche für alle Messungen die gleiche. Die leichte Abnahme der maximalen Haftkraft mit größeren Winkeln wurde allein durch die Verkipfung hervorgerufen.

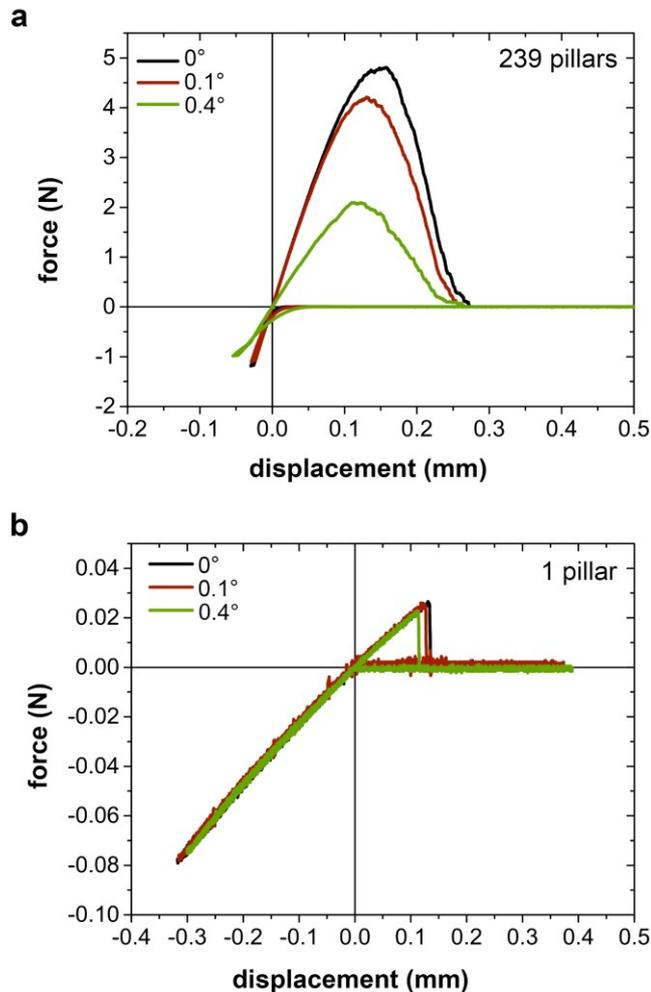


Abbildung 4.20 Kraft-Weg Kurven bei verschiedenen Kippwinkeln von 0°, 0,1 und 0,4°. (a) Zeigt die Kurven für eine Arraygröße von 239 Fibrillen. (b) für eine Größe einer einzelnen Fibrille. Der Weg wurde mit dem Wert der Maschinensteifigkeit korrigiert und auf null gesetzt sobald die Kraft nach der Kompression den Nullwert erreichte.

Abbildung 4.21 a zeigt die maximale Haftkraft als Funktion des Kippwinkels θ_x für verschiedene Arraygrößen. Bei 0° ist das Substrat parallel zur Oberfläche der Probe ausgerichtet. Für kleine Arraygrößen bis 80 Fibrillen wurde der Kippwinkel schrittweise bis 1,02° erhöht. Für die vier größten Arrays wurde der Winkel bis 0,4° erhöht. Für jede Arraygröße wurden je zwei Messungen gemacht und der Mittelwert der maximalen Haftkraft als Funktion des Winkels aufgetragen. Bei großen Arraygrößen und größeren Kippwinkeln konnte die Probe nicht vollständig mit dem Substrat in Kontakt gebracht werden. Es zeigte sich bei diesen Winkeln, dass es bei vollständigem Kontakt bereits zum Knicken der Fibrillen kam, die zuerst in Kontakt waren,

wodurch sich diese wieder vom Substrat lösten und nicht mehr zur Haftung beitragen konnten. Dieses Knicken sollte verhindert werden, sodass bei höheren Kippwinkeln von vornherein ein geringerer Verfahrweg gewählt wurde, was jedoch zu einer Reduktion der Anzahl an Fibrillen in Kontakt führte. Diese Messungen sind in der Graphik durch offene Symbole gekennzeichnet.

Die Kurven in **Abbildung 4.21 a** zeigen ein unterschiedliches Verhalten der Haftkraft in Abhängigkeit der Fehlausrichtung für die verschiedenen Arraygrößen. Die zwei größten Arrays mit einer Fibrillenanzahl von 239 bzw. 197 Fibrillen (schwarze Quadrate bzw. blaue Kreise) zeigen bei Winkeln $\theta_x < 0,1^\circ$ zunächst einen leichten Abfall in der Haftkraft von ca. 10 %. Bei Winkeln von $\theta_x > 0,1^\circ$ nimmt die Abhängigkeit der Haftkraft von der Verkippung mit steigenden Kippwinkeln deutlich stärker zu. Bei kleiner werdenden Arrays wird der Einfluss der Fehlausrichtung geringer, wobei auch der unterschiedliche Kurvenverlauf bei Winkeln kleiner bzw. größer $\theta_x = 0,1^\circ$ wurde, für Arrays mit einer Fibrillenanzahl $N \leq 80$ ist dies kaum noch zu erkennen.

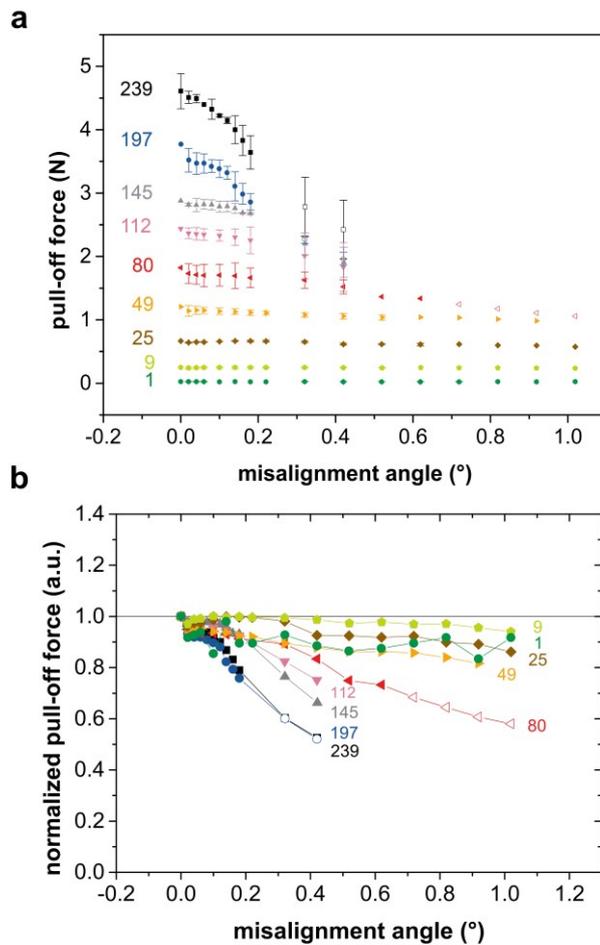


Abbildung 4.21. Maximale Haftkraft in Abhängigkeit des Kippwinkels zwischen Probe und Substrat für verschiedene Arraygrößen. (a) Maximale Haftkraft als Funktion des Kippwinkels zwischen Probe und Substrat. Die Daten zeigen den Mittelwert aus zwei Messreihen. Die Zahlen neben den Werten kennzeichnen die Anzahl an Fibrillen im Array. Die Linien zeigen die Daten aus den analytischen Berechnungen. **(b)** Experimentell ermittelte Werte für eine Messreihe normiert auf den Ausgangswert bei 0° .

Abbildung 4.21 b zeigt die auf den Anfangswert normierten Kraftwerte. In diesem Graph wird deutlich, dass der Kippwinkel keinen oder nur einen kleinen Einfluss auf die vier kleinsten Arrays mit 1, 9, 25 und 49 Fibrillen hat und der Einfluss mit zunehmender Arraygröße ansteigt.

Die experimentellen Daten wurden in **Abbildung 4.22** zudem mit Hilfe einer Erweiterung des Modells aus der Publikation von Booth *et. al* gefittet (durchgehende Linien) [82]. Diese Erweiterung stammt von Jamie Booth selbst, der im Rahmen einer Kooperation weitere Systemparameter zur Berechnung hinzugefügt hat, um den experimentellen Gegebenheiten in der Theorie besser zu entsprechen. Dazu wurde

die Geometrie des Arrays und dessen Ausrichtung zur Drehachse mitberücksichtigt. Für den Fit wurde die Kraft für eine einzelne Fibrille f_0 so gewählt, dass der Fit mit den experimentellen Werten bei $\theta_x = 0^\circ$ übereinstimmt. Die Werte für f_0 sind **Tabelle 2** zu entnehmen. Diese nehmen mit zunehmender Arraygröße ab, was über eine breitere Verteilung in der Haftfestigkeit im Array mit größer werdender Anzahl an Fibrillen zu begründen ist. Neben dem semi-analytischen Modell wurde zusätzlich von Mattia Bacca und Harman Khungura (University of British Columbia, Vancouver, Canada), bezugnehmend auf die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit, ein analytisches Modell entwickelt und vor Publikation für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. In diesem Modell berechnet sich die Kraft mit Hilfe von:

$$F(\theta) = F(0^\circ) \cdot \left(1 + \frac{\sin(\theta_x) - \theta_x}{2\pi}\right) \cdot (1 - (\eta \cdot \cos(\theta_x))) - \frac{2 \cdot \sin(\theta_x)^3}{3\pi} \quad (48)$$

mit

$$\eta = \frac{\tan(\theta_x) d \cdot \sqrt{\frac{N}{\pi l}} \cdot \pi a^2 \cdot E}{f_0 \cdot h} \quad (49)$$

d ist der Abstand zwischen den Fibrillen, h die Höhe der Fibrillen.

Es fällt auf, dass sowohl das semi-analytische als auch das analytische Modell einen deutlich stärkeren Abfall der Kraft mit steigendem Kippwinkel zeigen als die experimentellen Ergebnisse. Zudem zeigen die theoretischen Modelle einen ähnlichen Kurvenverlauf für alle Arraygrößen. In den experimentellen Daten unterscheidet sich der Kurvenverlauf der größeren Arrays jedoch von dem Verlauf der kleinen Arrays. Das semi-analytische Modell scheint im Vergleich zum analytischen Modell näher an den experimentellen Ergebnissen zu liegen und beschreibt den Kurvenverlauf besser. Die Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass in den theoretischen Modellen für alle Fibrillen die gleiche Haftkraft f_0 angenommen wird. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, entspricht dies jedoch nicht den experimentellen Ergebnissen. Durch fabrikationsbedingte Inhomogenitäten, Staub, Defekte und anderen Unregelmäßigkeiten in der Kontaktfläche zwischen Probe und Substrat unterscheiden sich die einzelnen Haftkräfte der Fibrillen innerhalb der Struktur. Außerdem gehen die Modelle von einem Punktkontakt aus und berücksichtigen nicht die genaue Geometrie der Fibrillen. Auch die Verjüngung des Stempels kurz vor dem

Übergang zur *mushroom*-Spitze wird nicht berücksichtigt, kann jedoch zu höherer Flexibilität und Anpassung der Struktur an das Substrat führen.

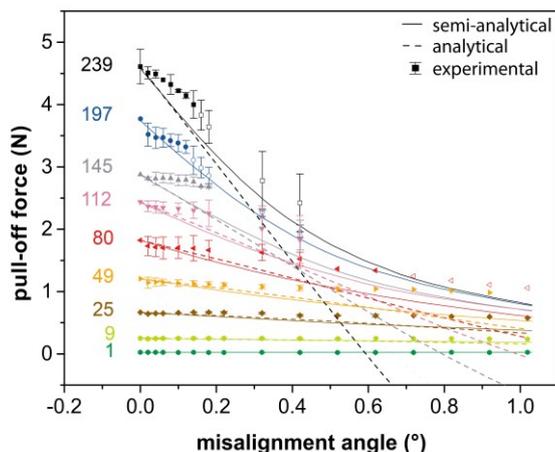


Abbildung 4.22. Experimentelle Ergebnisse der Messungen der maximalen Haftkraft in Abhängigkeit des Kippwinkels für verschiedene Arraygrößen im Vergleich mit theoretischen Berechnungen. Die Symbole repräsentieren die experimentellen Ergebnisse von zwei verschiedenen Messreihen inklusive Fehlerbalken. Die Zahlen neben den Symbolen geben die Anzahl der Fibrillen im Array an. Die durchgezogenen Linien zeigen die Ergebnisse des semi-analytischen Modells von Jamie Booth für die verschiedenen Arraygrößen. Die gestrichelten Linien zeigen die dazugehörigen Ergebnisse des analytischen Modells von Bacca und Khungura.

Tabelle 2. Kraft für eine einzelne Fibrille f_0 , die für den Fit in Abbildung 4.22 verwendet wurde. f_0 wurde dabei so gewählt, dass der Fit bei einem Kippwinkel $\theta = 0^\circ$ mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt.

Anzahl an Fibrillen	f_0 (mN)
9	27,6
25	26,6
49	24,6
80	22,8
112	21,7
145	19,8
197	19,3
239	19,0

Um den Einfluss des Kippwinkels auf die Reihenfolge der Anhaftung und Ablösung der einzelnen Fibrillen zu untersuchen und um zu überprüfen, ob beim Ablösen unter größeren Winkeln ein Abschälen der Probe zu beobachten ist, wurden in **Abbildung 4.23** die x- und y-Koordinaten der Fibrillen in Abhängigkeit von ihrer Anhaftungs- und Ablösezeit dargestellt. Die Zeit von 0 s gibt die Zeit an, zu der die erste Fibrille mit dem Substrat in Kontakt kommt. Für die Messung wurde das Goniometer ziemlich genau in x-Richtung geneigt, sodass der Einfluss der Verkippung wenig Einfluss auf das Inkontaktkommen und Ablösen entlang der y-Koordinate des Arrays haben sollte. **Abbildung 4.23 a** zeigt die Prozesse in x-Richtung. Die grauen Quadrate zeigen die Kontaktbildung, welche zeigt, dass die Probe in Bezug auf das Substrat gut ausgerichtet ist, da die Fibrillen innerhalb von 2 Sekunden in Kontakt kommen. Die Analyse der y-Koordinate zeigt eine leichte Krümmung der Probe (siehe **Abbildung 4.23 b**). Die Ränder (kleine und große y-Werte) kommen etwas früher in Kontakt als das Zentrum der Probe. Dies kann auf den Herstellungsprozess oder die Verbindung der Probe mit der Aluminiumplatte zurückzuführen sein. Das Ablösen der Fibrillen (rote Quadrate) scheint zufällig zu sein und zeigt keine Korrelation mit der Reihenfolge des Inkontaktkommens.

Abbildung 4.23 c und **d** zeigen das Anhaften und Ablösen der Fibrillen bei Messungen unter einem Winkel von $0,4^\circ$. Die x-Koordinate der Fibrillen als Funktion der Zeit zeigt, dass die Fibrillen wie erwartet nacheinander in Kontakt kommen, in Richtung der Neigung in einer Zeit von ca. 8 Sekunden. Da die Geschwindigkeit des Systems 1 mm/min betrug, kann aus dieser Grafik direkt der Kippwinkel bestimmt werden. Die Koordinate der ersten Fibrille ist definiert als (0,0). Die Koordinate der letzten Fibrille, die in Kontakt kommt, kann abgelesen werden mit (8,11;15,87). Der Winkel beträgt $\theta = 0,034^\circ$. Dies entspricht nicht genau dem eingestellten Kippwinkel, da andere Faktoren wie elastische Verformungen der Trägerschicht oder andere auf die Fibrillen wirkende Kräfte zu leichten Abweichungen führen können.

Während des Ablöseprozesses besteht ein Trend, dass sich die zuletzt in Kontakt kommenden Fibrillen als erste wieder ablösen. Dieses Verhalten scheint jedoch durch andere Faktoren überlagert zu werden. Nicht nur die Position der Fibrillen hat einen Einfluss auf die Ablösereihenfolge, sondern auch die Haftfestigkeit jeder einzelnen Säule selbst, wie es auch für den ausgerichteten Fall beobachtet wurde.

Auch im ausgerichteten Fall wurden nicht alle Fibrillen gleichzeitig gelöst, was den Schluss zulässt, dass es Unterschiede zwischen den einzelnen Haftfestigkeiten der Strukturen gibt. Die Reihenfolge in y-Richtung wird durch Verkippung in x-Richtung nicht beeinflusst.

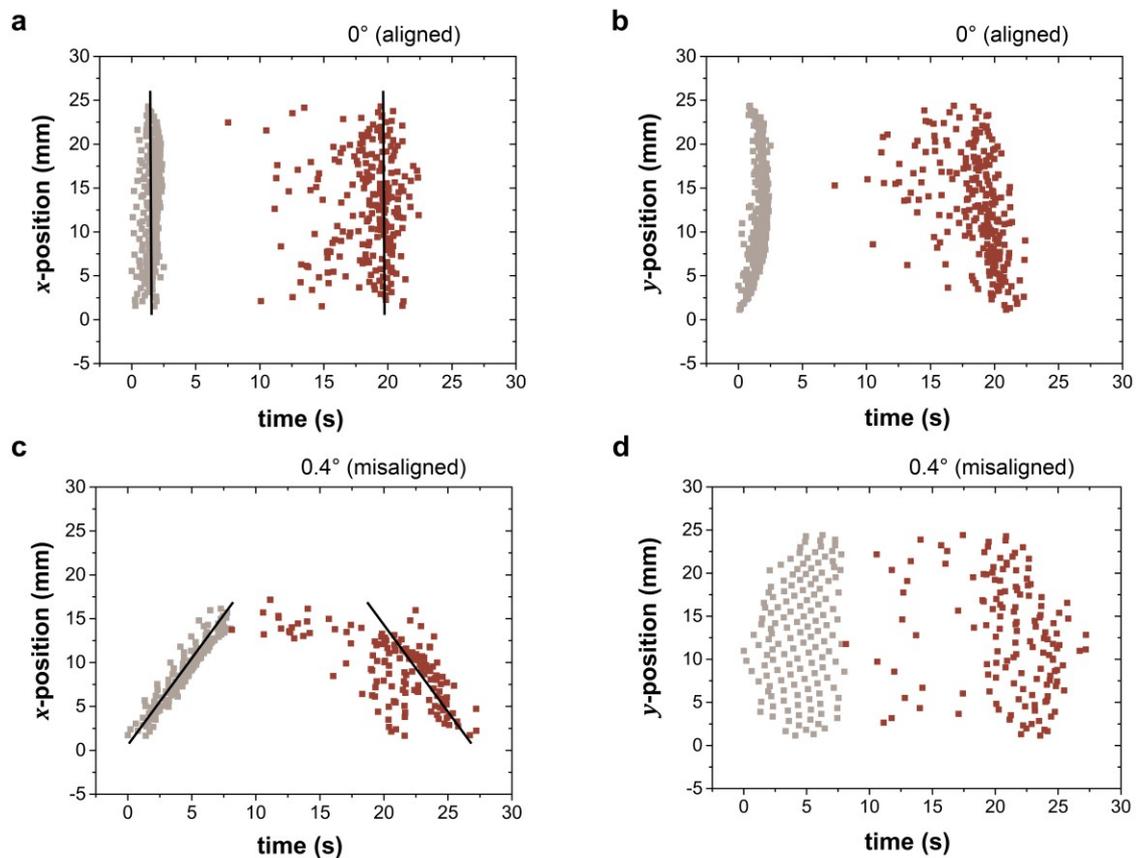


Abbildung 4.23 x- und y-Position der Fibrillen beim Anhaften und Ablösen als Funktion der Zeit. **(a, c)** x-Position der Fibrillen als Funktion der Zeit beim Anhaften (grau) und Ablösen (rot). Die schwarzen Linien dienen als Orientierung. **(b, d)** y-Position der Fibrillen als Funktion der Zeit beim Anhaften (grau) und Ablösen (rot). **(a, b)** im ausgerichteten Fall von 0° . **(c, d)** bei einem Kippwinkel von $0,4^\circ$.

4.3.4 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass schon Fehlausrichtungen zwischen Probe und Substrat von $0,2^\circ$ einen großen Einfluss auf die Haftkraft von mikrostrukturierten Haftstrukturen haben können. Je größer dabei die Anzahl an Fibrillen war, desto größer war der Einfluss der Fehlausrichtung. Es ist zu beachten, dass in diesen Versuchen die Verringerung der Fibrillenanzahl ebenso einer Verringerung der Abmessungen des Arrays entspricht, da die Packungsdichte und die Abmessungen der Fibrillen unverändert bleiben. Es ist zu vermuten, dass sich der Einfluss des Kippwinkels auf

die Haftkraft ändern würde, wenn man zwei Arrays mit der gleichen Fibrillenanzahl aber unterschiedlicher Packungsdichte – also unterschiedlicher Arraydurchmesser – vergleichen würde. Bei größeren Arraydurchmessern könnte sich dann ein stärkerer Effekt des Kippwinkels zeigen, da die äußeren Fibrillen dann eine stärkere kompressive Vorkraft erfahren würden, bzw. manche Fibrillen nicht in Kontakt mit dem Substrat wären, bevor die ersten Fibrillen den vollständigen Kontakt durch Knickung verlieren würden.

Der beobachtete Einfluss der Arraygröße steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Modellen von Bacca *et al.*, Bacca und Khungura und Booth *et al.* [39], [82]. Die theoretischen Ergebnisse von Bacca *et al.* zeigen eine deutliche Abweichung von den experimentellen Ergebnissen und sagen einen noch größeren Einfluss des Kippwinkels voraus. In diesem Modell wird jedoch eine Verkippung genau entlang eines quadratischen Arrays angenommen, die im Experiment nicht gegeben ist (siehe **Abbildung 4.19 d**). Durch die Anpassung des Modells – unter Berücksichtigung der genauen Geometrie in Bezug auf die Kippachse – zeigt sich eine bessere theoretische Vorhersage der Haftkraft in Abhängigkeit des Winkels (**Abbildung 4.22**). Es zeigt sich jedoch weiterhin eine Abweichung zu den experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Daten zeigen allgemein einen geringeren Einfluss der Fehlansrichtung als die theoretischen Daten. Diese Abweichungen können dadurch zustande kommen, dass nicht alle experimentellen Parameter berücksichtigt werden können. Da die Fibrillen auch im ausgerichteten Zustand nicht alle die gleichen Haftkräfte besitzen und das Ablösen defekt-kontrolliert ist, wird sich die Probe nicht genau wie im Modell vorhergesagt ablösen, wodurch Abweichungen entstehen können.

Dies führt auch dazu, dass kein eindeutiges Abschälen der Probe, bei größeren Kippwinkeln beobachtet werden konnte, was bedeutet, dass sich die Fibrillen nicht eindeutig Reihe für Reihe in Richtung des Kippwinkles ablösen. Die Fibrillen zeigen zwar eine Tendenz sich in umgekehrter Reihenfolge abzulösen wie sie in Kontakt gekommen sind, jedoch ist dies überlagert mit einem durch die Defekte ausgelösten Abreißen. Hierdurch ergibt sich ein nicht vorhersagbares Ablösen der Fibrillen. Nach Booth *et al.* zeigt sich für Proben mit einer im Verhältnis zu der Fibrillenlänge dicken

Rückschicht ($Rückschicht > 56 \cdot Fibrillenhöhe$), dass sich die Fibrillen im ausgerichteten Zustand von außen nach innen im Array ablösen, wobei die Fibrillen elastisch über die Rückschicht miteinander gekoppelt sind. In dieser Arbeit konnte keine Kopplung beobachtet werden. Die Defekte dominieren den Ablöseprozess, allerdings beträgt die Dicke der Rückschicht nur dreimal die Fibrillenhöhe, sodass die Rückschicht als starr angenommen werden kann. Dies führt, sofern keine Inhomogenitäten oder Defekte vorliegen, laut Theorie zu einem gleichzeitigen Ablösen der Fibrillen.

Schließlich wird in der Theorie die Kontaktfläche der Fibrillen als Punktkontakte angenommen. Die hier verwendete Geometrie besitzt jedoch zum einen die typische *mushroom*-Geometrie und zum anderen besitzen die Strukturen einen sich zur Spitze hin verjüngenden Stempel, bevor sich die Spitze wieder zu einer runden Platte aufweitet. Diese Form kann zum einen zu einer besseren Adaption an das Substrat führen, zum anderen aber auch den effektive Kippwinkel der Strukturen reduzieren [65], was wiederum im Vergleich zu den theoretischen Werten zu einer Erhöhung der Haftkraft führen kann. Allgemein scheint die in den Experimenten verwendete Geometrie der Fibrillen kleine Verkippungen auszugleichen und einen positiven Einfluss auf die Haftkraft bei kleinen Kippwinkeln zu haben.

4.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Abhängigkeit der Haftkraft von kleinen Fehlausrichtungen zwischen Probe und Substrat untersucht. Dabei wurden verschiedene Arraygrößen mit gleicher Packungsdichte der Fibrillen eingesetzt und die experimentellen Ergebnisse mit schon bestehenden theoretischen Modellen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass:

- Arrays mit mehr als 25 Fibrillen eine starke Abhängigkeit der Haftkraft vom Kippwinkel θ_x zwischen Probe und Substrat zeigen.
- die Haftkräfte kleinerer Arrays nahezu unabhängig vom Kippwinkel ($\theta_x < 1^\circ$) sind.
- die theoretische Vorhersage der Haftkraft näherungsweise mit den experimentellen Daten übereinstimmt, sofern die genaue Geometrie des Arrays in

Bezug zum Kippwinkel θ_x berücksichtigt wird. Jedoch Anpassungen der Theorie hinsichtlich der Verteilung der Haftfestigkeit sinnvoll sein könnten.

- das Ablöseverhalten der Fibrillen eine Überlagerung von Fehlorientierung und Defektverteilung an der Grenzfläche zwischen Probe und Substrat darstellt.

Aus diesen Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass kleine Arrays weniger sensitiv auf Fehlausrichtungen reagieren, wodurch die Handhabung kleiner und leichter Objekte hinsichtlich der Fehlausrichtung einfacher ist als die Handhabung großer Objekte, bei der große Arrays benötigt werden. Es könnte zudem ein Vorteil sein, große Arrays in kleinere Arrays zu unterteilen, um sowohl die Anhaftung als auch das Ablösen zu begünstigen.

5 Anwendung mikrostrukturierter trockener Haftstrukturen

5.1 Schaltbare doppelseitige mikrostrukturierte Adhäsive für die selektive Fixierung und Ablösung

Die Inhalte dieses Kapitels wurden bereits publiziert bei *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*: Verena Tinnemann, Eduard Arzt, René Hensel: “Switchable double-sided micropatterned adhesives for selective fixation and detachment”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018.

Alle Autoren haben an der Konzeption der Publikation mitgewirkt. Verena Tinnemann hat die Experimente und die Datenanalyse durchgeführt. Verena Tinnemann schrieb das Manuskript mit Hilfe von René Hensel und Eduard Arzt.

Die Autoren möchten Christopher Platzer für seine Unterstützung bei der Durchführung der Experimente danken.

5.1.1 Einleitung

Der fortlaufende Trend der industriellen Automatisierung erfordert neue innovative *pick-and-place* Handlingsysteme. Inspiriert von Konzepten der Natur können mikrostrukturierte, trockene Haftstrukturen starke und reversible adhäsive Kräfte auf verschiedensten Materialien generieren, was sie als Materialien in neuen Handlingsystemen prädestiniert [12], [15], [56], [83]. Die Adhäsion beruht hauptsächlich auf kurzreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen, welche bei Festkörpern allgegenwärtig sind, unter anderem auch im Vakuum [14], [84]. Das Haftvermögen der Mikrostrukturen lässt sich durch die Theorie der Kontaktmechanik, die die Materialeigenschaften und die geometrische Struktur berücksichtigt, vorhersagen [54], [60], [68]. Darüber hinaus bieten Veränderung dieser Parameter Strategien zur Verbesserung des Haftvermögens oder ein Umschalten zwischen adhäsiven und nicht-adhäsiven Zuständen. Bei diesen Handlingsystemen wird die Aktuierung durch äußere Trigger gesteuert und sollte temporär und reversibel sein. Beispiele reichen von

temperaturempfindlichen Formgedächtnismaterialien [67], [85]–[90] über Materialien, die ihre Form ändern durch magnetische [91], [92] oder elektromagnetische Felder [93], bis hin zu Materialien, die ihre mechanischen Eigenschaften durch Veränderung des pH-Wertes ändern [94].

Ein robuster Mechanismus zur zeitlichen Steuerung der Adhäsion ist ein mechanischer Stimulus in Form einer kompressiven Überlast [49], [95]–[98]. Eine „kleine“ kompressive Vorkraft ist typischerweise notwendig, um die Haftfläche in vollen Kontakt mit dem anzuhebenden Objekt zu bringen. Eine „hohe“ Druckbelastung hingegen führt zu einer elastischen Instabilität der fibrillären Strukturen, die wiederum zu einer Verringerung der Kontaktfläche, bei gleichzeitiger Verringerung der Haftkraft führt [99]. Dieser Effekt wurde erstmals von Glassmaker *et al.* beobachtet, die nominell flache, mikrostrukturierte Haftstrukturen an sphärischen Objekten getestet haben, was zu einer ungleichmäßigen Belastung der Mikrostrukturen führte [100].

Die elastische Instabilität einer mikroskopischen Fibrille unter Druckbelastung wird als Euler-Knickung bezeichnet. Die kritische Last, P_b , für das Knicken eines Arrays von n Fibrillen ist gegeben durch

$$P_b = n \frac{\alpha \pi^2 E \cdot I}{h^2} \quad (50)$$

wobei E der Elastizitätsmodul, $I = \pi r^4/4$ das Flächenträgheitsmoment einer runden Säule mit dem Radius r , h die Höhe der Säule und α eine Konstante ist, die von den jeweiligen Randbedingungen abhängt [99], [101]. Dabei ist zu beachten, dass die Euler-Theorie nur für Fibrillen gilt, die ein Aspektverhältnis $h/2r$ größer als 10 besitzen [28], [102]. Für kleinere Aspektverhältnisse ist die kritische Belastung höher als von der Euler-Theorie vorhergesagt, wobei jedoch der Trend sehr ähnlich ist: Die kritische Belastung steigt für dickere, kürzere und steifere Fibrillen und mit zunehmender Anzahl an Fibrillen, die sich unter Druckbelastung befinden [101]. Darüber hinaus findet ein kontinuierlicher Übergang vom Biegen zum Scherknicken mit abnehmendem Aspektverhältnis statt; eine Grenze für das Biegen wurde bisher jedoch nicht angegeben [102]. Experimentell wurde das Biege-Knicken häufig für Aspektverhältnisse bis zwei angegeben [95], [103], [104]. Kroner *et al.* zeigten erfolgreich ein Umschalten der Haftleistung bei *pick-and-place*-Anwendungen über

mehrere Zyklen, das nur über eine Drucküberbelastung ohne zusätzliche Stimuli oder die Verwendung von reaktiven Materialien hervorgerufen wird [49], [98].

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Methode erweitert und auf doppelseitige mikrostrukturierte Haftstrukturen angewendet wurde. Dabei wurden die Haftstrukturen mit unterschiedlichen Abmessungen der Fibrillen auf den jeweiligen Seiten hergestellt, um so zu gewährleisten, dass die Fibrillen nur an einer Seite selektiv geknickt werden. Das Haftvermögen der ganzen Probe und die Schalteffizienz wurden auf einem Glassubstrat getestet, indem die kompressive Vorkraft verändert und die danach erreichte Haftkraft ermittelt wurde. Basierend auf diesem Ansatz wird im Weiteren ein vorhersagbarer Ablösemechanismus für temporär fixierte Objekte vorgestellt, der großes Potential für industrielle Anwendungen bietet.

5.1.2 Material und Methoden

Die Herstellung der doppelseitigen Strukturen weicht von der Herstellung der einfachen Strukturen, wie sie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde, ab. Um Fibrillen mit *mushroom*-Geometrie herzustellen, wurde in diesem Falle das in Kapitel 3.1 beschriebene *Inking*-Verfahren verwendet. Der Herstellungsprozess wird im Weiteren erläutert.

Herstellung von doppelseitigen mikrostrukturierten trockenen Adhäsiven

Die in diesem Kapitel verwendeten doppelseitigen Haftstrukturen wurden, wie auch die anderen Haftstrukturen zuvor, aus Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard 184) hergestellt. Die zwei Komponenten des Präpolymers, bestehend aus Basis und Vernetzer wurden im Verhältnis 10:1 mit einem SpeedMixer bei einer Drehzahl von 2.350 U/min bei 1 mbar Luftdruck gemischt. Das gemischte Präpolymer wurde anschließend in eine vorgefertigte Aluminiumform gegossen, die aus zwei Teilen bestand, in denen jeweils hexagonal angeordnete Löcher von 400 µm Durchmesser gefräst waren. Die mikrometergroßen Löcher bedeckten dabei eine kreisförmige Fläche eines Durchmessers von 28,8 mm. Die beiden Teile mit den Löchern wurden zusammen mit einem Abstandshalter gegenüber voneinander angeordnet (siehe **Abbildung 5.1 a**). Das Präpolymer wurde in die Form gegossen und bei 1 mbar entgast, bis keine Luftblasen mehr zu sehen waren. Anschließend wurde das Präpolymer 4 Stunden bei 75°C ausgehärtet. Im nächsten Schritt wurden die Strukturen

durch das *Inking*-Verfahren mit den *mushroom*-Spitzen versehen [26]. Dazu wurde eine 100 μm dicke Schicht aus frisch gemixten Präpolymer mit einer Rakel auf eine Glasplatte aufgebracht. Die mikrostrukturierten Proben wurden dann in den Präpolymerfilm eingetaucht, wieder herausgezogen, auf einem (Tridecafluor-1,1,2,2,2-tetrahydrooctyl)-Trichlorsilan beschichteten Glassubstrat abgelegt und anschließend 4 h bei 75°C ausgehärtet. Dieser Schritt wurde im Anschluss für die andere mikrostrukturierte Seite der Probe wiederholt. Die Abmessungen der Proben wurden später mit Hilfe von einem Elektronen- und einem Lichtmikroskop charakterisiert. Die Abmessungen der Proben sind in **Tabelle 5.1** zusammengefasst.

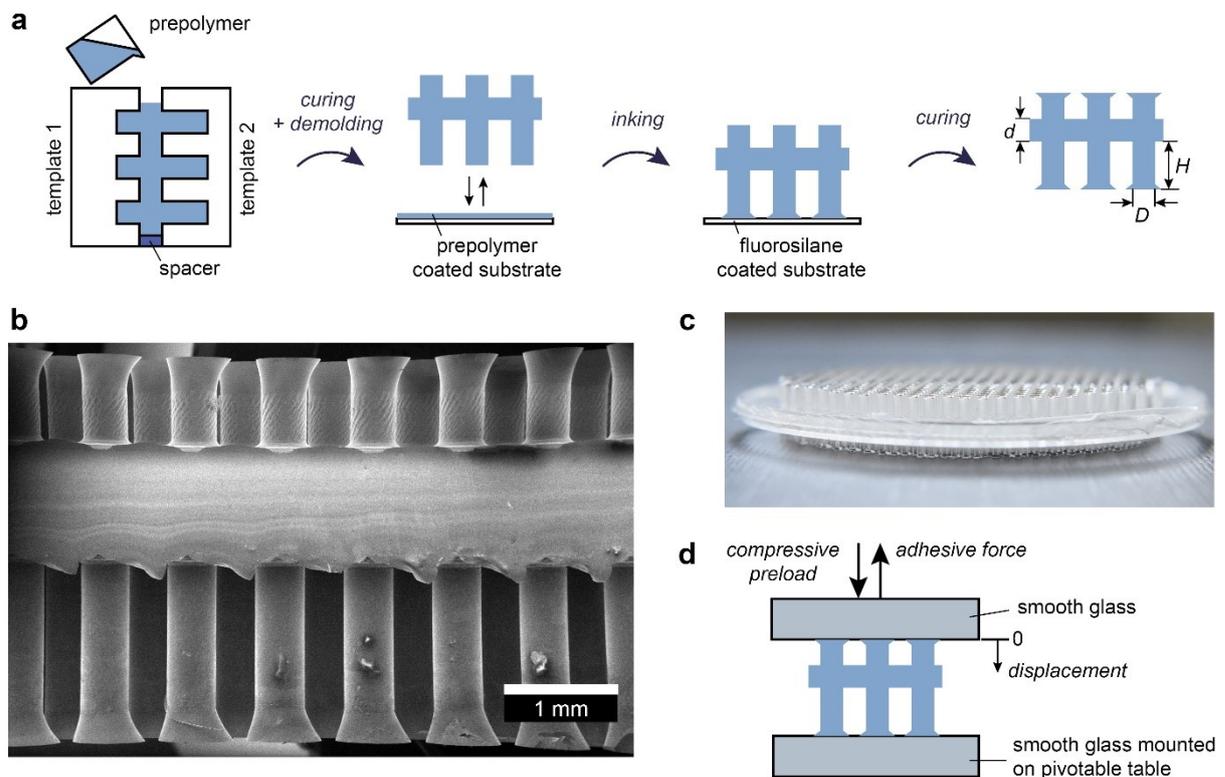


Abbildung 5.1. Abformung und Charakterisierung der doppelseitigen Haftstrukturen. (a) Schematische Abbildung des Fabrikationsprozesses. Die Aluminiumform bestand aus zwei Masken, die Arrays aus Mikrolöchern beinhalteten. Die beiden Masken wurden gegenüber voneinander, mit einem Abstandshalter in der Mitte, fixiert. Nach dem Aushärten wurden die *mushroom* Spitzen durch die *Inking*-Methode an die Oberseite der Säulen angebracht und erneut ausgehärtet. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts von Probe #1 (siehe **Tabelle 5.1**). (c) Photographie der Seitenansicht von Probe #6. Der Durchmesser der runden, mikrostrukturierten Fläche ist 28,8 mm. (d) Schematische Darstellung des Adhäsionsmessaufbaus mit zwei nominell flachen und glatten Glassubstraten, zwischen denen die Probe platziert und zusammengedrückt wurde. Man beachte, dass die nominelle Flächendichte bei allen Proben gleich ist.

5.1.3 Adhäsionsmessungen

Die Adhäsionsmessungen wurden mit dem gleichen Messaufbau durchgeführt wie bei den einseitigen Proben zuvor. Für alle Messungen wurde die 50 N Kraftmessdose verwendet. Um die Adhäsionsmessungen für die doppelseitigen Strukturen testen zu können, wurde der Messaufbau leicht modifiziert. Dazu wurden zwei glatte und nominell flache Glassubstrate je ober- und unterhalb der Probe angebracht. Das Zusammendrücken der Probe war während der Messung Weg-kontrolliert, bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/min. Nachdem der eingestellte Fahrweg erreicht war, wurde das obere Glassubstrat mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min zurückgezogen. Die auftretenden Kräfte wurden dabei die gesamte Zeit aufgezeichnet. Für alle Messungen wurden die maximale Zugkraft, der Fahrweg und die Seite der Probe, an der die Ablösung erfolgte, aufgezeichnet. Vor jeder Messung wurden sowohl Substrate als auch Proben mit Isopropanol gereinigt.

5.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Zwei verschiedene Arten von adhäsiven Strukturen mit Mikrostrukturen an den gegenüberliegenden Seiten wurden durch eine Kombination von Abformung und der sogenannten *inking*-Technik hergestellt (**Abbildung 5.1 a** und **Tabelle 5.1**). Die als Typ 1 bezeichneten Proben hatten dabei einen ähnlichen Fibrillendurchmesser von etwa 400 μm , aber unterschiedliche Fibrillenhöhen zwischen 700 und 1.630 μm auf der jeweiligen Seite der Haftstruktur (**Abbildung 5.1 b**). Die als Typ 2 bezeichneten Proben hatten ähnliche Fibrillenhöhen von ca. 1.600 μm , jedoch unterschiedliche Fibrillendurchmesser von 400 und 800 μm (**Abbildung 5.1 c**). Zusätzlich wurde die elastische Schicht zwischen den beiden strukturierten Flächen zwischen 1 und 5 mm variiert. Der Durchmesser der *mushroom*-förmigen Fibrillenspitzen variierte zwischen 500 und 650 μm bei Proben, die einen Säulendurchmesser von 400 μm hatten und zwischen 900 und 950 μm bei Fibrillen mit einem Säulendurchmesser von 800 μm . Darüber hinaus variierte der Durchmesser der *mushroom*-Spitze in den Arrays, wie aus den hohen Standardabweichungen ersichtlich ist (siehe **Tabelle 5.1**). Diese Abweichungen wurden höchstwahrscheinlich durch ungleichmäßige

Mengen an Präpolymerlösung während des *Inkings* jeder einzelnen Fibrille verursacht.

Tabelle 5.1. Fibrillenhöhe und -durchmesser der hergestellten Proben. Typ 1 Proben haben einen ähnlichen Säulendurchmesser auf beiden Seiten, während Typ 2 Proben eine ähnliche Fibrillenhöhe haben. Fettgedruckte Zahlen markieren Unterschiede zwischen den gegenüberliegenden Seiten der doppelseitigen Haftstruktur.

#	Typ	Fibrillen auf Seite 1			Fibrillen auf Seite 2			Zwischen-schichtdicke (mm)
		Höhe (µm)	Stempel (µm)	Mush-room (µm)	Höhe (µm)	Stempel (µm)	Mush-room (µm)	
1	1	830	400	575±30	1.600	400	650±50	1
2	1	760	400	600±30	1.550	400	675±10	2
3	1	845	400	500±50	1.630	400	650±50	3
4	1	785	400	500±50	1.530	400	550±50	5
5	1	700	400	575±50	1.570	400	650±50	5
6	2	1.600	800	900±50	1.600	400	500±30	1
7	2	1.620	800	950±100	1.480	400	580±10	5

Das Adhäsionsvermögen aller Proben wurde bei Normalkraft zwischen zwei glatten, nominell flachen Glassubstraten getestet (**Tabelle 5.1 d**). **Abbildung 5.2** zeigt typische Kraft-Weg-Kurven für Probe #6, wobei die Zugkräfte als positive und die Druckkräfte als negative Werte dargestellt werden. Bei einem Abstand von 0 mm ist die Haftstruktur in Kontakt mit beiden Substraten. Bei der anschließenden Kompression nahm die Kraft linear zu, was die strukturelle Stabilität und die gute Ausrichtung der Mikrostrukturen zum Substrat bestätigt. In dieser Konfiguration wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt:

1. *Messung im starken Adhäsionsbereich:*

Der Verfahrensweg wurde zunächst auf 0,25 mm begrenzt, was zu einer kompressiven *Vorkraft* von 15 N führte. In diesem Bereich blieb das Verhalten der Fibrillen annähernd linear elastisch und es wurde während des Ablösevorgangs eine maximale Zugkraft (maximale Haftkraft, F_{high}) von etwa 20 N gemessen (lila Quadrate in **Abbildung 5.2**).

2. Messung im schwachen Adhäsionsbereich:

In einem zweiten Versuch mit der gleichen Probe in gleicher Konfiguration wurde der Verfahrweg auf 0,9 mm erhöht (braune Kreise in **Abbildung 5.2**). Auch hier stieg die Kraft linear bis zu einer kompressiven Vorkraft von -34 N bei einem Verfahrweg von 0,45 mm. Bei weiterer Kompression kam es zu einer drastischen Reduzierung der Druckkraft auf 15 N und es trat eine starke Erhöhung der Verformung auf, welche sich in einer elastischen Instabilität während des Knickens der Fibrillen zeigte. Die aus den Experimenten erhaltene kritische Kraft $F_{b,exp}$ entspricht der theoretischen Knickkraft, $F_{b,theor}$ von 34,2 N (siehe **Tabelle 5.2**), welche mit Hilfe von Formel (50) berechnet wurde mit $n = 1257$, $\alpha = 2$, $E = 2,8 \text{ MPa}$, $I = 1,26 \cdot 10^9 \text{ } \mu\text{m}^4$, und $h = 1600 \text{ } \mu\text{m}$. Während des Ablösens der Probe waren die Kräfte zunächst nahezu konstant, bevor sich die Strukturen bei einer Rückknickkraft von F_{ub} elastisch zurückformten. Ab einem Verfahrweg von 0,25 mm verringerte sich die Kraft linear mit weiterem Zurückfahren der Prüfmaschine. **Abbildung 5.2 b** zeigt eine ähnliche Steigung der Entlastungskurve mit und ohne vorherigem Knicken, was darauf hindeutet, dass die meisten Fibrillen nach dem Knicken wieder mit dem Substrat in Kontakt kommen. In diesem Fall wurde jedoch eine maximale Haftkraft F_{low} von nur etwa 9 N erreicht, was etwa der Hälfte der erreichten Kraft aus Messreihe 1 entspricht. Die Verringerung der Kraft ist dabei höchstwahrscheinlich auf den Verlust des vollständigen Kontaktes zwischen Fibrillen und Substrat während des Knickens zurückzuführen, obwohl die Fibrillen nach dem Knicken wieder in Kontakt kommen. Ein solches Verhalten wurde schon häufiger diskutiert, z. B. in [45], [95]–[97], [99], [104].

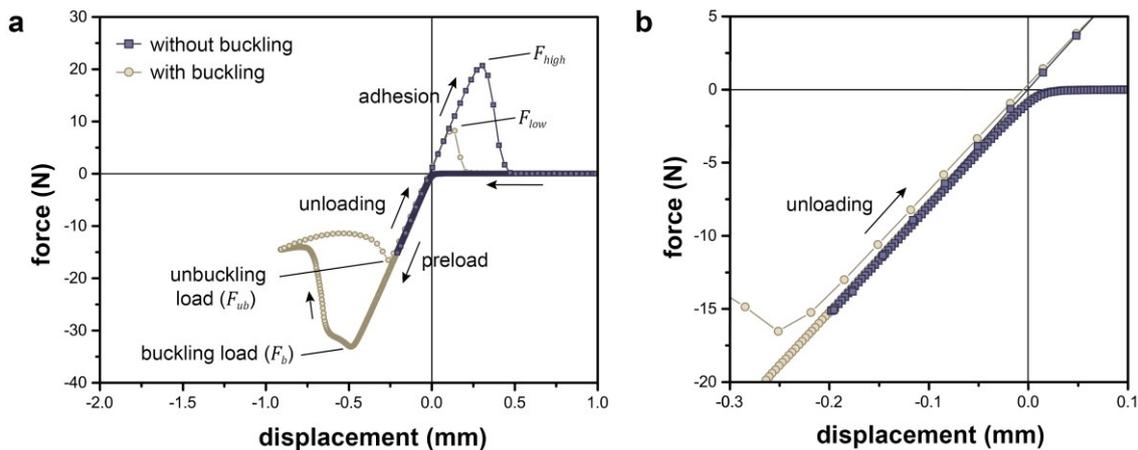


Abbildung 5.2. Adhäsionsmessungen mit und ohne Knicken. (a) Kraft als Funktion des Verfahrweges für Probe #6. Zugkräfte sind hierbei positiv und Druckkräfte negativ. Die Haftstruktur war in Kontakt mit beiden Substraten bei einem Verfahrweg von Null. Die lilafarbenen Quadrate zeigen einen Adhäsionstest ohne Knicken der Strukturen, was zu einer hohen Adhäsion führt (F_{high}); die braunen Kreise zeigen eine Messung mit Knicken mit deutlich geringeren Haftkräften (F_{low}). (b) Be- und Entlastungskurven für Messungen ohne Knicken und nach dem Zurückknicken.

Die Knickkraft (F_b) während der Aufbringung des Drucks war fast doppelt so hoch wie die Kraft nach dem Knicken (F_{ub}) beim Zurückziehen. Die Hysterese während des Knickens hängt damit zusammen, dass die Randbedingungen (α) verschieden sind für das Knicken ($1.46 < \alpha_b < 2.75$) und das Zurückknicken ($0,76 < \alpha_{ub} < 1,35$) (**Tabelle 5.2**). Die Änderung der Randbedingungen hängt mit der Adhäsion der Fibrillen auf dem Substrat zusammen, die zunächst zum Knicken überwunden werden muss, für das Zurückknicken jedoch nicht, wie schon zuvor berichtet [99], [101]. Daher ändern sich die Randbedingungen von einer eingespannt-gelenkig (*engl. clamped-pinned*) Konfiguration (C-P), d. h. $\alpha = 2$ in eine doppelgelenkige Konfiguration (P-P), d. h. $\alpha = 1$ zwischen Knicken und Zurückknicken. Man beachte, dass die Abweichungen dabei verschiedene Ursachen haben können, wie zum Beispiel Unterschiede in der Dicke der Zwischenschicht, Größe der *mushroom*-Spitzen oder inhomogene Mikrostrukturen. Jedoch konnte kein signifikanter Trend identifiziert werden.

Tabelle 5.2. Analyse des Knickverhaltens. Die zusammengefassten Werte für die theoretische ($F_{b,theor}$) und experimentelle (F_b) Knickkraft. Die theoretische Knickkraft wurde berechnet mit Hilfe von Formel (50) und $\alpha = 2$. Basierend auf den experimentell ermittelten Knickkräften F_b und den Kräften beim Zurückknicken F_{ub} , wurden α_b bzw. α_{ub} berechnet. Die Abmessungen der Proben können **Tabelle 5.1** entnommen werden.

#	$F_{b,theor}$ (N)	F_b (N)	α_b	F_{ub} (N)	α_{ub}
1	34.2	44.7	2.62	18.9	1.10
2	36.4	44.1	2.43	19.1	1.05
3	32.9	45.2	2.75	22.2	1.35
4	37.4	36.7	1.97	16.8	0.90
5	35.5	31.8	1.80	15.3	0.86
6	34.2	33.3	1.95	16.3	0.95
7	40.0	29.0	1.46	15.2	0.76

Abbildung 5.3 zeigt die Haftkräfte als Funktion des negativen Verfahrweges und verdeutlicht dabei die Seite, auf welcher sich die Haftstruktur vom Glassubstrat ablöst. **Abbildung 5.3 a** zeigt die Ergebnisse für Probe #2, welche gleiche Fibrillendurchmesser aber verschiedene Fibrillenhöhen auf den gegenüberliegenden Seiten hatte. Es wurden die gleichen zwei Messreihen wie zuvor beschrieben durchgeführt. Nach einer geringen Druckbelastung wurde eine maximale Haftkraft von 23 N erreicht. Dabei löste sich die Haftstruktur immer von Seite 1 ab. **Tabelle 5.1** zeigt, dass die Fibrillen auf dieser Seite kürzer waren als auf Seite 2 (um den Faktor 2) und kleinere *mushroom*-förmige Fibrillenspitzen (600 μm im Vergleich zu 675 μm).

Basierend auf dem von Balijepalli *et al.* entwickelten Modell [30], [105] wurden die Haftkräfte der beiden Seiten mit folgender Formel berechnet:

$$F_{high}(D) = (0.6A\sqrt{E^*w}) / (D^{0.406}l^{0.094}\tilde{\alpha}) \quad (51)$$

wobei D der *mushroom*-Durchmesser, E^* der Elastizitätsmodul von PDMS, $w = 10 \text{ mJ/mm}^2$ die thermodynamische Adhäsionsarbeit, $l = 1 \mu\text{m}$ die Länge des anfänglichen Risses, A die reale Kontaktfläche und $\tilde{\alpha} = 0,07$ der numerische Koeffizient, der in [30] nachgesehen werden kann, sind. Für $D = 600 \mu\text{m}$, $\tilde{\alpha} = 0,1$ und

einer Anzahl von 1.257 Fibrillen ergibt sich eine reale Kontaktfläche der Haftstruktur von $A = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, für $D = 675 \text{ }\mu\text{m}$, $\tilde{\alpha} = 0,07$ ergibt sich $A = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Die theoretischen Haftkräfte lagen somit bei $F_{high}(600 \text{ }\mu\text{m}) = 18,4 \text{ N}$ und $F_{high}(675 \text{ }\mu\text{m}) = 30,3 \text{ N}$, was in der gleichen Größenordnung wie die experimentell ermittelten Werte liegt. Somit ist Seite 2 ($D = 675 \text{ }\mu\text{m}$) von Probe #2 adhäsiver und das Ablösen erfolgte von Seite 1.

Bei einem Verfahrensweg zwischen -0,75 und -1 mm wurde ein Übergang von hohen ($F_{high} = 23 \text{ N}$) zu niedrigen Haftkräften ($F_{low} = 4 \text{ N}$) beobachtet, was auf das Knicken in diesem Bereich zurückzuführen ist. Das selektive Ablösen wechselt von Seite 1 zu Seite 2, bei der es zum Knicken der längeren Fibrillen kommt.

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich für Probe #6, die auf beiden Seiten die gleiche Fibrillenhöhe, aber unterschiedliche Durchmesser hatte (**Abbildung 5.3 b**). Auch hier wurden bei kleinen Verfahrenswegen im Druckbereich stark haftende Zustände erreicht. Die Haftstruktur löste sich dabei von Seite 1 ab, auf der das Array mit weniger Fibrillen war, welche jedoch einen größeren Durchmesser besaßen. Dies führt zu geringerer Adhäsion, da die Haftkraft im Allgemeinen kleiner für größere Fibrillen ist [25], [54]. Der Übergang vom stark haftenden (21 N) zum schwach haftenden (9 N) Zustand erfolgte bei einem Verfahrensweg von 0,6 und 0,8 mm. Jenseits des Übergangsbereichs fand das Ablösen vom Substrat aufgrund der geringeren kritischen Knickkraft von 33,3 N der dünneren Fibrillen auf Seite 2 statt. Die dickeren Fibrillen besitzen im Vergleich eine theoretische kritische Knickkraft von 178 N. Dies war unabhängig von der höheren Anzahl der Fibrillen n auf der Seite 2.

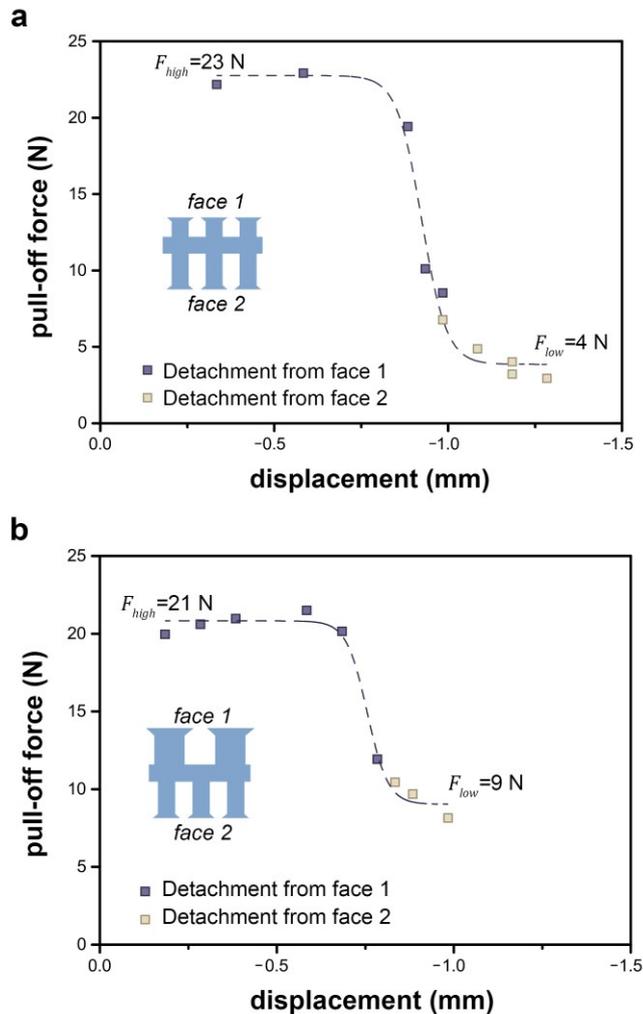


Abbildung 5.3. Maximale Haftkraft in Abhängigkeit des Verfahrweges für (a) Probe #2 und (b) Probe #6. Gefüllte lilafarbene Quadrate zeigen das Ablösen von Seite 1 an, ungefüllte braune Quadrate von Seite 2. Die gestrichelte Linie zeigt den Sigmoidalfit (siehe Text).

Im stark adhäsiven Zustand waren die maximalen Haftkräfte (F_{high}) unabhängig vom Verfahrweg bzw. von der Druckkraft. Dies ist durch die „flach-flach“ Konfiguration, die in den Adhäsionsmessungen verwendet wurde, und den glatten Oberflächen von Probe und Substrat – welche zu gleichen Kontaktflächen bei unterschiedlichen Druckkräften führen – begründet. Während des Übergangs vom stark zum schwach adhäsiven Zustand nahm die Haftkraft mit steigendem Verfahrweg durch einen höheren Anteil an geknickten Fibrillen ab. Im schwach adhäsiven Bereich waren alle Fibrillen geknickt und die maximale Haftkraft (F_{low}) ist wiederum unabhängig vom weiteren Verfahrweg. Der Übergang vom stark haftenden in den schwach haftenden Zustand wurde mit einer Sigmoidal Funktion gefittet

$$P = [F_{low} + (F_{high} - F_{low})] / [1 + \exp((\Delta - \Delta_0) / d\Delta)] \quad (52)$$

wobei P die maximale Haftkraft, Δ der Verfahrweg und F_{high} und F_{low} die asymptotischen Werte sind, die die Haftkraft im stark und schwach adhäsiven Bereiches angeben (**Tabelle 5.1**). Die Schalteffizienz, S , zwischen den beiden Zuständen wurde berechnet als $S = 1 - F_{low}/F_{high}$ und wurde in **Tabelle 5.3** zusammengefasst. Für alle Proben war S größer als 0,5 mit einem maximalen Wert von 0,83. Interessanterweise konnte kein Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Arten der doppelseitigen Haftstrukturen gefunden werden. Nach dem Knicken fand das Ablösen immer auf Seite 2 statt. Auch die Dicke der Zwischenschicht zwischen den beiden strukturierten Seiten hatte keinen systematischen Einfluss auf das Ergebnis.

Tabelle 5.3. Schalteffizienz. Maximale Haftkräfte des adhäsiven Zustandes ohne Knicken, F_{high} , und des nicht adhäsiven Zustandes nach dem Knicken, F_{low} , und die Schalteffizienz, S , berechnet mit $S = 1 - F_{low}/F_{high}$. Die Seite, die sich nach dem Knicken abgelöst hat war immer Seite 2.

#	F_{high} (N)	F_{low} (N)	$S = 1 - F_{low}/F_{high}$
1	18.3	4.9	0.73
2	22.8	3.9	0.83
3	14.8	6.9	0.53
4	18.4	8.9	0.52
5	21.5	5.5	0.74
6	20.8	8.8	0.58
7	21.8	5.0	0.77

Es ist bemerkenswert, dass die höchsten Haftkräfte nach dem Knicken, F_{low} , für die Proben #4 und #6 mit Werten von etwa 9 N erreicht wurden. Hier zeigten die Proben die kleinsten *mushroom*-Spitzen mit Durchmessern von ca. 500 bis 550 μm . Im Gegensatz dazu wurde die niedrigste Haftkraft nach dem Knicken für Probe #2 erreicht, welche die größten *mushroom*-Spitzen mit ca. $675 \pm 10 \mu\text{m}$ hatte. Dies zeigt, dass die *mushroom*-Spitzen eine doppelte Rolle bei der Bestimmung des Ablöseverhaltens spielen: Im Bereich des starken Adhäsionsregimes begünstigen große Spitzen

die Adhäsion; im Bereich des schwachen Adhäsionsregimes führen große Fibrillenspitzen zu geringeren Haftkräften, vermutlich weil sie ein Zurückkehren in den erneuten Kontakt nach dem Knicken effizienter verhindern.

Die in diesem Kapitel beschriebene selektive Ablösefunktionalität kann für praxisnahe Anwendungsbereiche interessant sein. **Abbildung 5.4** zeigt beispielsweise die Befestigung eines Objektes auf einem Glassubstrat. Durch die Anordnung der doppelseitigen Haftstrukturen mit einer Seite, die einen geringeren Knickwiderstand zeigt (Seite 2), konnte die bevorzugte Ablösung durch das Knicken kontrolliert werden. Je nach Ausrichtung der Struktur wurde das Objekt mit (**Abbildung 5.4 b**) oder ohne Struktur (**Abbildung 5.4 c**) vom Glassubstrat abgelöst.

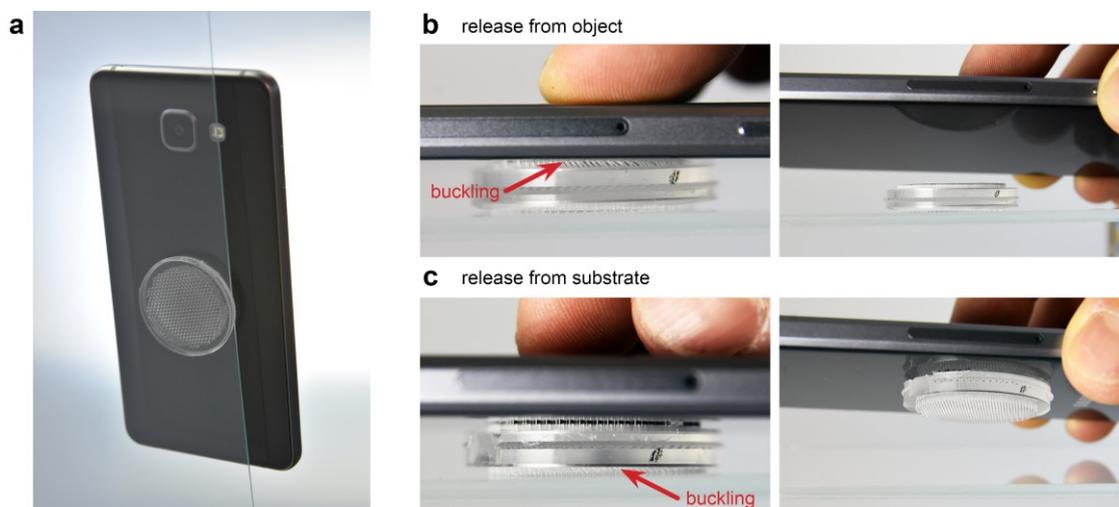


Abbildung 5.4. Anwendung der doppelseitigen, strukturierten Haftstruktur. (a) Die Photographie zeigt ein Smartphone, welches reversibel und temporär an eine Glasscheibe angebracht wurde. **(b, c)** Die Photographie zeigt das bevorzugte Ablösen ausgelöst durch das Knicken der Strukturen (roter Pfeil) von **(b)** dem Smartphone und **(c)** der Glasscheibe abhängig von der Orientierung der doppelseitigen Haftstruktur.

5.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Studie über die Adhäsion von doppelseitigen mikrostrukturierten Haftstrukturen und deren Potential zur selektiven Ablösung durch elastische Knickinstabilitäten vorgestellt. Die Adhäsion wurde nach unterschiedlichen kompressiven Vorkräften für verschiedene Dimensionen der adhäsiven Strukturen getestet. Auf diese Weise konnte die Schaltbarkeit zwischen zwei adhäsiven

Zuständen genutzt werden, um eine asymmetrische Ablösung der Struktur zu erreichen. Die folgenden Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Mechanische Kompression von Mikrostrukturen kann zu einem elastischen Knicken führen, welches zu einer Abnahme in der Adhäsion führt und somit zu einer einfacheren Ablösung vom Substrat.
- Um einen vorbestimmten Widerstand gegen das Knicken zu erreichen, wurden zwei Arten von mikrostrukturierten Haftstrukturen erfolgreich getestet – die Variation des Fibrillendurchmessers und der Fibrillenhöhe. Beide Konzepte führten zu ähnlichen Ergebnissen hinsichtlich ihrer Schalteffizienz zwischen schwachen und starken adhäsiven Zustand.
- Die Haftkraft nach dem Zurückknicken wird höchstwahrscheinlich durch die Größe der *mushroom*-Spitzen gesteuert: Größere *mushrooms* scheinen erfolgreicher zu verhindern, dass die Fibrillen nach dem Knicken wieder mit dem Substrat in Kontakt kommen.
- Die Dicke der elastischen Zwischenschicht wurde nicht als Schlüsselparameter identifiziert.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die Optimierung der Dimensionen jeder Seite einer doppelseitigen trockenen Haftstruktur, die kritische Knickkraft und damit die bevorzugte Seite der Ablösung selektiv eingestellt werden kann. Dies kann die Möglichkeit für intelligente temporäre Fixierungen auch im Vakuum eröffnen.

5.2 Degradation der Kontaktflächen und der Haftkraft von bio-inspirierten Haftstrukturen nach 100.000 Zyklen

Für den industriellen Einsatz der bio-inspirierten Haftstrukturen sind nicht nur die grundlegenden Funktionsmechanismen entscheidend, sondern auch die Anzahl an Zyklen, die solch eine Struktur ohne Verlust der Haftkraft eingesetzt werden kann. Kroner *et al.* haben bereits den Einfluss mehrerer Zyklen auf die Haftkraft an einzelnen Polydimethylsiloxan-Strukturen getestet [106]. Sie konnten zeigen, dass die Präparation der Proben und dabei vor allem das Aushärten des Materials eine entscheidende Rolle spielt. Zusätzlich haben sie Parameter wie die Vernetzerkonzentration im Verhältnis zum Präpolymer, die Reinigung der Proben, die Messposition und die Länge der Probenaufbewahrung vor der Messung untersucht. Bei allen dort getesteten Materialzusammensetzungen und Aushärtezeiten des PDMS nahm die Kraft innerhalb der ersten 1.000 Zyklen ab, was auf den Übertrag von freien Oligomeren von der Probe auf das Substrat zurückzuführen war. Sie konnten damit zeigen, dass dauerhafte und rückstandsfreie Verwendung der PDMS-Strukturen ein kritisches Thema ist, das nicht außer Acht gelassen werden darf. Neben der Veränderung der Kontaktfläche durch den Übertrag von freien Oligomeren kann es aber auch zu Veränderungen durch Degradation der Fibrillenoberfläche kommen, welche im Folgenden näher untersucht wird. Hierzu wurde die Haftkraft nach 1, 10, 100, 1.000, 10.000 und 100.000 Zyklen gemessen und die morphologische Änderung der Kontaktflächen nach verschiedenen Zyklenzahlen untersucht.

5.2.1 Material und Methoden

Die Proben wurden mit Hilfe des in Kapitel 3.1 beschriebenen *Inking*-Verfahrens hergestellt. Dem Präpolymer wurden dabei keine weiteren Farbpigmente hinzugegeben, da keine optische Analyse der Kontaktfläche durchgeführt wurde. Die in diesem Kapitel untersuchten Proben besaßen einen Arraydurchmesser von 30 mm mit hexagonal angeordneten Fibrillen. Jede Fibrille hatte einen Durchmesser von 400 µm und eine Länge von 800 µm, was einem Aspektverhältnis von 2 entspricht. Die *mushroom*-Spitzen der Strukturen variierten im Durchmesser stark, da es wie

in Kapitel 3.1 beschrieben beim Aushärten der Spitzen zu einer Verschiebung der Spitzen zum Stempel kam.

Die Experimente dieses Kapitels wurden zeitlich am Anfang dieser Arbeit durchgeführt, weshalb eine andere Herstellungsmethode gewählt wurde als in den anderen Kapiteln. Erst die Ergebnisse dieses Kapitels führten zu der Entwicklung neuer Formen und dem Herstellungsverfahren ohne *Inking*.

5.2.1.1 Dauertests

Für die Dauertests wurde ein neues Gerät gebaut. Die Proben wurden auf eine runde Metallplatte geklebt und mit den Fibrillen nach unten in die Prüfvorrichtung eingesetzt (**Abbildung 5.5** (1)). Auf der Gegenseite wurde eine polierte Metallplatte montiert. Die Metallplatte wurde als Substrat verwendet. Für jeden Prüfzyklus wurde der Prüfkörper gegen die Metallplatte gedrückt (**Abbildung 5.5** (2)), die Metallplatte angehoben (**Abbildung 5.5** (3)), zurück zum Ausgangspunkt bewegt und durch eine lineare Scherung der Metallplatte gelöst (**Abbildung 5.5** (4)). In diesen Tests wurden keine Druck- oder Ablösekräfte gemessen. Die Prüfungsgeschwindigkeit des Gerätes betrug 60 mm/s. Ziel dieser Studie war es, die Veränderungen der Haftfestigkeit und die Veränderungen der Fibrillenmorphologie nach $N = 1, 10, 100, 1.000, 10.000$ und 100.000 Zyklen zu bestimmen.

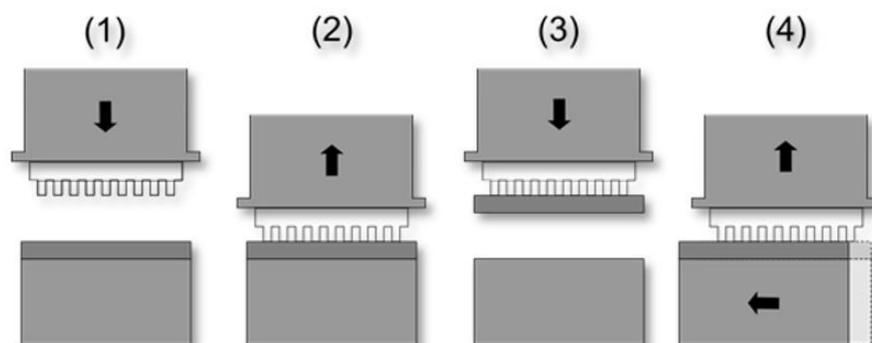


Abbildung 5.5 Schematische Abbildung des Dauertestaufbaus. (1) Die Haftstruktur ist mit den Strukturen nach unten auf einer Aluminiumplatte aufgeklebt. Die dunkel graue Fläche visualisiert ein Metallsubstrat. **(2)** Die Probe wird gegen die Metallplatte gedrückt. **(3)** Die Metallplatte wird mit Hilfe der Struktur angehoben. **(4)** Ablösen der Metallplatte durch lineare Scherung des unteren Parts des Testaufbaus.

5.2.1.2 Adhäsionsmessungen

Da bei den Dauertest nur die dauerhafte Benutzung der Proben simuliert wurde und keine direkte Möglichkeit der Kraftmessung bestand, wurden die Proben nach jeder Dauertestreihe in eine Zugprüfmaschine (Hegewald&Peschke, Deutschland) eingebaut. Bei diesen Messungen wurde, wie in den Kapiteln zuvor, eine glatte Glasplatte als Substrat verwendet. Da die Proben, bedingt durch den Herstellungsprozess, nicht alle gleich waren bzw. die Länge der Fibrillen und die Krümmung der Trägerschicht variierte, wurden die maximalen Haftkräfte bei verschiedenen kompressiven Vorkräften ($F_{pre} = 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,5$ und $3,0$ N) bestimmt. Dies wurde gemacht, da manche Proben beispielsweise bei 1 N keinen vollständigen Kontakt aller Fibrillen zeigten und dadurch die Proben schwer miteinander vergleichbar waren. Durch die verschiedenen Vorkräfte konnte gewährleistet werden, dass bei jeder Probe Messungen mit vollständigem Kontakt der Fibrillen durchgeführt wurden bzw. noch keine Knickung der Fibrillen zu erkennen war. Außerdem wurde die maximale Haftkraft bei verschiedenen Ablösegeschwindigkeiten ($v=1, 5, 8, 10, 12, 15, 20, 50$ mm/min) ermittelt. Vor jeder Adhäsionsmessung wurden die Proben und das Glassubstrat mit Klebeband (Scotch Magic Tape, 3M, Saint Paul, USA) und Isopropanol gereinigt.

5.2.1.3 Elektronenmikroskopie

Um Veränderungen in der Fibrillenmorphologie zu untersuchen, wurde nach jedem Zyklensatz im Anschluss an die Adhäsionsmessungen elektronenmikroskopische Aufnahmen der Fibrillen angefertigt. Die REM-Bilder der Proben wurden mit einem FEI Quanta FEG250 aufgenommen. Für einen besseren Vergleich der Fibrillen wurden zunächst verschiedene Bereiche der Probe markiert und ein Bild mit Hilfe der sogenannten Nav-Cam des Elektronenmikroskops aufgenommen. Dabei handelt es sich um ein einfaches Foto, welches es ermöglicht, die Probe im Elektronenmikroskop genau zu positionieren. Damit ist es möglich, nach jeder Dauertestreihe die gleiche Fibrille zu finden und diese nach jeder Testreihe erneut auf Veränderungen zu untersuchen. Um Details der morphologischen Veränderungen der Kontaktfläche nach jeder Dauertestreihe zu entdecken, wurden elf verschiedene Bereiche der Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet. Dazu wurden in jedem Be-

reich Draufsicht-Scans der Fibrillen mit einer Vergrößerung von 100 und 500 aufgenommen. Darüber hinaus wurden die Bereiche mit einem Neigungswinkel von 45° und gleichen Vergrößerungen untersucht.

5.2.2 Ergebnisse

Bei allen Proben konnte beobachtet werden, dass die Haftkraft nach 10 Zyklen geringfügig abnahm. Nach 100 Zyklen stieg die Haftkraft jedoch wieder leicht an und nahm höhere Werte an als die anfängliche Haftkraft. Diese Ab- bzw. Zunahmen der maximalen Haftkräfte innerhalb der ersten 100 Zyklen lagen jedoch unter 10 %. Nach 1.000 Zyklen nahm die Haftkraft dann kontinuierlich ab und erreichte nach 100.000 Zyklen nur noch einen Wert von ca. 50 % der Ausgangskraft (siehe **Abbildung 5.6 a**).

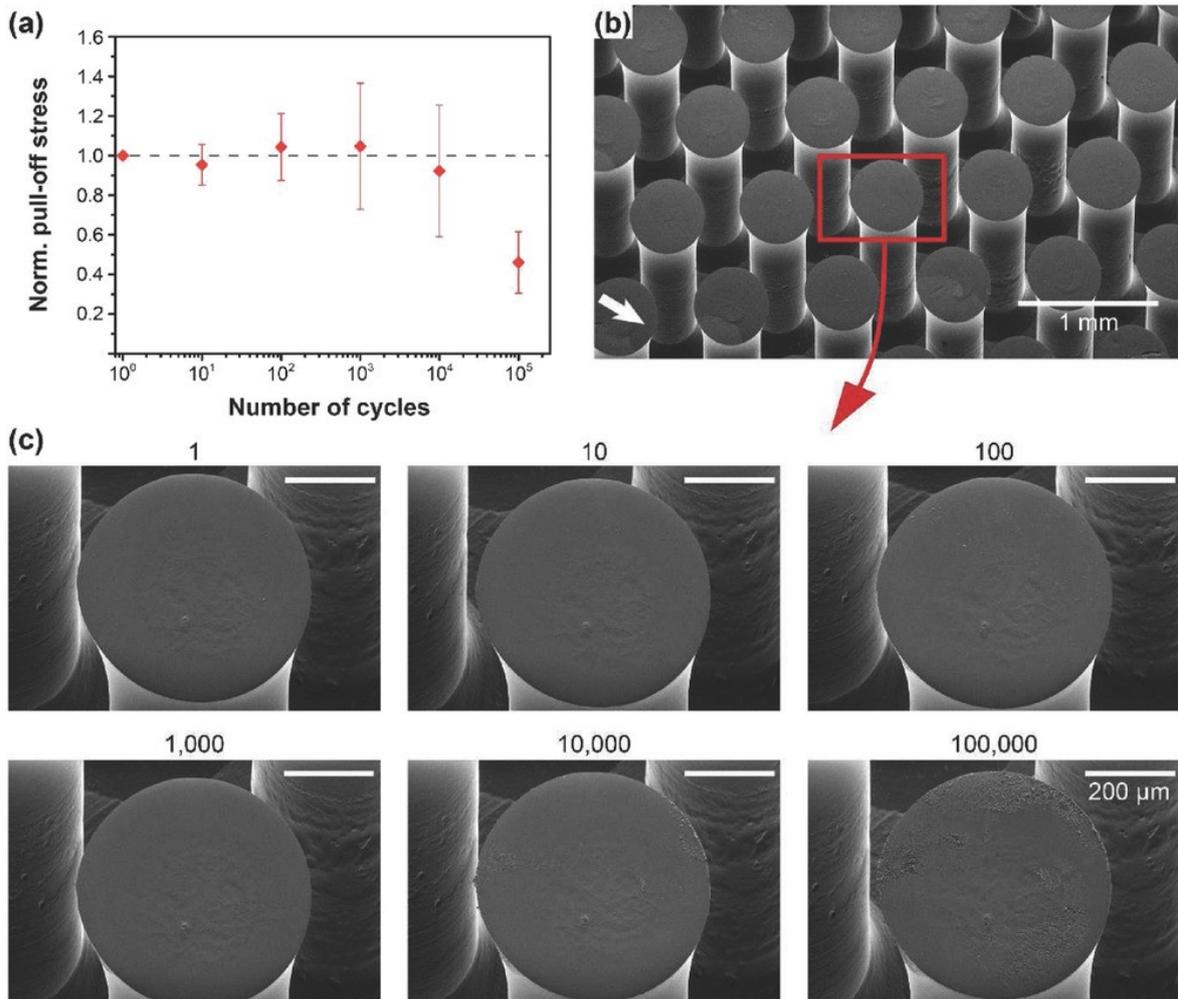


Abbildung 5.6. Änderung der Haftspannung und der Kontaktmorphologie von mikrostrukturierten Adhäsiven (diese Abbildung wurde bereits in einem Übersichtsartikel publiziert in [54]). **(a)** zeigt die die normierte Haftspannung als Funktion der Zyklenzahl. **(b)** zeigt ein REM-Bild der verwendeten Strukturen. **(c)** zeigt eine Vergrößerung der Fibrillenoberfläche nach 1, 10, 100, 1.000, 10.000 und 100.000 Zyklen.

In den REM-Aufnahmen war teilweise nach nur einem Zyklus die Struktur des Stempels durch die *mushroom*-Spitze zu erkennen. Zwischen 10 und 100 Zyklen erfolgte eine Glättung der Säulenoberfläche (siehe **Abbildung 5.7**). Hierbei zeigt sich, dass größere Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche flacher werden und die Oberfläche damit glatter zu sein scheint. Nach 1.000 Zyklen wurden die ersten Verformungen der Säulen und Verschleiß an der Oberfläche beobachtet. Ab 10.000 Zyklen entstehen Risse und Verformungsstrukturen in Form von Aufwölbungen und Abrieb. Wo sich auf der Oberfläche Risse oder Aufwölbungen bilden hängt dabei jedoch von

der Richtung der Scherbewegung ab. Nach 100.000 Zyklen nehmen die Risse und Verformungen zu. Hierbei ist immer eine räumliche Trennung zwischen Riss- und Aufwölbungsstrukturen sichtbar (siehe **Abbildung 5.8**). In den *mushroom*-Spitzen konnten auch Löcher gefunden werden, durch die der Stempel zu sehen war. Bei manchen Strukturen riss sogar die gesamte Spitze ab, sodass nur noch der Stempel übrig blieb (siehe **Abbildung 5.9**). Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich die *mushroom*-Spitzen teilweise in Scherrichtung umklappten. Dann wurden unterhalb der Spitze am Übergang zum Stempel Abrieb bzw. Risse sichtbar. Von der Seite konnte beobachtet werden, dass der Abrieb nicht gleichmäßig über die gesamte Oberfläche stattfand, sodass nach den Versuchen die Oberfläche geneigt war.

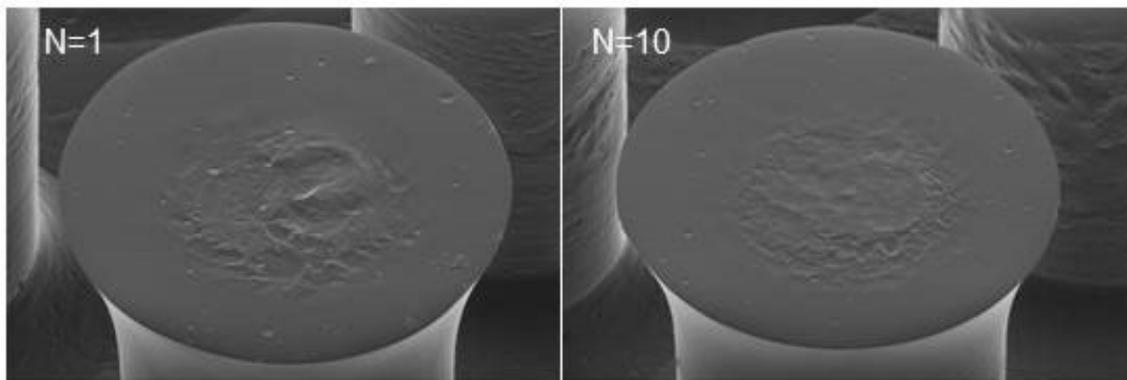


Abbildung 5.7. REM-Aufnahme einer Fibrillenoberfläche nach einem bzw. zehn Testzyklen. Die Fibrillenoberfläche zeigt bereits nach zehn Zyklen eine Veränderung der Morphologie. Größere Erhebungen scheinen dabei flacher zu werden.

Neben den morphologischen Änderungen an der Struktur selbst konnten aber auch Rückstände auf dem Metallsubstrat gefunden werden. Dabei handelte es sich neben abgerissenen Strukturen auch um Silikonöl, welches aus den Strukturen ausgetreten war. Das Silikonöl war bereits nach 10 Zyklen auf dem Substrat sichtbar.

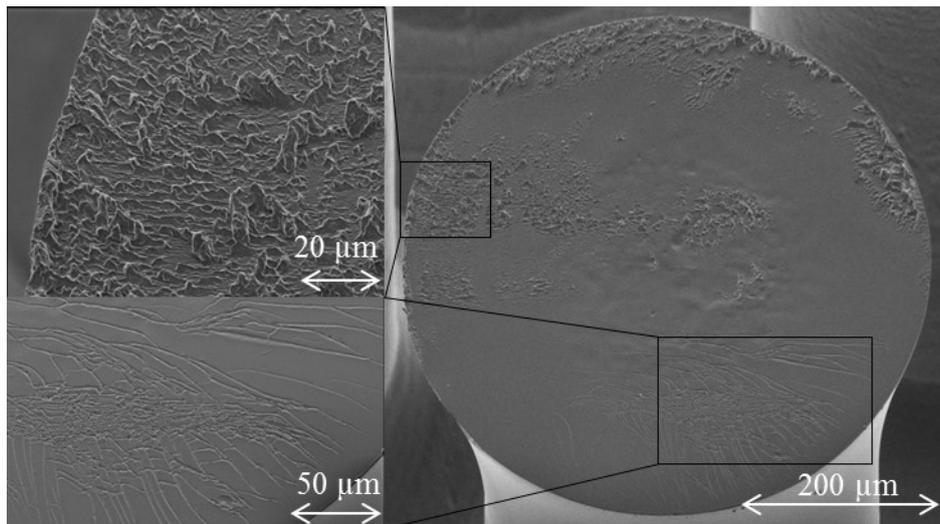


Abbildung 5.8. REM-Aufnahme einer Fibrillenoberfläche nach 100.000 Zyklen. Die Abbildungen zeigen verschiedene Vergrößerungen und unterschiedliche Positionen auf der Fibrillenspitze. Auf der einen Hälfte der Fibrille sind Aufwölbungen des Materials zu sehen auf der anderen Hälfte Risse.

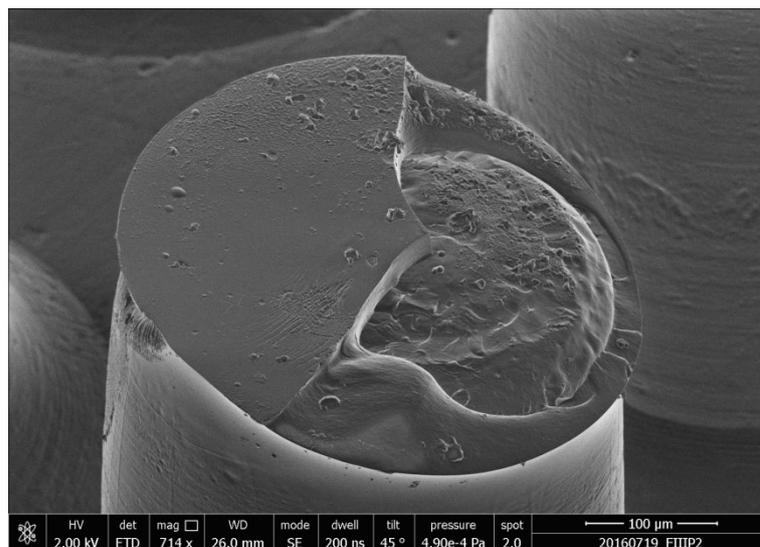


Abbildung 5.9. REM-Aufnahme nach 100.000 Zyklen. Die Fibrille zeigt die Schwachstelle der *mushroom*-Struktur. Nach großen Zyklenzahlen reißt die *mushroom*-förmige Spitze vom zylindrischen Stempel ab.

5.2.3 Diskussion

Bereits nach wenigen Zyklenzahlen ließen sich Rückstände auf dem Metallsubstrats des Dauertesters erkennen. Dabei handelt es sich um nicht ausgehärtetes Präpolymer, dass aus den Haftstrukturen herausgedrückt wurde und sich auf dem

Substrat anlagerte. Die Ergebnisse der maximalen Haftkraft bei verschiedenen Zyklenzahlen lassen sich durch die morphologischen Veränderungen der Fibrillenoberfläche erklären. Die leichten Ab- und Zunahmen der maximalen Haftkraft ($\pm 10\%$) innerhalb der ersten 100 Zyklen lassen sich durch erste leichte Veränderungen der Kontaktfläche erklären, wie z. B. dem Glätten der Oberfläche und dem Austreten des Silikonöls. Die Schwankungen in der Kraft könnten jedoch auch durch die Inhomogenität der Proben und den damit leicht anderen Einbau der Proben in den Messaufbau zurückzuführen sein. Die Probe wurden zwar markiert und möglichst identisch eingebaut, jedoch können bedingt durch die Krümmung der Trägerschicht und die Ausrichtung des Substrates zur Probe bereits geringe Unterschiede Auswirkungen auf die maximale Haftkraft haben. Die Krümmung der Trägerschicht entsteht während des Aushärtens im Ofen. Hier kommt es zu einem Schrumpfen des Polymers, das dazu führt, dass die Probe an den Rändern der Form dicker als in der Mitte ist.

Nach 10.000 Zyklen wurden abgerissene Fibrillenspitzen auf dem Substrat beobachtet. Hier zeigte sich, dass der Übergang zwischen Stempel und Spitze die größte Schwachstelle der Strukturen zu sein scheint, die im *Inking*-Verfahren hergestellt wurden. Zudem zeigen sich Risse und Aufwölbungen.

Bei den Dauertests selbst wurde keine Kraftmessung durchgeführt. Deshalb konnte nicht bestimmt werden, mit welcher kompressiven Vorkraft die Probe an das Substrat gedrückt wurde. Zudem ist dabei nicht bekannt, unter welchem Druck die Scherbewegung durchgeführt wurde. Unterschiedlich starke Druckkräfte könnten dabei zu unterschiedlichen Belastungen und Verschleißerscheinungen führen. Außerdem wurde nur die Methode der Scherung zum Ablösen der Strukturen untersucht. Die Belastbarkeit der Strukturen bei dem häufig verwendeten Knicken der Fibrillen, wie es beispielsweise in Kapitel 5.1 beschrieben wurde, wurde nicht näher untersucht. Hier werden sich wahrscheinlich andere Belastbarkeiten und andere morphologischer Veränderungen ergeben.

5.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Proben, die mit Hilfe des *Inking*-Verfahrens hergestellt wurden, für ca. 10.000 Zyklen verwendet werden können, ohne einen großen Verlust in der Haftkraft aufzuweisen. Bei größerer Zyklenzahl nahm die Adhäsion stark ab und Schwachstellen, vor allem im Bereich der *mushroom*-förmigen Fibrillenspitze, wurden sichtbar. Es wurden verschiedene Verschleißformen und Schwachstellen der Strukturen beobachtet. Abrieb führt zu Aufwölbungen, Risse in der Oberfläche werden durch die Scherung hervorgerufen. Schließlich stellt der Übergang vom Stempel zu den nachträglich angebrachten *mushroom*-förmigen Spitzen eine der größten Schwachstellen bei höheren Zyklenzahlen dar. Diese führen fabriktionsbedingt zu einer inhomogenen Geometrie und Kraftverteilung der Fibrillen innerhalb des Arrays.

Diese Messungen wurden zeitlich zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt. Durch die Ergebnisse wurden für die weitere Arbeit neue Aluminiumformen entwickelt. Zur Untersuchung des Ablöseprozesses und damit verbundener globaler, lokaler und statistischer Prozesse stellten sich die hier verwendeten Proben durch ihre inhomogene Probenstruktur als ungeeignet heraus. Für die neuen Proben wurde zum einen ein Deckel verwendet, der die Krümmung der Trägerschicht während des Aushärtens verhindert. Zum anderen wurde die Fabrikation der *mushroom*-Geometrie ohne die *Inking*-Methode hergestellt. Durch die Fabrikation in einem Schritt und der damit exakt vorgegebenen Geometrie der Fibrillen-Spitzen wird zum einen die Schwachstelle am Übergang von Stempel zur Spitze minimiert und zum anderen auch die Homogenität der Spitzengeometrie über die gesamte Probe verbessert.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte mit Hilfe der *in situ* Charakterisierung die Haftkraft mikrostrukturierter Haftstrukturen mit den vorliegenden lokalen Ablösemechanismen einzelner Fibrillen, Anzahl der Fibrillen in Kontakt und der globalen Ablösecharakteristik des gesamten Arrays korreliert werden und damit zugrundeliegende physikalische Eigenschaften genauer erklärt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe dieser Informationen herauszufinden, ob es möglich ist, das Ablöseverhalten eines gesamten Arrays durch die Kenntnis des Ablöses einer Einzelfibrille vorherzusagen bzw. zu bestimmen, ob es eine Kopplung der Fibrillen über die elastische Trägerschicht gibt. Zudem sollte gezeigt werden, inwiefern die experimentellen Untersuchungen den schon existierenden theoretischen Modellen entsprechen und welche weiteren Parameter bzw. fortführenden theoretischen Modelle zur Beschreibung des Ablöseverhaltens ganzer Arrays beitragen.

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente bei unterschiedlichen Systemen und äußeren Bedingungen lassen sich für die untersuchten Proben folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Das Ablösen der Fibrillen innerhalb des Arrays wird durch die Verteilung der Defekte an der Kontaktfläche zwischen Probe und Substrat bestimmt. Nach Ablösen der ersten Fibrillen konnte keine Ablöseselle weiterer Fibrillen beobachtet werden. Das Ablöseverhalten schien zufällig und nicht vorhersagbar zu sein, was durch die zufällige Verteilung der Defekte ausgelöst wurde. Eine elastische Kopplung über die Trägerschicht konnte demnach nicht beobachtet werden.
- Die Haftfestigkeit der einzelnen Fibrillen variierte stark innerhalb der Proben. Damit ist es nicht möglich, durch die Kenntnis der Haftfestigkeit einer Einzelfibrille auf die Haftfestigkeit des gesamten Arrays zu schließen. Um jedoch bessere Vorhersagen für einen Verbund aus Fibrillen treffen zu können, kann die Berechnung der Haftfestigkeit eines ganzen Arrays auf die Verteilung der

Haftfestigkeiten der Fibrillen gestützt werden. Diese Verteilung konnte mit Hilfe, der in dieser Arbeit vorgestellten *in situ* Experimente ermittelt werden.

- Mit Hilfe einer Weibullverteilung lässt sich die Verteilung der Haftfestigkeit innerhalb des Arrays gut beschreiben. Je größer der Weibullmodul desto geringer ist die Verteilung der Haftfestigkeit innerhalb des Arrays. Mit dieser Methode konnte für die Proben dieser Arbeit ein Weibullmodul von 3 bzw. 4 für die raue bzw. die glatte Probe ermittelt werden.
- Typischerweise waren bereits 30 % der Fibrillen abgelöst, bevor die maximale Haftkraft erreicht wurde. Um die Haftfestigkeit des Arrays zu erhöhen, sollte die Anzahl der abgelösten Fibrillen beim Erreichen der maximalen Haftkraft reduziert und damit auch die Variation in der Haftfestigkeit verringert werden. Hierfür sind defektfreiere und homogenere Proben notwendig. Diese könnte zum Beispiel durch glattere Folien beim Verschließen der Aluminiumform, andere Abformverfahren oder eine andere Form der Probenherstellung, wie z. B. 3D-Druck oder Spritzguss realisiert werden.
- Auf der Größenskala der untersuchten Strukturen, bei denen der Durchmesser der Kontaktfläche einer Fibrille ca. 710 μm betrug, sinkt die Haftkraft um bis zu 20 % bei Reduzierung des Luftdrucks von Atmosphärendruck auf 1 mbar. Dies zeigt den Einfluss des Saugnapfeffektes auf die Haftfestigkeit. Die Anzahl an sogenannten *center cracks* – also Grenzflächenrissen, die sich von der Mitte der Fibrille radial nach außen ausbreiten – allein kann den Anteil der Saugnapfkomponente jedoch nicht voraussagen. Diese Rissform kann auch bei sehr rauen Probenoberflächen entstehen, die kaum einen Einfluss der Saugnapfkomponente zeigen. Bei diesen kommt es zu einem Luftaustausch zwischen der eingeschlossenen Luft an der Grenzfläche und der Umgebungsluft, sodass sich keine Kavitäten bilden können, die einen Druckunterschied generieren, der für eine Saugnapfkomponente in der Haftkraft nötig wäre. Entscheidend dafür, dass die Haftkraft einer Fibrille eine Saugnapfkomponente beinhaltet ist also nicht allein die Form des Grenzflächenrisses, sondern die Tatsache, dass sich eine Kavität ausbildet, die eine Druckdifferenz aufrechterhält.

- Die Rissausbreitungsgeschwindigkeit variiert je nach Rissart und Zeitpunkt der Rissausbreitung innerhalb des Ablöseprozesses. Vor und während des Erreichens der maximalen Haftkraft zeigt sich ein stabiles Risswachstum der *center cracks*. Der Kontakt unterhalb des Stempels löst sich dabei als erstes ab und der Riss breitet sich radial von innen nach außen aus. Der Riss läuft dann jedoch nicht mit gleichbleibender Geschwindigkeit durch die gesamte Kontaktfläche. Erreicht der Riss den Übergang vom äußeren Rand des Stempels zum *mushroom* verlangsamt sich die Rissausbreitung bzw. stoppt. Hier zeigt sich der positive Einfluss der *mushroom*-Geometrie auf die Spannungsverteilung an der Grenzfläche. Nach Erreichen der maximalen Haftkraft des Arrays kommt es hingegen auch bei den *center cracks* zu einem instabilen Risswachstum, welches sich in einem abrupten Ablösen der Fibrillen in wenigen Zehntel Millisekunden zeigt.
- Hohe Geschwindigkeiten bei der Ablösung der Probe vom Substrat erhöhen die Haftfestigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass die Steigerung der Haftkraft mit steigender Abzugsgeschwindigkeit nicht über die kürzere Kontaktzeit und damit kürzere Zeit für Diffusionsprozesse zu erklären ist, die zu einer Reduktion des Saugnapfeffektes führen würden. Auch unter Verringerung des Luftdrucks auf 1 mbar konnte der gleiche Einfluss der Geschwindigkeit auf die Haftkraft beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die Geschwindigkeitsabhängigkeit auf viskoelastische Eigenschaften des PDMS bei den Geschwindigkeiten des Risswachstums zurückzuführen ist.
- Lange Kontaktzeiten von Probe und Substrat erhöhen die Haftfestigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass selbst unter einer Zugbelastung und bei Verlust des Kontaktes einiger Fibrillen die maximale Haftkraft mit steigender Kontaktzeit erhöht werden kann. Dies kann zum Beispiel durch eine Vergrößerung der realen Kontaktfläche verursacht werden, indem Defekte ausheilen, eingeschlossene Luft von der Grenzfläche nach außen oder ins Material diffundieren kann oder durch viskoelastische Relaxation des Materials. Außerdem könnten auch chemische Prozesse zwischen Substrat und Probe, wie zum Beispiel die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, eine Rolle spielen.

- Die Steifigkeit des Systems und die Verteilung der Haftfestigkeit der Fibrillen haben einen gegenseitigen Einfluss auf die Ablösecharakteristik. Bei einer geringen Streuung der Haftfestigkeit innerhalb des Arrays (hoher Weibullmodul) oder bei sehr weichen Systemen kommt es zu einem abrupten Ablösen der Fibrillen. Diese Instabilitäten können durch die Verwendung analytischer Modelle gut vorhergesagt werden. Sehr weiche Systeme entsprechen einem kraftgesteuerten, steife Systeme einem weggesteuerten Prozess.
- Fehlausrichtungen zwischen Probe und Substrat führen zu einer Abnahme der Haftkraft. Sehr kleine Winkel von $\theta < 0,1^\circ$ haben nur einen geringen Einfluss auf die Haftkraft, bei größeren Verkippungen nimmt der Einfluss des Winkels vor allem bei größeren Arrays stärker zu. Dies zeigt, dass bei sehr geringen Kippwinkeln die Fehlausrichtung durch die Eigenschaften der Probe bis zu einem bestimmten Maß ausgeglichen werden kann. Bei Winkeln von $\theta > 0,1^\circ$ spielen mehrere Faktoren eine Rolle. Durch die Verkippung kommt es zu einer unterschiedlichen Kraftverteilung der Fibrillen innerhalb des Arrays und damit zu unterschiedlichen Spannungsverteilungen an der Grenzfläche. Es gibt aber selbst innerhalb der einzelnen Fibrillen einen Einfluss auf die Grenzflächenspannungsverteilung. Bei größeren Kippwinkeln und größeren Arraygrößen kann es sogar zu einem Knicken mancher Fibrillen und damit zu einem teilweisen Verlust des Kontaktes kommen, bevor die letzten Fibrillen in Kontakt mit dem Substrat sind. Bei Fibrillen mit einem geringeren Aspektverhältnis könnte dieses Verhalten möglicherweise verhindert werden.
- Der Einfluss von Fehlausrichtungen ist mit zunehmender Größe des Arrays stärker ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass es in Bezug auf die Ausrichtung der Struktur sinnvoll ist, große Arrays in viele kleine unabhängige Arrays zu unterteilen. Ein eindeutiges Abschälen der Probe, also das Ablösen der Fibrillen Reihe für Reihe in Richtung des Kippwinkels, lässt sich auch bei hohen Kippwinkeln nicht eindeutig beobachten. Durch die vorhandenen Defekte, die auch im ausgerichteten Zustand die Ablösereihenfolge der Fibrillen kontrollieren, wird die Ablösereihenfolge, welche theoretisch allein durch den Kippwinkel hervorgerufen würde, nicht beobachtet.

- Der Einfluss der Fehlausrichtungen lässt sich mit ersten theoretischen Modellen näherungsweise beschreiben. Abweichungen zu den Modellen ergeben sich vor allem dadurch, dass die Verteilung in der Haftfestigkeit und die genaue Geometrie der Fibrillen nicht berücksichtigt wird. Die Geometrie der Fibrillen scheint einen positiven Einfluss bei geringen Kippwinkeln zu haben.
- Schaltbare doppelseitige Haftstrukturen stellen eine vielversprechende Möglichkeit dar, Objekte selektiv, reversibel und rückstandsfrei zu fixieren. Es eignen sich sowohl verschiedene Durchmesser als auch verschiedene Längen der Fibrillen, auf den gegenüberliegenden Seiten der Struktur, um die Adhäsion mit Hilfe gezielter Überbelastung bzw. Knickung einseitig zu reduzieren und damit die Haftstruktur an nur einer Seite kontrolliert abzulösen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich viele Fibrillen abgelöst haben, bevor das Maximum der Haftkraft erreicht ist, zudem zeigt sich eine breite Verteilung der Haftfestigkeit. Durch Anpassung der Strukturen (Steifigkeitsgradient der Fibrillen innerhalb des Arrays von innenliegenden zu außenliegenden Strukturen) oder gezielte Modifikation der Trägerschicht, wie sie beispielsweise von Bacca *et al.* vorgeschlagen wurden, könnten zu einem gleichzeitigen Ablösen der Strukturen und einer Erhöhung der Adhäsion beitragen. Für den Aspekt der Anwendung besteht die offene Frage, wie sich die Ablösecharakteristik bei kraftkontrollierten Messungen im Vergleich zu den wegkontrollierten Messungen verändert. Dies könnte zum Beispiel durch ein sehr weiches System oder das Verfahren der Probe in Abhängigkeit der Kraft anstelle des Verfahrenweges realisiert werden. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ist zu erwarten, dass sich die Probe in diesem Fall abrupt ablösen würde. Neben der Optimierung der Proben bleiben jedoch auch offene Fragen in den zugrundeliegenden Mechanismen der Geschwindigkeits- und Haltezeitabhängigkeit. Hierzu wären weitere Messungen bei unterschiedlichen Haltezeiten im komprimierten, kraftfreien und Zugbereich der Probe denkbar, auf verschiedenen Oberflächen und mit verschiedenen Materialien. Der Kraftanstieg mit steigender Kontaktzeit könnte beispielsweise auf Relaxation, Viskoelastizität, Interlocking, Diffusion von Lufteinschlüssen an der Grenzfläche oder dem Formen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Substrat und Probe begründet sein. Durch Modifikation einer der Oberflä-

chen – zum Beispiel mit Hilfe von Beschichtungen wie Chrom – könnte die Permeabilität des PDMS an der Grenzfläche verringert und der Einfluss dieser genauer untersucht werden. Durch gezielte Veränderung der Materialeigenschaften wie beispielsweise der Viskoelastizität, des Elastizitätsmoduls oder der reaktiven Gruppen an der Oberfläche könnten zudem weitere Erkenntnisse über die Ursache der Kontaktzeitabhängigkeit gewonnen werden. Dabei könnte auch die Auswertung der Kontaktfläche bzw. der Rissarten mit steigender Haltezeit wichtige Hinweise liefern. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Methoden könnte beobachtet werden, ob sich Defekte in der Kontaktfläche mit der Zeit ausheilen. Kann die eingeschlossene Luft an der Grenzfläche entweichen, bzw. heilen Defekte mit der Zeit aus würde dies die Kontaktfläche erhöhen. Zudem würden Spannungen an der Grenzfläche minimiert, was zu einer Steigerung der Haftkraft beitragen würde. Auch die Abhängigkeit der Haftkraft von der Ablösegeschwindigkeit konnte nicht genau erklärt werden. Erste Erklärungsversuche, dass die Abhängigkeit durch die kürzere Kontaktzeit bei schnelleren Geschwindigkeiten und der damit verbundenen kürzeren Zeit für Diffusion durch das Material zu einer geringen Saugkraft führt, konnten widerlegt werden, da dieser Effekt auch bei niedrigeren Drücken auftrat. Jedoch könnten viskoelastische Effekte im Bereich der Rissausbreitungsgeschwindigkeit eine Rolle spielen. Zudem können andere Parameter wie die Luftfeuchtigkeit, chemische Prozesse im Material oder an der Grenzfläche die Adhäsion beeinflussen, die in dieser Arbeit nicht genauer untersucht wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Arbeit einen Anreiz bieten kann bestehende Arraygeometrien zu überdenken, die experimentellen Gegebenheiten näher zu betrachten, den Weibullmodul als Kenngröße der Probenqualität beim industriellen Einsatz anzuwenden und mit diesem und den vorgestellten theoretischen Modellen das Versagen der Strukturen vorherzusagen. Außerdem bleiben offene Fragen im Haft- bzw. Ablöseverhalten mikrostrukturierter Adhäsive, die mit Hilfe der *in situ* Beobachtung in nächster Zeit geklärt werden könnten.

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Huber *et al.*, “Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 45, pp. 16293–16296, 2005.
- [2] R. H. C. Bonser and J. F. V Vincent, “Technology trajectories, innovation, and the growth of biomimetics,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 221, no. 10, pp. 1177–1180, 2007.
- [3] L. Heepe, S. Höft, J. Michels, and S. N. Gorb, “Material gradients in fibrillar insect attachment systems: The role of joint-like elements,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 34, pp. 7026–7033, 2018.
- [4] S. N. Gorb, “Biological Fibrillar Adhesives: Functional Principles and Biomimetic Applications,” in *Handbook of Adhesion Technology*, 2011, pp. 1409–1436.
- [5] W. Federle, “Why are so many adhesive pads hairy?,” *J. Exp. Biol.*, vol. 209, no. 14, pp. 2611–2621, 2006.
- [6] K. Autumn, “Effective elastic modulus of isolated gecko setal arrays,” *J. Exp. Biol.*, vol. 209, no. 18, pp. 3558–3568, 2006.
- [7] D. Labonte *et al.*, “Extreme positive allometry of animal adhesive pads and the size limits of adhesion-based climbing,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 5, pp. 1297–1302, 2016.
- [8] B. Melzer, T. Steinbrecher, R. Seidel, O. Kraft, R. Schwaiger, and T. Speck, “The attachment strategy of English ivy: A complex mechanism acting on several hierarchical levels,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 7, no. 50, pp. 1383–1389, 2010.
- [9] U. Hiller, “Untersuchungen zum Feinbau und zur Funktion der Haftborsten von Reptilien,” *Zeitschrift für Morphol. der Tiere*, vol. 62, no. 4, pp. 307–362, 1968.
- [10] A. P. RUSSELL, “A contribution to the functional analysis of the foot of the Tokay, Gekko gecko (Reptilia: Gekkonidae),” *J. Zool.*, vol. 176, no. 4, pp. 437–476, 1975.
- [11] H. Hermann Schleich and W. Kästle, “Ultrastrukturen an Gecko-Zehen (Reptilia: Sauria: Gekkonidae),” *Amphib. Reptil.*, vol. 7, no. 2, pp. 141–166, 1986.
- [12] K. Autumn *et al.*, “Adhesive force of a single gecko foot-hair,” *Nature*, vol. 405, no. 6787, pp. 681–685, 2000.

- [13] K. Autumn, "Properties, Principles, and Parameters of the Gecko Adhesive System," in *Biological Adhesives*, 2006, pp. 225–256.
- [14] K. Autumn *et al.*, "Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, no. 19, pp. 12252–12256, 2002.
- [15] E. Arzt, S. Gorb, and R. Spolenak, "From micro to nano contacts in biological attachment devices.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 100, no. 19, pp. 10603–10606, Sep. 2003.
- [16] M. Kamperman, E. Kroner, A. Del Campo, R. M. McMeeking, and E. Arzt, "Functional adhesive surfaces with 'Gecko' effect: The concept of contact splitting," *Advanced Engineering Materials*, vol. 12, no. 5, pp. 335–348, 2010.
- [17] A. Majumder, A. Sharma, and A. Ghatak, "Bio-inspired adhesion and adhesives: Controlling adhesion by micro-nano structuring of soft surfaces," in *Microfluidics and Microfabrication*, 2010, pp. 283–307.
- [18] N. Colombo, R. Nucera, and D. Derossi, "Valutazione clinica di un nuovo nutraceutico multicomponente nella periartrite scapolo-omerale," *Trends Med.*, vol. 8, no. 4, pp. 217–224, 2008.
- [19] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, "Surface Energy and the Contact of Elastic Solids," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 324, no. 1558, pp. 301–313, 1971.
- [20] H. Gao, X. Wang, H. Yao, S. N. Gorb, and E. Arzt, "Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos," *Mech. Mater.*, 2005.
- [21] A. Jagota and C. Y. Hui, "Adhesion, friction, and compliance of bio-mimetic and bio-inspired structured interfaces," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 72, no. 12, pp. 253–292, 2011.
- [22] N. J. Glassmaker, A. Jagota, C.-Y. Hui, W. L. Noderer, and M. K. Chaudhury, "Biologically inspired crack trapping for enhanced adhesion," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2007.
- [23] M. P. Murphy, B. Aksak, and M. Sitti, "Adhesion and anisotropic friction enhancements of angled heterogeneous micro-fiber arrays with spherical and spatula tips," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 12–13, pp. 1281–1296, 2007.
- [24] M. K. Kwak *et al.*, "Towards the next level of bioinspired dry adhesives: New designs and applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 19, pp. 3606–3616, 2011.
- [25] C. Greiner, A. Del Campo, and E. Arzt, "Adhesion of bioinspired micropatterned surfaces: Effects of pillar radius, aspect ratio, and preload," *Langmuir*, vol. 23, no. 7, pp. 3495–3502, 2007.

- [26] A. Del Campo, C. Greiner, and E. Arzt, "Contact shape controls adhesion of bioinspired fibrillar surfaces," *Langmuir*, vol. 23, pp. 10235–10243, 2007.
- [27] A. Del Campo and E. Arzt, "Design parameters and current fabrication approaches for developing bioinspired dry adhesives," *Macromolecular Bioscience*, vol. 7, no. 2, pp. 118–127, 2007.
- [28] C. T. Bauer, E. Kroner, N. A. Fleck, and E. Arzt, "Hierarchical macroscopic fibrillar adhesives: In situ study of buckling and adhesion mechanisms on wavy substrates," *Bioinspiration and Biomimetics*, vol. 10, no. 6, 2015.
- [29] A. V. Spuskanyuk, R. M. McMeeking, V. S. Deshpande, and E. Arzt, "The effect of shape on the adhesion of fibrillar surfaces," *Acta Biomater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1669–1676, 2008.
- [30] R. G. Balijepalli, M. R. Begley, N. A. Fleck, R. M. McMeeking, and E. Arzt, "Numerical simulation of the edge stress singularity and the adhesion strength for compliant mushroom fibrils adhered to rigid substrates," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 85–86, pp. 160–171, 2016.
- [31] Y. Mengüç and M. Sitti, "Gecko-Inspired Polymer Adhesives," in *Polymer Adhesion, Friction, and Lubrication*, 2013, pp. 351–389.
- [32] K. S. Manning and J. A. Jeavons, "Odour control and the planning arena," *Water Sci. Technol.*, vol. 41, no. 6, pp. 1–8, 2000.
- [33] L. Heepe, A. E. Kovalev, A. E. Filippov, and S. N. Gorb, "Adhesion failure at 180 000 frames per second: Direct observation of the detachment process of a mushroom-shaped adhesive," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 10, 2013.
- [34] L. Afferrante and G. Carbone, "The mechanisms of detachment of mushroom-shaped micro-pillars: From defect propagation to membrane peeling," *Macromol. React. Eng.*, vol. 7, no. 11, pp. 609–615, 2013.
- [35] S. C. L. Fischer, E. Arzt, and R. Hensel, "Composite pillars with tuneable interface for adhesion to rough substrates.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 1036–1044, 2017.
- [36] H. K. Minsky and K. T. Turner, "Achieving enhanced and tunable adhesion via composite posts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 20, p. 201604, May 2015.
- [37] R. E. Webber, K. R. Shull, A. Roos, and C. Creton, "Effects of geometric confinement on the adhesive debonding of soft elastic solids," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 68, no. 2, p. 11, 2003.
- [38] R. Long, C.-Y. Hui, S. Kim, and M. Sitti, "Modeling the soft backing layer thickness effect on adhesion of elastic microfiber arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 4, p. 044301, Feb. 2008.

- [39] M. Bacca, J. A. Booth, K. L. Turner, and R. M. McMeeking, "Load sharing in bioinspired fibrillar adhesives with backing layer interactions and interfacial misalignment," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 96, pp. 428–444, 2016.
- [40] P. K. Porwal and C. Y. Hui, "Strength statistics of adhesive contact between a fibrillar structure and a rough substrate," *J. R. Soc. Interface*, vol. 5, no. 21, pp. 441–448, 2008.
- [41] R. M. McMeeking, E. Arzt, and A. G. Evans, "Defect dependent adhesion of fibrillar surfaces," *J. Adhes.*, vol. 84, no. 7, pp. 675–681, 2008.
- [42] K. Brörmann, K. Burger, A. Jagota, and R. Bennewitz, "Discharge during detachment of micro-structured pdms sheds light on the role of electrostatics in Adhesion," *J. Adhes.*, vol. 88, no. 7, pp. 589–607, 2012.
- [43] T. Endlein *et al.*, "The use of clamping grips and friction pads by tree frogs for climbing curved surfaces," *Proc. R. Soc. B-BIOLOGICAL Sci.*, vol. 284, no. 1849, Feb. 2017.
- [44] J. Nase, O. Ramos, C. Creton, and A. Lindner, "Debonding energy of PDMS: A new analysis of a classic adhesion scenario," *Eur. Phys. J. E*, vol. 36, no. 9, 2013.
- [45] V. Barreau, R. Hensel, N. K. Guimard, A. Ghatak, R. M. McMeeking, and E. Arzt, "Fibrillar Elastomeric Micropatterns Create Tunable Adhesion Even to Rough Surfaces," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 26, pp. 4687–4694, 2016.
- [46] D. Sameoto, H. Sharif, and C. Menon, "Investigation of low-pressure adhesion performance of mushroom shaped biomimetic dry adhesives," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 23, pp. 2641–2652, 2012.
- [47] M. Henrey, J. P. Díaz Téllez, K. Wormnes, L. Pambaguian, and C. Menon, "Towards the use of mushroom-capped dry adhesives in outer space: Effects of low pressure and temperature on adhesion strength," *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 185–190, 2013.
- [48] L. Heepe, M. Varenberg, Y. Itovich, and S. N. Gorb, "Suction component in adhesion of mushroom-shaped microstructure.," *J. R. Soc. Interface*, vol. 8, no. 57, pp. 585–589, 2011.
- [49] J. Purto, M. Frensemeier, and E. Kroner, "Switchable Adhesion in Vacuum Using Bio-Inspired Dry Adhesives," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24127–24135, 2015.
- [50] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson, "Contact of Nominally Flat Surfaces," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 295, no. 1442, pp. 300–319, 1966.
- [51] L. Pastewka and M. O. Robbins, "When are rough surfaces sticky?," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2013.

- [52] M. Barquins, "Influence of the stiffness of testing machines on the adherence of elastomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 8, pp. 2647–2657, 1983.
- [53] J. Schindelin *et al.*, "Fiji: An open-source platform for biological-image analysis," *Nature Methods*, vol. 9, no. 7. pp. 676–682, 2012.
- [54] R. Hensel, K. Moh, and E. Arzt, "Engineering Micropatterned Dry Adhesives: From Contact Theory to Handling Applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 28. 2018.
- [55] H. E. Jeong, J.-K. Lee, H. N. Kim, S. H. Moon, and K. Y. Suh, "A nontransferring dry adhesive with hierarchical polymer nanohairs.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 14, pp. 5639–44, Apr. 2009.
- [56] Y. Y. Mengüç, S. Y. Yang, S. Kim, J. A. Rogers, and M. Sitti, "Gecko-Inspired Controllable Adhesive Structures Applied to Micromanipulation," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 1246–1254, Apr. 2012.
- [57] M. Zhou, Y. Tian, D. Sameoto, X. Zhang, Y. Meng, and S. Wen, "Controllable interfacial adhesion applied to transfer light and fragile objects by using gecko inspired mushroom-shaped pillar surface," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 20, pp. 10137–10144, 2013.
- [58] H. K. Minsky and K. T. Turner, "Composite Microposts with High Dry Adhesion Strength," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 21, pp. 18322–18327, May 2017.
- [59] S. Song, D.-M. Drotlef, C. Majidi, and M. Sitti, "Controllable load sharing for soft adhesive interfaces on three-dimensional surfaces," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 22, pp. E4344–E4353, 2017.
- [60] S. C. L. Fischer *et al.*, "Funnel-Shaped Microstructures for Strong Reversible Adhesion," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 20, p. 1700292, 2017.
- [61] S. N. Gorb and M. Varenberg, "Mushroom-shaped geometry of contact elements in biological adhesive systems," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 12–13, pp. 1175–1183, Jan. 2007.
- [62] S. Kim and M. Sitti, "Biologically inspired polymer microfibers with spatulate tips as repeatable fibrillar adhesives," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 26, p. 261911, Dec. 2006.
- [63] A. Del Campo, C. Greiner, I. Álvarez, and E. Arzt, "Patterned surfaces with pillars with controlled 3D tip geometry mimicking bioattachment devices," *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 1973–1977, 2007.
- [64] E. P. Chan, C. Greiner, E. Arzt, and A. J. Crosby, "Designing Model Systems for Enhanced Adhesion," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 06, pp. 496–503, 2007.

- [65] L. Heepe, a. E. Kovalev, M. Varenberg, J. Tuma, and S. N. Gorb, "First mushroom-shaped adhesive microstructure: A review," *Theor. Appl. Mech. Lett.*, vol. 2, no. 1, p. 014008, 2012.
- [66] E. Kroner and E. Arzt, "Single macropillars as model systems for tilt angle dependent adhesion measurements," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 36, pp. 32–38, 2012.
- [67] J. Eisenhaure and S. Kim, "An internally heated shape memory polymer dry adhesive," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 8, pp. 2274–2286, 2014.
- [68] R. G. Balijepalli, S. C. L. L. Fischer, R. Hensel, R. M. McMeeking, and E. Arzt, "Numerical study of adhesion enhancement by composite fibrils with soft tip layers," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 99, pp. 357–378, Dec. 2017.
- [69] J. Davies, S. Haq, T. Hawke, and J. P. Sargent, "A practical approach to the development of a synthetic Gecko tape," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 29, no. 4, pp. 380–390, 2009.
- [70] T. D. B. Jacobs, T. Junge, and L. Pastewka, "Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis," *Surf. Topogr. Metrol. Prop.*, vol. 5, no. 1, p. 013001, 2017.
- [71] B. N. J. Persson, "On the Fractal Dimension of Rough Surfaces," *Tribol. Lett.*, vol. 54, no. 1, pp. 99–106, 2014.
- [72] I. D. Johnston, D. K. McCluskey, C. K. L. Tan, and M. C. Tracey, "Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, no. 3, 2014.
- [73] V. Barreau, D. Yu, R. Hensel, and E. Arzt, "Elevated temperature adhesion of bioinspired polymeric micropatterns to glass," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 76, pp. 110–118, 2017.
- [74] Y. Y. Lin and C. Y. Hui, "Cavity growth from crack-like defects in soft materials," *Int. J. Fract.*, vol. 126, no. 3, pp. 205–221, 2004.
- [75] W. B. Dapp, A. Lücke, B. N. J. Persson, and M. H. Müser, "Self-affine elastic contacts: Percolation and leakage," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 24, 2012.
- [76] B. W. Yates and A. M. Duffy, "Statistical analysis of the metrological properties of float glass," vol. 7077, p. 70770D, 2008.
- [77] L. W. McKeen, *Polyamides Nylons*. 2013.
- [78] C. S. Davis, F. Lemoine, T. Darnige, D. Martina, C. Creton, and A. Lindner, "Debonding mechanisms of soft materials at short contact times," *Langmuir*, vol. 30, no. 35, pp. 10626–10636, 2014.

- [79] A. Kurian, S. Prasad, and A. Dhinojwala, "Unusual surface aging of poly(dimethylsiloxane) elastomers," *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2438–2443, 2010.
- [80] D. T. Eddington, J. P. Puccinelli, and D. J. Beebe, "Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 170–172, 2006.
- [81] L. Heepe, G. Carbone, E. Pierro, A. E. Kovalev, and S. N. Gorb, "Adhesion tilt-tolerance in bio-inspired mushroom-shaped adhesive microstructure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 1, 2014.
- [82] J. A. Booth, M. Bacca, R. M. McMeeking, and K. L. Foster, "Benefit of Backing-Layer Compliance in Fibrillar Adhesive Patches—Resistance to Peel Propagation in the Presence of Interfacial Misalignment," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, 2018.
- [83] C.-Y. Hui, N. J. Glassmaker, T. Tang, and A. Jagota, "Design of biomimetic fibrillar interfaces: 2. Mechanics of enhanced adhesion.," *J. R. Soc. Interface*, vol. 1, pp. 35–48, 2004.
- [84] G. Huber *et al.*, "Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, pp. 16293–16296, 2005.
- [85] M. Frensemeier *et al.*, "Temperature-induced switchable adhesion using nickel-titanium-polydimethylsiloxane hybrid surfaces," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 20, pp. 3013–3021, 2015.
- [86] J. D. Eisenhaure, T. Xie, S. Varghese, and S. Kim, "Microstructured Shape Memory Polymer Surfaces with Reversible Dry Adhesion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 16, pp. 7714–7717, Aug. 2013.
- [87] S. Reddy, E. Arzt, and A. Del Campo, "Bioinspired surfaces with switchable adhesion," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 3833–3837, 2007.
- [88] Y. Zhao *et al.*, "Bio-inspired reversible underwater adhesive," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [89] Z. Ye, G. Z. Lum, S. Song, S. Rich, and M. Sitti, "Gallium Adhesion: Phase Change of Gallium Enables Highly Reversible and Switchable Adhesion (Adv. Mater. 25/2016)," *Advanced Materials*. p. 5087, 2016.
- [90] S. Kim, M. Sitti, T. Xie, and X. Xiao, "Reversible dry micro-fibrillar adhesives with thermally controllable adhesion," *Soft Matter*, vol. 5, no. 19, p. 3689, 2009.
- [91] M. T. Northen, C. Greiner, E. Arzt, and K. L. Turner, "A Gecko-Inspired Reversible Adhesive," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 20, pp. 3905–3909, Oct. 2008.

- [92] D. M. Drotlef, P. Blümler, and A. Del Campo, "Magnetically actuated patterns for bioinspired reversible adhesion (dry and wet)," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 775–779, 2014.
- [93] E. Kizilkan, J. Strueben, A. Staubitz, and S. N. Gorb, "Bioinspired photocontrollable microstructured transport device," *Sci. Robot.*, vol. 2, no. 2, p. eaak9454, 2017.
- [94] S. Ma *et al.*, "Nanohydrogel Brushes for Switchable Underwater Adhesion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 15, pp. 8452–8463, 2017.
- [95] M. Varenberg and S. Gorb, "Close-up of mushroom-shaped fibrillar adhesive microstructure: contact element behaviour," *J. R. Soc. Interface*, vol. 5, no. 24, pp. 785–789, 2008.
- [96] D. Paretkar *et al.*, "Preload-responsive adhesion: effects of aspect ratio, tip shape and alignment," *J. R. Soc. Interface*, vol. 10, no. 83, p. 20130171, 2013.
- [97] D. Paretkar, M. Kamperman, A. S. Schneider, D. Martina, C. Creton, and E. Arzt, "Bioinspired pressure actuated adhesive system," in *Materials Science and Engineering C*, 2011, vol. 31, no. 6, pp. 1152–1159.
- [98] P. Y. Isla and E. Kroner, "A novel bioinspired switchable adhesive with three distinct adhesive states," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 16, pp. 2444–2450, 2015.
- [99] S. Stark, M. R. Begley, and R. M. McMeeking, "The Buckling and Post-Buckling of Fibrils Adhering to a Rigid Surface," *J. Appl. Mech.*, vol. 80, no. July, pp. 1–11, 2012.
- [100] N. J. Glassmaker, T. Himeno, C.-Y. Hui, and J. Kim, "Design of biomimetic fibrillar interfaces: 1. Making contact," *Interface*, vol. 1, no. 1, pp. 23–33, 2004.
- [101] C. Y. Hui, A. Jagota, L. Shen, A. Rajan, N. Glassmaker, and T. Tang, "Design of bio-inspired fibrillar interfaces for contact and adhesion - Theory and experiments," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 12–13, pp. 1259–1280, 2007.
- [102] M. A. Biot, "Exact theory of buckling of a thick slab," *Appl. Sci. Res. Sect. A*, vol. 12, no. 2, pp. 183–198, 1963.
- [103] D. R. Paretkar, M. D. Bartlett, R. McMeeking, A. J. Crosby, and E. Arzt, "Buckling of an adhesive polymeric micropillar," *J. Adhes.*, vol. 89, no. 2, pp. 140–158, 2013.
- [104] D. Paretkar, A. S. Schneider, E. Kroner, and E. Arzt, "In situ observation of contact mechanisms in bioinspired adhesives at high magnification," *MRS Commun.*, vol. 1, no. 01, pp. 53–56, 2011.

- [105] R. Hensel, K. Moh, and E. Arzt, "Engineering Micropatterned Dry Adhesives: From Contact Theory to Handling Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 28, 2018.
- [106] E. Kroner, R. Maboudian, and E. Arzt, "Adhesion characteristics of pdms surfaces during repeated pull-off force measurements," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 398–404, 2010.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meiner Promotion unterstützt und diese Arbeit damit erst möglich gemacht haben.

Zu allererst möchte ich mich bei Prof. Roland Bennewitz und Prof. Eduard Arzt bedanken, dass sie die Betreuung und Berichterstattung dieser Arbeit übernehmen. Prof. Roland Bennewitz möchte ich vor allem dafür danken, dass er die Rolle des Doktorvaters übernommen hat, für die vielen spontanen Diskussionen vor allem am Ende der Arbeit und viele gute Ideen. Prof. Eduard Arzt danke ich zudem für die Möglichkeit in seiner Gruppe promovieren zu dürfen und das damit entgegengebrachte Vertrauen.

Ein besonderer Dank gilt Dr. René Hensel, der durch die vielen Diskussionen und die Betreuung den Weg dieser Arbeit mitbestimmt hat.

Sarah Fischer danke ich für ihre Unterstützung in allen Bereichen meiner Arbeit. Für die Einarbeitung in die Probenherstellung, die Einarbeitung in Matlab, die vielen fachlichen Diskussionen und vor allem dafür, dass sie immer eine offene Tür und ein offenes Ohr für mich hatte, wenn ich mal nicht weiterkam.

Special thanks to Jamie Booth. I really enjoyed working with you and learning from you. Thanks for a nice time and the help during my time in Santa Barbara. And thanks for the fruitful discussions during the last two years. Thank you for your contribution to my work and the development of the theory of Weibull statistics and the adaptation to the experimental conditions.

Für die Zusammenarbeit während ihrer Zeit am INM möchte ich mich zudem bei Luissé Hernandez, Christopher Platzer und Fabian Altmeyer bedanken. Es hat mir sehr viel Spaß gemacht mit euch Zeit im Labor zu verbringen, mit euch zu diskutieren und eure Arbeiten begleiten zu dürfen. Eure Sichtweise auf die Arbeit hat vielfach zu neuen Ideen geführt.

Ich danke zudem den Kollegen aus der Gruppe der „Funktionellen Mikrostrukturen“, die mit mir diskutiert haben und im Labor mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders danken möchte ich Martin Schmitz und Werner Schneider für die schnelle Umsetzung des „*in situ*“ Aufbaus, der Werkstatt für die Zusammenarbeit bei der Herstellung neuer Aluminiumformen und Karsten Moh für die Diskussionen und aufmunternden Worte.

Vielen Dank an meine Bürokollegen, die Kollegen des Nachbarbüros und die weiteren Freunde, mit denen ich sowohl auf der Arbeit als auch in meiner Freizeit viel Zeit verbracht habe und die mich meine Zeit im Saarland in schöner Erinnerung behalten lassen: Florian Weinberg, Patricia Blach, Tabea Trampert, Navina Dahmke, Andreas Verch, Justus Hermannsdörfer, Vera Bandmann, Julia Putov, Carmen Schmitz, Henrik Ollmann und Philipp Engel.

Außerdem danke ich sowohl meinem Vater als auch Gitti und Dieter für die moralische Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter für den Rückhalt und die Unterstützung während meiner Doktorarbeit und vor allem das gewissenhafte Korrekturlesen meiner Dissertation.

Ganz besonders möchte ich zudem Alexander Kümper danken. Vielen Dank für die vielen lustigen, schönen und unvergessenen Momente während der Zeit meiner Doktorarbeit, für die Wahl geeigneter Sportarten, wenn ich gerade körperlich mal wieder eingeschränkt war und natürlich Danke für deinen Rückhalt, die tägliche Motivation diese Arbeit fertig zu stellen, das Ertragen mancher schlechten Laune und ganz besonders für die Korrekturen dieser Arbeit.