

Verdunstungsprozesse von Mikrotropfen: Modellierung, Simulation und Datenanalyse

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Thomas Haschke

aus Wingeshausen

eingereicht dem

Fachbereich Maschinenbau

der Universität Siegen

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Wiechert

Korreferent: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2008

Gedruckt auf alterungsbeständigem, holz- und säurefreiem Papier.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit entstand an der Universität Siegen innerhalb der Forschergruppe „Physikalische und chemische Grundlagen, Komponenten und Systeme für die Lab-on-Microchip Technologie“ in einem Teilprojekt mit dem Schwerpunkt auf der Untersuchung von Verdunstungsprozessen von Mikrotropfen. In enger Kopplung an die am Mainzer Max-Planck-Institut für Polymerforschung durchgeführten Experimente wurden neue Erkenntnisse im Hinblick auf das komplexe Zusammenspiel physikalisch-chemischer Prozesse bei Tropfenverdunstungsprozessen auf der Mikro- und Nanometerskala gewonnen. Dies gelang durch die Entwicklung neuer Modellierungsansätze, den zielgerichteten Einsatz von Simulationen und der anschließenden Datenanalyse. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die durchgeführten experimentellen Arbeiten zu unterstützen, indem

- neue experimentelle Methoden validiert werden
- bestimmte Effekte und Phänomene untersucht werden, die (noch) nicht experimentell untersucht werden konnten
- aus den Simulationsergebnissen abgeleitete Vorschläge für einen verbesserten experimentellen Aufbau gegeben werden.

Im ersten Teil der Arbeit „Cantilever“ werden einerseits die durch den Verdunstungsprozess von Mikrotropfen hervorgerufenen elastischen Deformationen eines AFM-Cantilevers mit Hilfe eines neuentwickelten 3D-Simulationsmodells untersucht. Andererseits wird die experimentelle Erweiterung der sogenannten Cleveland-Methode zur Kalibrierung von AFM-Cantilevern durch automatisierte Finite Elemente Simulationen validiert. In beiden Fällen sind Ergebnisse erzielt worden, die im Bereich der angenommenen Fehlertoleranz der etablierten Methoden liegen.

Der zweite Teil der Arbeit stellt ein Werkzeug zur Profilanalyse regelmäßig strukturierter Oberflächen (Mikrokrater) vor, wie sie z. B. durch den Verdunstungsprozess von Toluol-Tropfen auf Polystyrol-Substraten entstehen (s. dritter Teil der Arbeit). Das Werkzeug beschreibt die Originalkrater durch einen gemittelten Rotationsellipsoid, der durch einen B-Spline definiert wird. Die „Form“ des B-Splines wird durch die Minimierung einer Fehlerquadratsumme mit Hilfe eines Genetischen Algorithmus „optimal“ an die Rohdaten angepasst. Aus den Parametern des B-Splines werden abschließend globale geometrische Parameter abgeleitet, die eine automatische statistische Analyse ermöglichen.

Der Verdunstungsprozess von Toluol-Tropfen auf Polystyrol-Substraten wird im dritten Teil der Arbeit beschrieben. Dazu wurde ein neuer, auf einem bereits bestehenden Modell aufbauender Modellierungsansatz zur Beschreibung des Verdunstungsprozesses von Mikrometer-großen Toluol-Tropfen auf einem Polystyrol-Substrat entwickelt. Eine Verbesserung gegenüber dem Vorgängermodell wird vor allem durch eine konsequente Formulierung des Modells in Form partieller Differentialgleichungen und der Implementierung in der adaptiven Finite Elemente Bibliothek DEAL erzielt. Auf diese Weise wurde in erster Linie die numerische Genauigkeit erhöht. Zusätzlich wird der Einfluss von einigen wichtigen Systemparametern auf das resultierende Kraterprofil mit dem bestehenden Simulator im Rahmen von Sensitivitätsanalysen untersucht.

Im vierten Teil der Arbeit werden die erzielten Ergebnisse der drei ersten, für sich abgeschlossenen Teile zueinander in Relation gesetzt, um so neue Erkenntnisse zu gewinnen. Abschließend erfolgen eine kapitelübergreifende Diskussion und ein Ausblick auf mögliche Anknüpfungspunkte für weitere wissenschaftliche Arbeiten.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2004 bis September 2007 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Wiechert am Lehrstuhl für Simulationstechnik im Fachbereich Maschinenbau der Universität Siegen angefertigt.

Ich danke meinem Betreuer Herrn, Prof. Dr. Wolfgang Wiechert, für die Möglichkeit zur Promotion, die finanzielle Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Darüber hinaus danke ich ihm für die vielen klärenden Gespräche gerade in der letzten Phase der Dissertation.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt für die Übernahme des Korreferats und die vielen aufschlussreichen Erläuterungen und Diskussionen über Cantilever, verdunstende Tropfen und Mikrokrater.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Franz-Theo Suttmeier, ohne den der neue Modellierungsansatz zur Beschreibung der Tropfenverdunstung nicht hätte realisiert werden können.

Den Herren Prof. Dr. Oliver Nelles und Prof. Dr. Xin Jiang danke ich für ihre Beiträge im Rahmen des Promotionsausschusses.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhls danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders hervorzuheben sind hier Dr. Katharina Nöh und Dipl.-Ing. Marc Kalkuhl, die während der gemeinsamen Arbeit am Institut zu sehr guten Freunden geworden sind.

Cand.-Ing. Daniel Lautenschlager und cand.-Ing. Hendrik Payer danke ich für die Unterstützung der vorliegenden Dissertation im Rahmen ihrer Hilfskrafttätigkeiten.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich meinen Kollegen innerhalb der Forschergruppe, vor allem aber der Mainzer „Fraktion“ um Dr. Elmar Bonaccorso, Dr. Karlheinz Graf und Dr. Friedhelm Schönfeld für die sehr gute, freundschaftliche Zusammenarbeit und die Nachhilfe in Sachen Polymerphysik, Messtechnik und Simulation.

Mein ganz besonderer Dank gilt schließlich meiner gesamten Familie, die mich – wo immer dies notwendig war – unterstützt hat. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meiner Frau Nadja danke ich vor allem für ihre große Unterstützung und Geduld in den letzten Monaten und meiner Tochter Sanja für die positive Ablenkung während des Zusammenschreibens.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----------|
| Liste der verwendeten Abkürzungen und Indizes | VII |
| Liste der verwendeten Symbole..... | IX |
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Gegenstand der Arbeit | 2 |
| 1.2 Zielsetzung | 3 |
| 1.3 Gliederung der Arbeit | 6 |
| Teil 1 AFM-Cantilever..... | 9 |
| 2. Grundlagen..... | 11 |
| 2.1 Technische Grundlagen | 11 |
| 2.1.1 Das Rasterkraftmikroskop (AFM)..... | 11 |
| 2.1.2 AFM-Cantilever..... | 12 |
| 2.1.3 Der invertierte Particle Interaction Apparatus (iPIA) | 14 |
| 2.2 Allgemeine Grundlagen: Mikrotropfen und Cantilever | 15 |
| 2.2.1 Mikrotropfen..... | 15 |
| 2.2.2 Cantilever | 17 |
| 2.3 Untersuchung der Tropfenverdunstung..... | 18 |
| 2.4 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern..... | 19 |
| 3. Experimente | 21 |
| 3.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung..... | 21 |
| 3.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern..... | 23 |
| 4. Modellierung | 27 |
| 4.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung..... | 27 |
| 4.1.1 Verdunstungsprozess eines Mikrotropfens auf einem Cantilever | 27 |
| 4.1.2 Modell für einen idealisierten Tropfen..... | 30 |
| 4.1.3 Modell für einen realistischen Tropfen | 32 |
| 4.1.4 Vergleich der beiden Modelle | 33 |
| 4.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern..... | 35 |
| 5. Simulation..... | 39 |
| 5.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung..... | 39 |
| 5.1.1 2D-Modell | 39 |

| | | |
|-----------------------------------|--|-----------|
| 5.1.2 | 2.5D-Modell und 3D-Modell | 41 |
| 5.1.3 | Berechnung der Cantileversteigung | 43 |
| 5.1.4 | Parametrisierte Simulationen mit Matlab | 45 |
| 5.1.5 | Ermittlung der Cantileverdicke | 46 |
| 5.2 | Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern | 47 |
| 5.2.1 | 3D-Modell zur Berechnung der Resonanzfrequenz | 47 |
| 5.2.2 | Berechnung der Federkonstanten aus der Cantileverdicke | 51 |
| 5.2.3 | Ablauf der Simulation | 52 |
| 6. | Ergebnisse | 55 |
| 6.1 | Untersuchung der Tropfenverdunstung | 55 |
| 6.1.1 | Gegenüberstellung von 2D-, 2.5D- und 3D-Modell | 55 |
| 6.1.2 | Untersuchung des gesamten Verdunstungsprozesses | 56 |
| 6.1.3 | Untersuchung der gesamten Verbiegung des Cantilevers | 58 |
| 6.2 | Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern | 62 |
| 6.2.1 | 3D-Simulationen zur Berechnung der Resonanzfrequenz | 62 |
| 6.2.2 | Ermittlung der Federkonstanten aus der Cantileverdicke | 66 |
| Teil 2 Profilanalyse | | 71 |
| 7. | Grundlagen | 73 |
| 8. | Experimente | 77 |
| 9. | Modellierung | 79 |
| 9.1 | B-Splines | 79 |
| 9.2 | Das Modell für synthetische Krater | 82 |
| 9.3 | Elliptische Krater | 83 |
| 9.4 | Globale geometrische Parameter | 84 |
| 10. | Modellbasierte Datenauswertung | 87 |
| 10.1 | Anpassung an die Rohdaten | 87 |
| 10.2 | Vorgehensweise bei der Profilanalyse | 88 |
| 10.3 | Identifizieren der einzelnen Krater innerhalb der Kratermatrix | 89 |
| 10.4 | Glätten von verrauschten Strukturen | 91 |
| 10.5 | Bestimmen des Kraterschwerpunktes | 92 |
| 10.6 | Ausschneiden definierter radialer Profile | 93 |
| 10.7 | Bestimmen der Ellipsenhauptachsen | 94 |
| 10.8 | Skalierung der Profile | 94 |

| | | |
|---------------|---|------------|
| 10.9 | Definition der Interpolationspunkte | 95 |
| 10.10 | Vergleich der Rohdaten mit dem synthetischen Krater | 96 |
| 10.11 | Iterationsschritt zur Neubestimmung der B-Spline Parameter..... | 96 |
| 10.11.1 | Genetische Algorithmen | 97 |
| 10.11.2 | Ablauf der Iterationsschritte | 98 |
| 10.12 | Datenreduktion | 99 |
| 10.12.1 | Berechnung der Kratervolumina | 99 |
| 10.12.2 | Berechnung der Steigungen | 100 |
| 11. | Ergebnisse..... | 101 |
| 11.1 | Allgemeine Auswertung der beiden Experimentreihen..... | 101 |
| 11.2 | Vergleich der beiden Experimentreihen | 101 |
| Teil 3 | Tropfenverdunstung | 105 |
| 12. | Grundlagen..... | 107 |
| 13. | Experimente | 113 |
| 13.1 | Aufsitzende Tropfen | 113 |
| 13.2 | Aufkondensierte Tropfen | 114 |
| 13.3 | Aufgeschossene Tropfen | 115 |
| 14. | Modellierung | 117 |
| 14.1 | Polymerzustände..... | 117 |
| 14.2 | Modellierungsannahmen | 119 |
| 14.3 | Erweiterung des Stupperich'schen Modells..... | 119 |
| 14.4 | Koordinatensystem und Struktur der Modellgleichungen | 121 |
| 14.5 | Lösungsmittelverdunstung | 123 |
| 14.5.1 | Gasphase..... | 123 |
| 14.5.2 | Flüssigphase..... | 125 |
| 14.6 | Substratauflösung | 127 |
| 14.7 | Pinning der 3-Phasengrenzlinie..... | 129 |
| 14.8 | Diffusion | 131 |
| 14.9 | Konvektion | 132 |
| 14.10 | Ausfallen gelöster Substratmoleküle | 134 |
| 14.11 | Ablagern ausgefallener Substratmoleküle..... | 137 |
| 15. | Simulation..... | 139 |
| 15.1 | Simulationen mit dem neuen Modellierungsansatz | 139 |

| | | |
|---------------|---|------------|
| 15.1.1 | Simulationsgebiet | 139 |
| 15.1.2 | Gitter des Rechengebietes | 140 |
| 15.1.3 | Ablauf der Simulationen | 141 |
| 15.1.4 | Initialisierung des Simulators und Setzen der Randbedingungen | 142 |
| 15.1.5 | Aktualisierung der Tropfen- und Substratgeometrie | 144 |
| 15.1.6 | Abbruchbedingung | 148 |
| 15.2 | Simulationen mit dem Stupperich'schen Modell | 149 |
| 15.2.1 | Vergleich der unterschiedlichen Platzierungsmethoden | 150 |
| 15.2.2 | Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen | 151 |
| 16. | Ergebnisse | 153 |
| 16.1 | Ergebnisse mit dem Stupperich'schen Modell | 153 |
| 16.1.1 | Vergleich der unterschiedlichen Platzierungsmethoden | 153 |
| 16.1.2 | Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen | 156 |
| 16.2 | Ergebnisse mit dem neuen Modellierungsansatz | 158 |
| 16.2.1 | Grundsätzliche Vorbemerkungen | 160 |
| 16.2.2 | Vorstellung und Diskussion der einzelnen Modelle | 163 |
| Teil 4 | Übergreifende Aspekte | 171 |
| 17. | Synthese aus den bisherigen Ergebnissen | 173 |
| 17.1 | Pseudo-Pinning | 173 |
| 17.2 | Skalierung der Kratergeometrie | 176 |
| 17.3 | Massenerhaltung und Substratquellung | 177 |
| 17.4 | Elastische Substratverformung | 178 |
| 17.4.1 | Einfluss der Materialeigenschaften | 182 |
| 17.4.2 | Anfänglicher Kontaktwinkel | 183 |
| 18. | Zusammenfassung | 185 |
| 18.1 | AFM-Cantilever – Untersuchung der Tropfenverdunstung | 185 |
| 18.2 | AFM-Cantilever – Bestimmung der Resonanzfrequenz | 185 |
| 18.3 | Profilanalyse | 186 |
| 18.4 | Tropfenverdunstung – Neuer Modellierungsansatz | 187 |
| 18.5 | Tropfenverdunstung – Stupperich'scher Modellierungsansatz | 187 |
| 18.6 | Synthese aus den bisherigen Ergebnissen | 188 |
| 19. | Abschließende Diskussion und Ausblick | 191 |
| 19.1 | Validierung neuer experimenteller Methoden | 191 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 19.2 | Vorschläge für neue experimentelle Aufbauten..... | 193 |
| 19.3 | Untersuchung neuer Effekte mittels Simulationen..... | 194 |
| 19.4 | Vergleich von Simulation und Experiment..... | 195 |
| 19.5 | Entwicklung eines neuen Modellierungsansatzes | 196 |
| 19.5.1 | Weitere Schritte..... | 197 |
| 19.5.2 | Abschließende Bewertung | 198 |
| 19.6 | Substratquellung | 199 |
| 20. | Literatur | 201 |

Liste der verwendeten Abkürzungen und Indizes

| | |
|----------------------------|---|
| <i>2D</i> | zwei-dimensional |
| <i>3D</i> | drei-dimensional |
| <i>Abk.</i> | Abkürzung |
| <i>AFM</i> | Atomic Force Microscope (s. RKM) |
| <i>BS</i> | B-Spline |
| <i>bzw.</i> | beziehungsweise |
| <i>CAD</i> | computer-aided design (computerunterstütztes Konstruieren) |
| <i>Cμ</i> | Kurzname der DFG-Forschergruppe FOR 516; Universität Siegen |
| <i>ca.</i> | circa |
| <i>CL</i> | Cantilever |
| <i>DEAL</i> | Differential Equation Analysis Library |
| <i>DFG</i> | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| <i>DNA</i> | Deoxyribonucleic acid (zu Deutsch: Desoxyribonukleinsäure) |
| <i>E-Modul</i> | Elastizitätsmodul |
| <i>et al.</i> | und andere |
| <i>Exp</i> | Experiment |
| <i>FE / FEM</i> | Finite Elemente / Methode der Finiten Elemente |
| <i>FQS</i> | Fehlerquadratsumme |
| <i>GA / GAs</i> | Genetischer Algorithmus / Genetische Algorithmen |
| <i>ggf.</i> | gegebenenfalls |
| <i>H₂O</i> | Wasser |
| <i>IL</i> | ionische Flüssigkeit |
| <i>i. d. R.</i> | in der Regel |
| <i>IMM</i> | Institut für Mikrotechnologie Mainz; Mainz |
| <i>iPIA</i> | invertierter Particle Interaction Apparatus |
| <i>max / min</i> | maximaler / minimaler Wert einer Größe |
| <i>μTAS</i> | micro-total-analysis-system |
| <i>MPIP</i> | Max-Planck-Institut für Polymerforschung; Mainz |
| <i>NL</i> | Null-Level (unverändertes Substrat) |
| <i>OMCTS</i> | octamethyl-cyclo-tetrasiloxane |
| <i>PDE</i> | Partial Differential Equation (zu Deutsch: Partielle Differentialgleichung) |
| <i>PIA</i> | Particle Interaction Apparatus (modifiziertes AFM) |
| <i>PS</i> | Polystyrol |

| | |
|---------------|---|
| <i>RD</i> | Rohdaten |
| <i>REM</i> | Rasterelektronenmikroskop |
| <i>RKM</i> | Rasterkraftmikroskop |
| <i>s.</i> | siehe |
| <i>SC</i> | synthetischer Krater |
| <i>Sim</i> | Simulation |
| <i>Simtec</i> | Kurzname des Lehrstuhls für Simulationstechnik; Universität Siegen |
| <i>T</i> | <i>Toluol</i> |
| <i>TNM</i> | Thermal Noise Method (Methode des thermischen Rauschens) |
| <i>TPL</i> | triple phase line; zu deutsch: 3-Phasengrenzlinie |
| <i>u. a.</i> | unter anderem |
| <i>VRF</i> | Virtueller Rückfluss |
| <i>vgl.</i> | vergleiche |
| <i>WiR-AG</i> | Kurzname der Arbeitsgruppe für Wissenschaftliches Rechnen; Universität Siegen |
| <i>z. B.</i> | zum Beispiel |

Indizes

| | |
|-----------------|---|
| $0,1 \dots 0,k$ | 1. bis k-te Resonanzfrequenz eines unbelasteten Cantilevers |
| <i>EII</i> | Ellipse |
| <i>i</i> | Anzahl aller Gitterelemente im Rechengebiet |
| $i,1 \dots i,k$ | 1. bis k-te Resonanzfrequenz eines belasteten Cantilevers |
| <i>T</i> | Tropfen |
| <i>x, y, z</i> | Indizes für die Raumrichtungen; z. B. für Randbedingungen |
| <i>Z</i> | Zentroid, Schwerpunkt und gleichzeitig tiefster Punkt eines (synthetischen) Kraters |
| <i>Zyl</i> | Zylinder |

Liste der verwendeten Symbole

| | |
|-----------------------|--|
| A | Fläche |
| A_0 | Schwingungsamplitude |
| AR | Aspect Ratio (Verhältnis von Kraterhöhe und Halbachsenlänge) |
| a | Kontaktradius eines Tropfens |
| α_p | geometrie- und konzentrationsabhängige Zeitkonstante, die den Ausfallprozess beschreibt |
| α_s | geometrie- und konzentrationsabhängige Zeitkonstante, die den Ablagerungsprozess beschreibt |
| c, c_{PS} | Konzentration von Polystyrol |
| $c_{max}, c_{PS,max}$ | maximale Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol |
| c_T | Konzentration von Toluol |
| $c_{T,sat}$ | Sättigungskonzentration von Toluol in Luft |
| $c_{T,Umgebung}$ | Konzentration von Toluol in der umgebenden Luft |
| c_{VRF} | Konzentration, die über den virtuellen Rückfluss dem System zugeführt wird |
| D | Dämpfungskonstante eines Cantilevers |
| $D_d(c)$ | konzentrationsabhängige Diffusionskonstante von PS in Toluol |
| $D_e(c_{T,Umgebung})$ | konzentrationsabhängige Diffusionskonstante von Toluol in Luft |
| \bar{D} | gemittelter Durchmesser der (synthetischen) Krater |
| $D_{sd}(c)$ | konzentrationsabhängiger Stoffübergangskoeffizient von PS durch Toluol |
| Δ | Differenz einer Größe |
| $\Delta\sigma$ | Änderung der Grenzflächenspannung σ |
| \bar{D} | Kurvenpunkte eines B-Splines |
| \bar{D}_i | Kontrollpunkte eines B-Splines |
| d | Dicke eines Cantilevers |
| $d(c)$ | konzentrationsabhängige Diffusion |
| dt | Zeitschrittweite; Integrationsschrittweite |
| dx, dy | Steigungskomponenten in x- bzw. y-Richtung |
| ∂_t | partielle Ableitung einer Größe nach der Zeit t |
| E | Elastizitätsmodul (E-Modul) |
| $e(c)$ | konzentrationsabhängige Verdunstung des Lösungsmittels |
| ε | Fehler (Kapitel 5, 6) |
| ε | Streifen mit Breite ε , in dem das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle stattfindet (Kapitel 14 – 16) |

| | |
|----------------------|--|
| F_x, F_y, F_z | Kraftkomponenten in x -, y - oder z -Richtung |
| f | Funktion |
| $f(c)$ | konzentrationsabhängige Funktion für den Fluss innerhalb eines Tropfens |
| f_{CL} | Formfaktor für Cantilever |
| f_0 | Resonanzfrequenz eines unbelasteten Cantilevers |
| f_i | Resonanzfrequenz eines belasteten Cantilevers |
| f_{Raoult} | Korrekturfaktor für den Raoult'schen Faktor |
| g | Gravitationskraft |
| Γ^- | Rand des Substrates |
| Γ^+ | Rand des Tropfens |
| γ | Oberflächenspannung einer Flüssigkeit |
| $\gamma_{lateral}$ | laterale Komponente der Oberflächenspannung γ |
| γ_{normal} | Normalenkomponente der Oberflächenspannung γ |
| H | Umgebungsfeuchtigkeit |
| h | Höhe des Tropfens |
| $h(r)$ | Tropfenhöhe zum Radius r |
| h_0 | maximale Tropfenhöhe in der Mitte des Tropfens |
| h_0^*, h^* | Hilfsgrößen zur Ermittlung der Höhen im Tropfen bei löslichen Substraten |
| J_e | Verdunstungsfluss normal zum Rand eines Tropfens |
| J_{sd} | Substratauflösungsfluss normal zum Rand eines Substrates |
| $J_0(\vartheta)$ | kontaktwinkelabhängiger Verdunstungsfluss in der Mitte des Tropfens |
| ϑ | Kontaktwinkel eines Tropfens mit der Substratoberfläche (Kapitel 2 – 6, 14 – 19) |
| ϑ | Drehwinkel einer Ellipse (Kapitel 9, 10) |
| φ | Phasenwinkel einer Schwingung (Kapitel 4) |
| φ | Winkel in einem kartesischen Koordinatensystem (Kapitel 9) |
| K | Federkonstante eines Cantilevers |
| \mathbf{K} | Koeffizienten-Matrix zur Berechnung der Kontrollpunkte des B-Splines |
| KT | Kratertiefe |
| κ | Linienspannung eines Tropfens an der 3-Phasengrenzlinie |
| l | Länge eines Cantilevers |
| $\lambda(\vartheta)$ | kontaktwinkelabhängiger Exponent |
| M | Masse eines Cantilevers |

| | |
|--------------------|---|
| m | Masse eines Tropfens |
| m^* | effektive Schwungmasse |
| μ | Viskosität einer Lösung oder einer Flüssigkeit |
| N_i^n | Basisfunktion eines B-Splines vom Grad n |
| n | Anzahl der Gitterelemente im Rechengebiet (Kapitel 15) |
| n | Grad einer Basisfunktion (B-Spline) (Kapitel 9) |
| ν | Poisson-Zahl (Querkontraktionszahl) |
| P | Laplace-Druck im Inneren eines Tropfens (Kapitel 4 – 6, 17 – 19) |
| P | Druck (Kapitel 14) |
| P_{TPL} | Position der 3-Phasengrenzlinie im r - z -Koordinatensystem |
| \bar{P}_i | Interpolationspunkte eines B-Splines |
| p | Anzahl der Interpolationspunkte \bar{P}_i eines B-Splines |
| p_D | Dampfdruck einer Flüssigkeit |
| $p(c)$ | konzentrationsabhängige Funktion für das Ausfallen gelöster Substratmoleküle innerhalb eines Tropfens |
| $p(r)$ | Raoult'scher Faktor |
| q | Anzahl der Kontrollpunkte \bar{D}_i eines B-Splines |
| R | Krümmungsradius eines (fallenden) Tropfens |
| r | Radius im r - z -Koordinatensystem |
| r_{max}, r_{min} | Hauptachsen einer Ellipse |
| \bar{r} | normierter Radius (B-Spline Berechnung) |
| ρ | Dichte |
| $S_{ÄWP}$ | Steigung der Tangente im Wendepunkt der äußeren Kraterflanke als Winkel zur Horizontalen |
| S_{IWP} | Steigung der Tangente im Wendepunkt der inneren Kraterflanke als Winkel zur Horizontalen |
| S_{KR} | Steigung der Tangente am Kraterrand als Winkel zur Horizontalen |
| $s(c)$ | konzentrationsabhängige Funktion für das Ablagern ausgefallener Substratmoleküle innerhalb eines Tropfens |
| $sd(c)$ | konzentrationsabhängige Funktion für die Substratauflösung |
| σ | Grenzflächenspannung eines Körpers |
| T | Knotenvektor eines B-Splines |
| t | (Simulations-) Zeit |
| t_k | Element des Knotenvektors T |
| t_0 | Zeitpunkt des Aufpralls eines Tropfens auf einem Cantilever |

| | |
|-----------------|---|
| τ | Pfadparameter eines B-Splines |
| τ_d | Zeitkonstante, die die Schwingung des Cantilever durch den Aufprall eines Tropfens beschreibt |
| τ_e | Zeitkonstante, die die Verdunstungsdauer eines Tropfens auf einem Cantilever beschreibt |
| τ_s | Zeitkonstante, die den Aufprall des Tropfens auf einem Cantilever beschreibt |
| u, o | untere bzw. obere Grenze eines Integrationsgebietes |
| V | Volumen |
| V_{KB} | Volumen des Kraterbodens |
| V_{KI} | Innenvolumen eines Kraters |
| V_{KW} | Volumen des Kraterwalls |
| V_h | Volumen eines Körpers, das durch Rotation einer Kurve um die h -Achse entsteht |
| V_s | Volumen, das durch das Ablagern entsteht |
| V_{sd} | Volumen, das durch die Substratauflösung entsteht |
| \dot{V}_e | Volumenverlust durch Verdunstung pro Zeitschritt |
| \dot{V}_{sd} | Volumengewinn durch Substratauflösung pro Zeitschritt |
| v | Geschwindigkeit eines Tropfens |
| v_r | radiale Komponente des Strömungsfeldes im Tropfen |
| v_z | vertikale Komponente des Strömungsfeldes im Tropfen |
| v_0 | Geschwindigkeit eines Tropfens unmittelbar vor dem Aufprall auf den Cantilever |
| $\bar{v}(r)$ | höhengemittelte Strömungskomponente zum Radius r |
| WH | Wallhöhe eines Kraters |
| w | Breite eines Cantilevers |
| Ω | (Rechen-) Gebiet (entspricht dem verdunstenden Tropfen) |
| ω | Kreisfrequenz einer Schwingung |
| x, y, z | kartesische Koordinaten |
| x_0, y_0, z_0 | Koordinaten des Tropfenschwerpunktes (Kapitel 4, 5) |
| x_0, y_0, z_0 | Ursprung des kartesischen Koordinatensystems (Kapitel 9) |
| x_i, y_i, z_i | kartesische Koordinaten eines i -ten Punktes |
| z | z -Koordinate (Tropfenhöhe) |

1. Einleitung

Die fortschreitende Integration immer komplexerer Funktionen in einem Produkt, verbunden mit dem ständigen Bestreben zur Miniaturisierung hat in den letzten Jahrzehnten zu gewaltigen technologischen Fortschritten geführt. Exemplarisch seien hier die Elektronik, die PC-Technologie oder aber auch der Maschinen- und Anlagenbau genannt.

Ein weiterer Bereich, in dem in den letzten Jahren durch konsequente Miniaturisierung ein stetiger technologischer Fortschritt erreicht wurde, ist die sogenannten Lab-on-Microchip Technologie. Auf den „Laboren auf dem Mikrochip“, mit Strukturgrößen im Bereich von Mikrometern, werden zunehmend chemische Prozesse integriert, die beispielsweise heute schon eine Hochdurchsatz DNA-Analyse erlauben [FEBIT BIOTECH GMBH 2007; GENETIX GMBH 2007; SERVICE 1998].

Die Miniaturisierung chemischer Reaktionsgefäße wird vor allem in der Pharmaindustrie bereits erfolgreich bei der Suche nach neuen Wirkstoffen eingesetzt. Hier werden in mikrostrukturierten Arrays mit effizienten Screening-Verfahren die Parallelsynthese und -analyse von bis zu 100.000 Substanzen pro Tag durchgeführt (High-Throughput-Screening).

Als weiterer Trend sind in diesem Zusammenhang miniaturisierte mikrofluidische Analysergeräte (micro-total-analysis-systems; kurz μ TAS) zu nennen [MANZ *et al.* 1990], in denen Quarz- oder Glassubstrate mit lithographisch hergestellten, mikrometerbreiten Kanälen verwendet werden [MCCREEDY 2000]. Auch hier geht die Entwicklung hin zu immer komplexeren integrierten Systemen mit Pumpen, Mischern, Heizelementen, verschiedenen Sensoren und Trennstrecken für bestimmte Stoffe (z. B. [VEENSTRA *et al.* 2001]).

Allerdings befindet sich die Lab-on-Microchip Technologie erst am Anfang, so dass funktionierende Lösungen wie ein Chip zur DNA-Analyse eher die Ausnahmen bilden. Auch liegen die Abmessungen der beschriebenen Systeme meist noch oberhalb von zehn Mikrometern, so dass im wortwörtlichen Sinne zwar von Mikrosystemen, aber keinesfalls schon von Nanosystemen gesprochen werden kann. Aus diesem Grund wurden die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in den letzten Jahren zunehmend gefördert und forciert, da in diesem Bereich ein immenses Innovations- und Technologiepotential zu erwarten ist.

An der Universität Siegen wurde in diesem Zusammenhang 2003 eine DFG-finanzierte Forschergruppe ins Leben gerufen, die sich mit „physikalischen und chemischen Grundlagen, Komponenten und Systemen für die Lab-on-Microchip Technologie“ (kurz C_{μ}) befasst [C_{μ} 2003]. Innerhalb von C_{μ} arbeiten Forscher verschiedener Universitäten und Fachbereiche an der Entwicklung eines Lab-on-Microchip Systems. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von [SCHÄFER *et al.* 2003a; SCHÄFER *et al.* 2003b; SCHÖLER *et al.* 2005]

genannt. Die chemischen Grundlagen für die auf dem Mikrochip ablaufenden Prozesse sind Gegenstand der „Mikro- und Nanochemie“. Hier seien exemplarisch die Arbeiten von [CHEMNITZ *et al.* 2002; CHEMNITZ *et al.* 2003; KALSANI *et al.* 2005; SCHMITTEL *et al.* 2005] genannt.

1.1 Gegenstand der Arbeit

Ein Teilprojekt der Forschergruppe befasst sich mit der Modellierung und Simulation von physikalisch-chemischen Prozessen an Phasengrenzen von fluidischen Mikrosystemen mit einem Schwerpunkt auf Verdunstungsprozessen von Mikrotropfen. In enger Zusammenarbeit der Polymerphysik-Gruppe des Mainzer Max-Planck-Instituts für Polymerforschung (kurz MPIP; [MPIP 2007]) und des Siegener Lehrstuhls für Simulationstechnik (kurz Simtec; [SIMTEC 2007]) werden im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit

1. der Verdunstungsprozess eines Mikrotropfens auf einem Rasterkraftmikroskop-Cantilever (Themengebiet „AFM-Cantilever“, Teil 1 der Arbeit)
2. die Profilanalyse mikrostrukturierter Oberflächen (Themengebiet „Profilanalyse“, Teil 2 der Arbeit)
3. die Verdunstung eines Lösungsmitteltropfens auf einer Polymeroberfläche verbunden mit der Entstehung eines Mikrokraters („Tropfenverdunstung“, Teil 3 der Arbeit)

untersucht. Flankierend zu diesen drei Aspekten wird in weiteren Arbeiten zudem der Quellungsprozess von Polymersubstraten während des Verdunstungsprozesses von Lösungsmitteln untersucht ([ADAM *et al.* 2005; ZHANG *et al.* 2006a; ZHANG *et al.* 2006b]; s. Abbildung 1.1).

Die zugrundeliegenden Experimente werden dabei allesamt am MPIP in direkter Abstimmung mit den Modellierungsarbeiten am Lehrstuhl für Simulationstechnik durchgeführt. Weitere Kooperationen innerhalb dieser Projekte sind mit dem Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (kurz IMM, [IMM 2007]; siehe Teil 1 der Arbeit) und der Arbeitsgruppe Wissenschaftliches Rechnen (kurz WiR AG, [WiR AG 2007]; s. Teil 3 der Arbeit) an der Universität Siegen etabliert worden.

Innerhalb des Teilprojektes der Forschergruppe werden die Methoden der mathematischen Modellbildung und numerischen Simulation eingesetzt, um zu einem vertieften Verständnis der in den Modellsystemen gekoppelt ablaufenden Teilprozesse zu gelangen. In enger Anbindung an das Experiment werden dabei zunächst die grundlegenden Vorgänge wie Diffusion, fest-flüssige und flüssig-gasförmige Phasenübergänge oder die Kontaktkräfte an den Phasengrenzen untersucht und modelliert. Die gekoppelte Darstellung dieser Prozesse in einem mathematischen Modell ermöglicht dann die Bestimmung der wichtigsten Einflussfaktoren auf das Gesamtsystem, die quantitative Bestim-

mung physikalisch-chemischer Parameter bis hin zur Planung und Auswertung von Experimenten.

Dies ist notwendig, da im Gegensatz zu den im Makrokosmos bekannten physikalischen Gesetzmäßigkeiten im Mikrokosmos andere Faktoren die ablaufenden Prozesse bestimmen:

- Trägheit und Schwerkraft sind oft vernachlässigbar
- Flüssigkeiten strömen in der Regel laminar
- Mit zunehmender Verringerung des Volumens dominieren Oberflächenkräfte immer mehr die ablaufenden Prozesse
- Diffusion und Wärmeleitung finden sehr effizient statt, so dass sich das thermodynamische Gleichgewicht sehr schnell einstellt
- Für in unmittelbarer Nähe zu den Grenzflächen ablaufende physikalisch-chemische Prozesse gelten oft andere Gesetzmäßigkeiten.

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit behandelt die drei bereits genannten Aspekte „AFM-Cantilever“, „Profilanalyse“ und „Tropfenverdunstung“ (siehe auch Abschnitt 1.3). Wie schon erwähnt, besteht dabei eine sehr enge Kopplung zwischen den in Mainz am MPIP durchgeführten Experimenten und den dazugehörigen Simulationen in Siegen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit auch die im Rahmen dieser Zusammenarbeit entstandenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt, ohne die ein tieferes Verständnis der durchgeführten Simulations- und Modellierungsarbeiten nicht möglich ist. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sich die im Rahmen der Arbeit erzielten Ergebnisse nur auf die Simulations- und Modellierungsarbeiten beziehen.

Abbildung 1.1 zeigt schematisch die Themenvernetzung zwischen den Experimenten in Mainz und den Arbeiten am Lehrstuhl für Simulationstechnik. Der linke, schattierte Ast der Abbildung „Quellung von Polymeren“ wird zwar, wie oben erwähnt, im Gesamtkontext der Aufgabenstellung in beiden Instituten untersucht [ADAM *et al.* 2005; ZHANG *et al.* 2006a; ZHANG *et al.* 2006b], ist aber nicht Gegenstand dieser Arbeit. Dennoch wird das Thema „Substratquellung“ immer wieder aufgegriffen und diskutiert, da die Quellung des Substrates die im dritten Teil der Arbeit (mittlerer Ast in Abbildung 1.1) behandelten Prozesse während der Tropfenverdunstung beeinflusst.

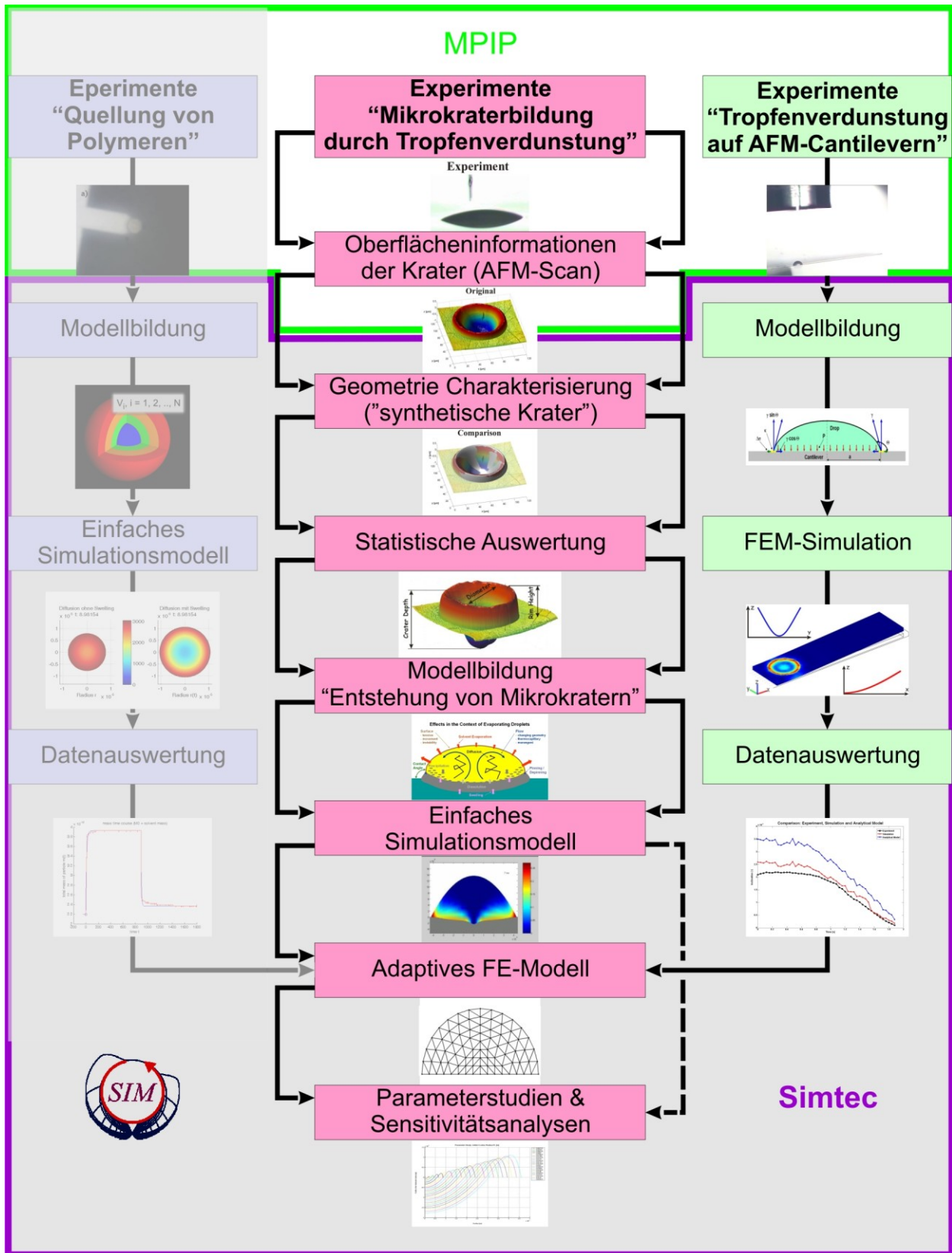


Abbildung 1.1 Übersicht über die Themenvernetzung zwischen den in Mainz am MPIP durchgeführten Experimenten und den in Siegen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulations- und Modellierungsarbeiten. Der linke, schattierte Ast der Darstellung („Quellung von Polymeren“) wird flankierend zu den hier vorgestellten Arbeiten durchgeführt und ist damit nicht Gegenstand der Arbeit.

Ausgehend von den Experimenten zur Tropfenverdunstung („Tropfenverdunstung“, „AFM-Cantilever“) werden in dieser Arbeit Simulationen eingesetzt, um

- neue experimentelle Methoden zu validieren
- den experimentellen Aufbau zu verbessern
- bestimmte Effekte und Phänomene zu studieren, die experimentell (noch) nicht untersucht werden können.

Bei der Verdunstung des Lösungsmittels Toluol auf einem Polystyrol(PS)-Substrat (mittlerer Ast in Abbildung 1.1) entsteht durch das Zusammenspiel verschiedener physikalisch-chemischer Effekte ein Mikrokrater auf dem Substrat. Um diese mikrostrukturierten Oberflächen zu analysieren und Rückschlüsse auf die zu untersuchenden Phänomene ziehen zu können, werden die erzeugten Strukturen mit Hilfe eines mathematischen Modells beschrieben. Die im Anschluss daran durchgeführte statistische Analyse erlaubt zudem die Auswertung der Experimente z. B. im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Experimente. Die Beschreibung der experimentellen Daten in Form des mathematischen Modells bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Experimente mit den Simulationen zu vergleichen und ist damit ein wichtiges Hilfsmittel zur Validierung der entwickelten Simulationsmodelle. Dieser obere Teil des mittleren Astes in Abbildung 1.1 wird unter dem Titel „Profilanalyse“ im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt.

Das Zusammenspiel vieler physikalisch-chemischer Prozesse führt während der Verdunstung des Lösungsmittels zur Entstehung von Mikrokratern auf dem Substrat. Zielsetzung im dritten Teil „Tropfenverdunstung“ ist in diesem Zusammenhang die modellmäßige Beschreibung dieses komplexen Zusammenspiels. Aufbauend auf ein bereits vorhandenes Simulationsmodell [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] wurde im Rahmen der Arbeit ein neuer Modellierungsansatz erarbeitet, der auf einem Modell in Form partieller Differentialgleichungen basiert und unter Verwendung der adaptiven Finite Elemente (FE) Bibliothek DEAL (Differential Equation Analysis Library; [SUTTMEIER 2007; SUTTMEIER und KANSCHAT 1992; SUTTMEIER und KANSCHAT 2007]) implementiert wurde. Abgerundet werden die Arbeiten in diesem Teil durch Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen, die Aussagen über den Einfluss der verschiedenen Effekte auf die Kratergeometrie erlauben oder aber auch Verbesserungsvorschläge für die Durchführung neuer Experimente ermöglichen.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Tropfenverdunstung auf AFM-Cantilevern. Der Fokus dieser relativ neuen Methode zur Untersuchung des Verdunstungsprozesses [BONACCURSO und BUTT 2005] liegt aber nicht wie bei der Tropfenverdunstung auf dem Zusammenspiel der vielen physikalisch-chemischen Prozesse, sondern auf der Untersuchung der wirkenden Oberflächenkräfte eines Tropfens. Dazu wurde im Rahmen der Arbeit ein Simulationsmodell entwickelt, dass sowohl für die Vorhersage der Cantileververbiegung als auch zur Bestimmung der Federkonstanten bzw. Resonanzfrequenzen

eines mit einem Tropfen belasteten Cantilevers verwendet werden kann. Für diese FE-Simulationen wird mit Comsol Multiphysics [COMSOL AB 2007] ein kommerziell verfügbares Werkzeug verwendet, das sich auch für andere Anwendungsfälle im Bereich der Mikromechanik bewährt hat [CHEN *et al.* 2006; CHEN *et al.* 2007].

Auf eine detailliertere Einführung in die Themengebiete bzw. Beschreibung der einzelnen Experimente und Phänomene wird aufgrund der hohen Komplexität an dieser Stelle verzichtet. Stattdessen sei hier auf die jeweiligen Grundlagenkapitel der entsprechenden Abschnitte verwiesen, in denen kontextbezogen die wichtigsten Zusammenhänge erläutert werden (vgl. auch Abbildung 1.1).

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die bereits in Abbildung 1.1 gezeigten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Themenbereichen herauszuarbeiten. Dazu werden die erzielten Ergebnisse der einzelnen Teilbereiche zueinander in Relation gesetzt, um beispielsweise weitere Aussagen über die Relevanz verschiedener Effekte oder Vorschläge für einen veränderten experimentellen Aufbau neuer Versuchsreihen machen zu können (Teil 4 der Arbeit).

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind bereits auszugsweise in diversen Journal-Publikationen, Konferenzbeiträgen und Konferenzpostern veröffentlicht worden, auf die an den entsprechenden Stellen verwiesen wird.

1.3 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in insgesamt vier Teile gegliedert. In den ersten drei Teilen werden die oben angesprochenen Themen „AFM-Cantilever“, „Profilanalyse“ und „Tropfenverdunstung“ behandelt. Der Aufbau dieser Teile ist identisch und beginnt mit einer Einführung in den jeweiligen Kontext. Anschließend werden die in Mainz durchgeführten Experimente soweit erläutert, wie sie für das Verständnis der (Simulations-) Ergebnisse notwendig sind.

Es folgen jeweils eigene Kapitel zur „Modellierung“ und „Simulation“ (bzw. „Modellbasierte Datenauswertung“ in Teil 2), in denen zunächst die Modellannahmen erläutert werden, die später in den einzelnen Simulationsmodellen umgesetzt worden sind. In den Kapiteln zur Simulation wird auch auf die durchgeführten Parameterstudien eingegangen.

Die Kapitel „Ergebnisse“ fassen jeweils die erzielten Resultate zusammen, wobei sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch die hier erarbeiteten Simulationsergebnisse vorgestellt werden.

Der vierte Teil der Arbeit („Übergeordnete Aspekte“) beginnt mit einer „Synthese der bisherigen Ergebnisse“, in der die erzielten Resultate der drei vorangegangenen Teile zueinander in Relation gesetzt und diskutiert werden. Hier werden vor allem die Ergeb-

nisse der Profilanalyse und der Cantileverexperimente im Hinblick auf die Validierung und Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Tropfenverdunstung ausgewertet.

Den Abschluss der Arbeit bilden die Kapitel „Zusammenfassung“ und „Abschließende Diskussion und Ausblick“. Die Zusammenfassung wird zunächst getrennt für alle drei Teile vorgenommen, bevor anschließend die Ergebnisse der „Synthese“ zusammengefasst und diskutiert werden. Das letzte Kapitel „Abschließende Diskussion und Ausblick“ bewertet die vorgestellten Ergebnisse hinsichtlich der Zielsetzung der Arbeit und geht auf offene Fragestellungen ein, die mögliche Anknüpfungspunkte für weitere Arbeiten sind.

Teil 1 AFM-Cantilever

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst technische sowie allgemeine Details erläutert, die für das Verständnis der weiteren Arbeit erforderlich sind. Anschließend wird näher auf die für diesen Teil der Arbeit notwendigen Grundlagen eingegangen.

Die hier zum Thema AFM-Cantilever vorgestellten Ergebnisse sind bereits auszugsweise veröffentlicht worden [BONACCURSO *et al.* 2005b; BONACCURSO *et al.* 2008; GOLOVKO *et al.* 2007; HASCHKE *et al.* 2006a; HASCHKE *et al.* 2006b; HASCHKE *et al.* 2006d; HASCHKE *et al.* 2005a; HASCHKE *et al.* 2005b; LAUTENSCHLAGER 2007; LAUTENSCHLAGER *et al.* 2005].

2.1 Technische Grundlagen

Als Cantilever werden in der Mechanik einseitig eingespannte Biegebalken bezeichnet. In der Mikroskopie finden diese Balken ihre Anwendung in Rasterkraftmikroskopen (AFM, englisch für „atomic force microscope“), wo sie als Messnadel eingesetzt werden. In den folgenden Abschnitten werden daher das Rasterkraftmikroskop (AFM), die darin eingesetzten Cantilever und der ebenfalls in den Experimenten verwendete invertierte Particle Interaction Apparatus (iPIA) vorgestellt.

2.1.1 Das Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (Abbildung 2.1) zählt zu den Rastersondenmikroskopen und wurde erst 1986 erfunden. Es dient zur mechanischen Abtastung von Oberflächen auf der Nanometerskala.

Dazu wird eine an einer Blattfeder, dem Cantilever, befestigte Spitze zeilenweise über die zu scannende Oberfläche geführt (Kontakt-Modus). Durch die Struktur der Oberfläche wird dabei der Cantilever gebogen. Die daraus resultierende Steigung wird meistens mit optischen Sensoren ausgewertet, indem ein Laserstrahl auf die probenabgewandte Seite gelenkt wird („light-lever“ Technik, vgl. Abbildung 2.1). Dessen Reflektion wird auf dem optischen Sensor, einer Fotodiode aufgefangen und in Höheninformationen umgerechnet (s. Kapitel 2.2.2). Je nach Rauigkeit der Proben beträgt die laterale Auflösung bis zu 0.1 nm, so dass im Idealfall bis zur Atomgröße aufgelöst werden kann.

Neben dem Kontakt-Modus kann das AFM auch im Nicht-Kontakt-Modus verwendet werden. Hierbei benutzt man üblicherweise Cantilever ohne Spitzen, die durch eine periodische, externe Kraft zur Schwingung in ihrer Eigenfrequenz angeregt werden. Kräfte zwischen der Cantileverspitze und der Probenoberfläche verändern nun die Schwingungsfrequenz und geben so Aufschluss über die Größe der wirkenden Kräfte.

Detailliertere Informationen zu Rasterkraftmikroskopen findet man in [BONACCURSO 2001] oder in [CRAIG *et al.* 1996].

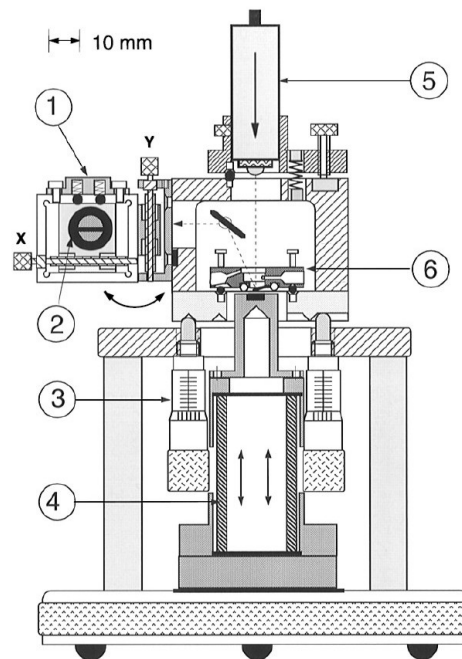


Abbildung 2.1 Modifiziertes AFM oder auch LLIFE (light-lever instrument for force evaluation) [CRAIG *et al.* 1996]: (1) x-y-Tisch zur Positionierung des optischen Sensors, (2) Fotodiode zur Messung der Cantilever Auslenkung, (3) Mikrometerschraube zur Grobpositionierung der Probe unter dem Cantilever, (4) piezoelektrisches Röhrrchen zum Abtasten der Probe, (5) Laserdiode und (6) Cantilever, befestigt in einer Flüssigkeitszelle.

2.1.2 AFM-Cantilever

Für das spezielle Einsatzgebiet in AFMs verwendet man meistens dreieckige oder rechteckige Cantilever mit oder ohne Spitze. Die dreieckigen Biegebalken sind gegenüber Torsionsbelastungen wesentlich insensitive, so dass man je nach Anwendungsfall zwischen den beiden Bauformen entscheidet. Die Cantilever sind auf einem Trägersubstrat, dem sogenannten Chip (vgl. Abbildung 6.3A), angebracht, so dass sie über das AFM z. B. zu Schwingungen angeregt werden können (s. Kapitel 2.1.1).

Cantilever mit Spitze werden für das bildgebende Verfahren der AFMs im Kontakt-Modus eingesetzt. Die Spitzen laufen größtenteils pyramidenförmig zu und bestehen an der Pyramidenspitze idealerweise aus nur wenigen Atomen bei einem Spitzenradius von 5 bis 15 nm (Abbildung 2.2B). Die Cantilever ohne Spitze verwendet man, um beliebige Partikel am freien Ende zu befestigen. Damit werden z. B. Kraftmessungen zwischen dem Partikel und einem Substrat im Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt.

Für weitere Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskope werden auch elektrisch leitende Cantilever angeboten. Die Leitfähigkeit wird durch das Aufbringen von Platin- oder Goldschichten erreicht. Mit Gold besputterte Cantilever werden ebenfalls oft aufgrund ihrer verbesserten Reflektion der Laserstrahlen verwendet. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass sich durch die Beschichtung die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers verändern. Hier sei wiederum für weitere Informationen auf [BONACCURSO 2001] und die darin genannte vertiefende Literatur verwiesen.

Die rechteckigen Cantilever, die auch in Längsrichtung am vorderen Ende spitz zulaufen können (vgl. Abbildung 2.2A), sind üblicherweise mehrere hundert μm lang, etwa $100\ \mu\text{m}$ breit und zwischen 0.8 und $3\ \mu\text{m}$ dick. Da sie durch ein Ätzverfahren aus Silizium-Wafern, seltener auch aus Siliziumnitrid, hergestellt werden, unterliegen die Abmessungen fertigungsbedingten Schwankungen [BONACCURSO 2001]. Deshalb ist es für den praktischen Einsatz unerlässlich, die Cantilever vorher entsprechend zu vermessen und ihre mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, da auch die Herstellerangaben mitunter deutlich von den gemessenen Werten abweichen. Die Bestimmung der Cantileverdicke ist dabei weitaus schwieriger als die Bestimmung der Länge und Breite. Meistens bedient man sich Messungen mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopen (REM), deren Messgenauigkeit bei einigen Nanometern liegt. Aus diesem Grund liegt der Fehler in Länge und Breite in einem akzeptablen Bereich ($< 5\%$), während in der Dicke schnell ein Fehler von über 10% erreicht wird.

Abbildung 2.2 zeigt einen Chip mit sechs Cantilevern bis hin zu einer Vergrößerung auf die Cantileverspitze (vgl. auch Abbildung 6.3A). In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich rechteckige Cantilever ohne Spitze verwendet.

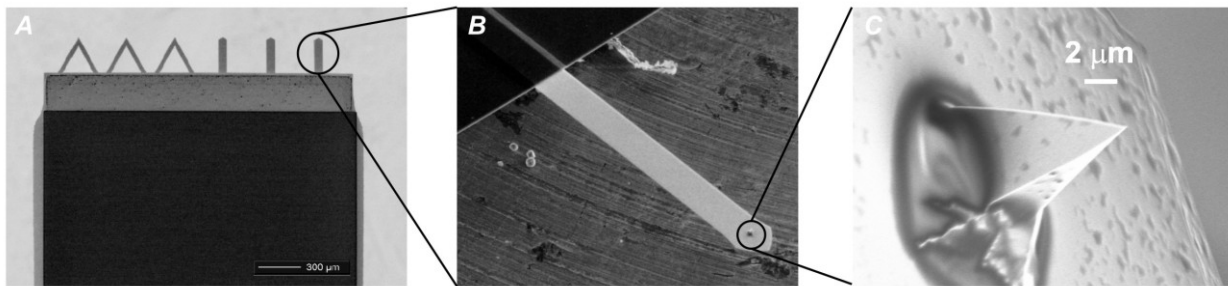


Abbildung 2.2 A) Cantilever auf einem Chip. B) Vergrößerung eines rechteckigen Cantilevers. C) Vergrößerung einer Cantileverspitze: Spitzenradius 20 bis 30 nm, Spitzenfläche ca. $10\ \text{nm}^2$ bei ca. 50 Atomen. Mit freundlicher Genehmigung des MPIP, Mainz.

In Abhängigkeit der gewählten Bauteildimensionen besitzen die Cantilever verschiedenste mechanische Eigenschaften: Die Resonanzfrequenzen können von wenigen Kilohertz (kHz) bis hin zu $300\ \text{kHz}$ variieren; die Federsteifigkeit zwischen 0.01 und $40\ \text{N m}^{-1}$. Die Federsteifigkeiten werden üblicherweise mit der sogenannte „Cleveland-Methode“ ermittelt, auf die in Kapitel 2.4 noch näher eingegangen wird.

Auch wenn diese Annahme aufgrund des Herstellungsprozesses nicht garantiert werden kann, so geht man jedoch im Allgemeinen von einer homogenen Dicke der Biegebalken und damit von einem einheitlichen Elastizitätsmodul E (E-Modul), einer konstanten Querkontraktionszahl ν (Poisson-Zahl) und einer konstanten Dichte ρ_{CL} aus. Sofern nicht anders angegeben, werden in der vorliegenden Arbeit folgende Materialeigenschaften der Cantilever angenommen:

$$E = 180\ \text{GPa} \quad \rho_{CL} = 2330\ \text{kg m}^{-3} \quad \nu = 0.26. \quad (2.1)$$

In der Literatur oder in Online-Datenbanken finden sich jedoch auch abweichende Werte, die z. B. von der Temperatur oder Kristallorientierung abhängen [IC KNOWLEDGE 2007; IOFFE INSTITUTE 2007; MEMS AND NANOTECHNOLOGY CLEARINGHOUSE 2007].

2.1.3 Der invertierte Particle Interaction Apparatus (iPIA)

Die meisten der Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden mit einem invertierten Particle Interaction Apparatus (iPIA) durchgeführt. Der Particle Interaction Apparatus (PIA) ähnelt in seiner Funktionsweise dem oben beschriebenen Rasterkraftmikroskop im Nicht-Kontakt-Modus. Zum besseren Verständnis sollen der PIA bzw. iPIA daher kurz beschrieben werden. Detailliertere Informationen findet man in [PREUSS und BUTT 1998] und wiederum in [BONACCURSO 2001].

Der Particle Interaction Apparatus wurde entwickelt, um Kräfte zwischen Partikeln messen zu können. Dazu werden die Partikel an die Unterseite des nach unten geneigten Cantilevers platziert und die Kräfte zwischen dem Partikel und z. B. einem Wassertropfen über die daraus resultierende Steigung des Cantilevers gemessen. Der Laserstrahl wird dabei auf die partikelabgewandte Oberseite des Biegebalkens gelenkt [PREUSS und BUTT 1998] (Abbildung 2.3A).

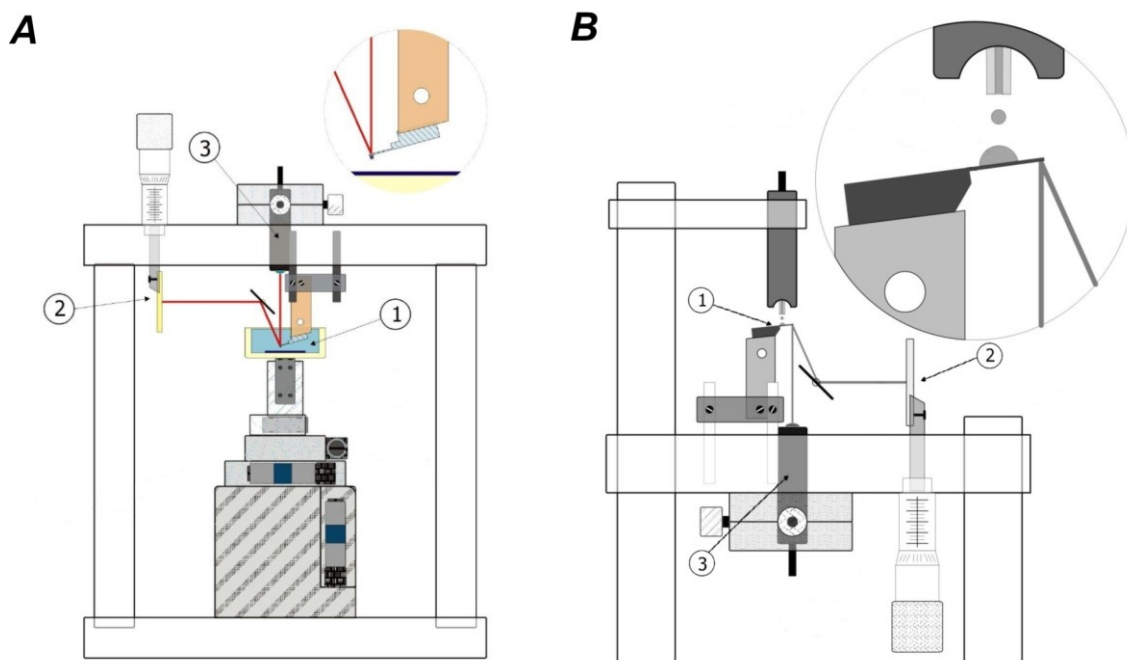


Abbildung 2.3 A) Particle Interaction Apparatus (PIA) [BONACCURSO 2001] und (B) invertierter Particle Interaction Apparatus (iPIA) [HASCHKE *et al.* 2006a]. Deutlich zu erkennen ist die invertierte Anordnung der Bauteile 1 (Cantilever mit Chip), 2 (optischer Sensor zur Detektion der Cantileverauslenkung) und 3 (Lasereinheit).

Beim invertierten PIA sind der Cantilever, der optische Sensor zur Detektion der Cantilever Auslenkung und die Lasereinheit um 180° gedreht (invertiert) angeordnet. Der Chip mit dem Cantilever zeigt nun schräg nach oben, so dass die Partikel oder Tropfen auf seiner Oberseite platziert werden, während der Laserstrahl auf die tropfenabge-

wandte Unterseite gelenkt wird (Abbildung 2.3B). Üblicherweise verwendet man hier nur rechteckige Biegebalken ohne Spitze, da der Cantilever zur Schwingung angeregt bzw. seine Auslenkung gemessen wird (s. Kapitel 2.3 und 2.4). Die zu untersuchenden Tropfen werden i. d. R. mit einem Mikrodispenser auf den Cantilever geschossen. Bei diesem Verfahren, das auch in modernen Tintenstrahldruckern angewendet wird, kontrahiert ein Piezokristall am Ende eines dünnen Röhrchens (siehe Vergrößerung in Abbildung 2.3B) und schnürt so einen Tropfen ab, der dann mit hoher Geschwindigkeit abgeschossen wird. Das System arbeitet so genau, dass eine beliebig lange Serie identischer Tropfen produziert werden kann. Mit Hilfe eines Videomikroskops werden die abgeschossenen Tropfen „fotografiert“, so dass man im Anschluss aus diesen Bildern ihre Masse berechnen kann (vgl. Abbildung 3.1).

2.2 Allgemeine Grundlagen: Mikrotropfen und Cantilever

Die im Folgenden vorgestellten Grundlagen zum Thema Mikrotropfen sind im Hinblick auf die wirkenden Kräfte und die zu beachtenden Besonderheiten auf der Mikro- und Nanometerskala für das Verständnis der gesamten Arbeit wichtig. Die Aussagen zum Thema Cantilever sind dagegen speziell für das Verständnis des ersten Teils der Arbeit erforderlich.

2.2.1 Mikrotropfen

In Kapitel 1 wurde bereits erwähnt, dass auf der Mikro- und Nanometerskala Gravitationskräfte zu vernachlässigen sind und stattdessen Oberflächenkräfte den Ablauf der Prozesse dominieren (z. B. [DEEGAN *et al.* 2000]).

Diese Annahme ist nach [ERBIL 1997] und [PICKNETT und BEXON 1977] für alle hier betrachteten Tropfen gerechtfertigt, da sie eine Masse von unter 40 mg besitzen und folglich aufgrund der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit auf einer Oberfläche die energetisch günstigste Form einer Kugelkalotte einnehmen (vgl. auch [MCHALE *et al.* 1998]). Zum gleichen Ergebnis kommen auch [BUTT *et al.* 2007], die eine Abschätzung über den Kontaktradius a und die maximale Höhe h der Tropfen vornehmen (vgl. Abbildung 2.4). Ist die Höhe viel kleiner als der Kontaktradius und liegt Letzterer unter 1 μm , nimmt der Tropfen die Form einer Kugelkalotte ein und die Gravitation kann vernachlässigt werden. Beide Bedingungen sind für die hier betrachteten Tropfen erfüllt.

Eine weitere wichtige Größe im Hinblick auf die wirkenden Kräften und den Verdunstungsprozess ist der Kontaktwinkel ϑ des Tropfens mit der Oberfläche an der 3-Phasengrenzlinie (Abbildung 2.4). Er bestimmt maßgeblich die auf die Oberfläche wirkenden Kräfte und wird gegenüber der Horizontalen gemessen. Dazu werden die während der Experimente mit einem Videomikroskop aufgenommenen Bilder ausgewertet (vgl. Kapitel 3, 8 und 13).

Benetzt ein Flüssigkeitstropfen eine feste Oberfläche, wirken die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellten Kräfte. Diese sind im Einzelnen:

- der Laplace-Druck P im Inneren des Tropfens
- die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ
- die Linienspannung κ entlang der 3-Phasengrenzlinie
- die durch die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$ an der 3-Phasengrenze hervorgerufene Kraft.

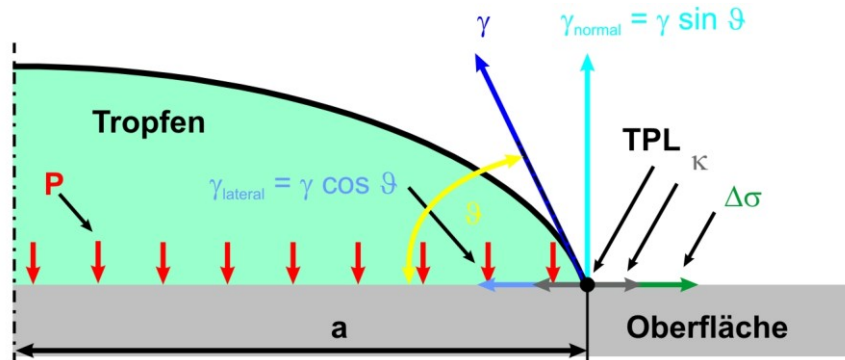


Abbildung 2.4 Die auf die Oberfläche wirkenden Kräfte eines Mikrotropfens mit Kontaktradius a und einem Kontaktwinkel ϑ an der 3-Phasengrenzlinie (TPL): Im Inneren des Tropfens wirkt der Laplace-Druck P , der durch die Normalenkomponente der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{normal} kompensiert wird. Da die Linienspannung κ vernachlässigt werden kann, stehen die Lateralkomponenten der Oberflächenspannung $\gamma_{lateral}$ und die durch die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$ hervorgerufene Kraft im Gleichgewicht.

Wie Abbildung 2.4 zeigt, kompensiert der im Inneren des kugelförmigen Tropfens wirkende Laplace-Druck [BONACCURSO und BUTT 2005]

$$P = -\frac{2\gamma \sin \vartheta}{a} \quad (2.2)$$

die Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung γ

$$\gamma_{normal} = \gamma \sin \vartheta. \quad (2.3)$$

Die durch die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$ hervorgerufene Kraft ergibt sich aus dem Übergang von einer fest-flüssigen auf eine fest-gasförmige Grenzfläche an der 3-Phasengrenzlinie (englisch: TPL, für „triple phase line“)

$$\Delta\sigma = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}. \quad (2.4)$$

γ_{SV} ist hier die Oberflächenspannung der fest-gasförmigen Phase und γ_{SL} entsprechend die Oberflächenspannung der fest-flüssigen Phase im Bereich der Kontaktfläche des Tropfens. Diese im vorliegenden Fall nach außen gerichtete Kraftkomponente wird durch die Lateralkomponente $\gamma_{lateral}$ der Oberflächenspannung γ kompensiert

$$\gamma_{lateral} = \gamma \cos \vartheta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \Delta\sigma. \quad (2.5)$$

Die Beziehung in Gleichung (2.5) wird auch als Young-Gleichung oder Young'sches Gesetz (vgl. z. B. [BONACCURSO und BUTT 2005]) bezeichnet und gilt nach [BUTT *et al.* 2007] ebenfalls aufgrund ihrer Größe für alle in der Arbeit betrachteten Tropfen.

Die hier vorgestellten Annahmen und wirkenden Kräfte sind vor allem für das Verständnis der Kapitel 4 bis 6 wichtig. Aber auch in den weiteren Teilen der Arbeit spielen die in Abbildung 2.4 gezeigten Kräfte immer wieder eine wichtige Rolle, da sie auch den Verdunstungsprozess der Mikrotropfen beeinflussen (s. Teil 3 der Arbeit).

2.2.2 Cantilever

Mit dem AFM oder dem iPIA wird die als konstant angenommene Steigung des Cantilevers bzw. genauer gesagt, die Änderung der Cantileversteigung am freien Ende, über die Zeit aufgezeichnet (vgl. Kapitel 2.1.1). Dazu wird der Laser auf das freie Ende des Cantilevers fokussiert und die Reflektion des Strahls auf einem optischen Sensor (Fotodiode) aufgefangen (s. Abbildung 2.3). Je nach Auslenkung des Cantilevers verändert der Laser seine Position auf der Fotodiode, woraus eine Spannungsänderung resultiert. Diese Spannungsänderung wird wiederum automatisch in die entsprechende Steigung umgerechnet („light lever“ Technik; s. [CRAIG *et al.* 1996]).

Die Beziehung zwischen der gemessenen Steigung dz/dx am Ende eines Cantilevers der Länge l und der zugrundeliegenden Auslenkung $z(l)$ lautet [BONACCURSO und BUTT 2005]

$$\frac{dz}{dx}(l) = \frac{3}{2l} z(l). \quad (2.6)$$

Um die entsprechende Auslenkung berechnen zu können, muss also die Länge des unbelasteten Cantilevers bekannt sein. Diese ist im Gegensatz zur Cantileverdicke sehr exakt mit Hilfe von Mikroskopen messbar (vgl. Kapitel 2.1.2).

Nachteil dieser Methode ist, dass der Laser nicht immer exakt auf das freie Ende des Cantilevers fokussiert werden kann. Einerseits ist der Laserspot je nach verwendetem Cantilever im Vergleich zu den Bauteilabmessungen sehr groß, so dass ein relativ großer Bereich angestrahlt wird. Andererseits ist es gerade bei einem ausgelenkten Cantilever schwierig, das freie Ende exakt zu „treffen“. Daher wird bei AFMs üblicherweise von einem Fehler von etwa $\pm 5\%$ ausgegangen (vgl. Aussagen in [GOLOVKO *et al.* 2007; HASCHKE *et al.* 2006a]).

Die in diesem ersten Teil der Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse beziehen sich immer auf die mit dem AFM bzw. dem iPIA aufgezeichneten, als konstant angenommenen Steigungen bzw. die daraus nach Gleichung (2.6) berechneten Auslenkungen (s. Kapitel 6.1). Im Gegensatz dazu liefern die durchgeführten Simulationen (s. Kapitel 5) als Resultat die Auslenkung des Cantilevers, die in eine entsprechende Steigung umgerechnet werden muss (s. Kapitel 5.1.3).

2.3 *Untersuchung der Tropfenverdunstung*

Der Verdunstungsprozess von mikroskopischen, auf festen Oberflächen sitzenden Tropfen ist ein alltägliches Phänomen und spielt in einer ganzen Reihe von technischen Prozessen eine große Rolle. Exemplarisch sind hier die Druck- [HEILMANN und LINDQVIST 2000], Lackier- [TULLO 2002] oder auch Elektronikindustrie zu nennen, wo Mikrotropfen beispielsweise zur Kühlung von integrierten Schaltungen (Wärmetransportproblem) verwendet werden [FABBRI *et al.* 2005]. Die Verdunstungsrate der Tropfen gibt dabei wichtige Hinweise auf die Interaktion zwischen Feststoff und Flüssigkeit, da die Oberflächen- und Trennflächeneigenschaften von Flüssigkeit, Feststoff und ggf. auch des die beiden umgebenden Gases untersucht werden können. Aus diesem Grund wird sowohl der Verdunstungsprozess reiner Flüssigkeiten als auch kolloidaler Suspensionen auf festen Substraten intensiv untersucht [BONACCURSO und BUTT 2005].

Die auf inerten Oberflächen sitzenden Tropfen (vgl. Abbildung 2.4) verdunsten in 3 verschiedenen Moden ([PICKNETT und BEXON 1977]; vgl. auch Abbildung 14.7):

1. Die 3-Phasengrenzlinie (TPL) bleibt während der Verdunstung „festgeheftet“ (gepinnt; aus dem Englischen von „to pin“), so dass die Kontaktfläche des Tropfens auf dem Substrat konstant bleibt und der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substratoberfläche kontinuierlich kleiner wird.
2. Die TPL ist in Bewegung, so dass sich die Kontaktfläche kontinuierlich bei konstantem Kontaktwinkel verkleinert (englisch: depinning).
3. Sowohl der Kontaktwinkel als auch die Kontaktfläche nehmen gleichzeitig ab.

Darüber hinaus ist auch die Mischform der beiden ersten Moden, die sogenannte „stick-slip motion“ bekannt, bei der sich Pinning und Depinning abwechseln [HU und LARSON 2002].

Bisher wurde die Tropfenverdunstung üblicherweise mit Hilfe von Videomikroskopaufnahmen [BOURGES-MONNIER und SHANAHAN 1995; ROWAN *et al.* 1995], hochpräzisen elektronischen Mikrowaagen [BIRDI *et al.* 1989] oder Quarzkristall-Mikrowaagen [PHAM *et al.* 2004] untersucht. Durch die Anwendung dieser Techniken konnte der Verdunstungsprozess makroskopischer Flüssigkeitstropfen auf inerten Substraten sehr gut erforscht und verstanden werden. Allerdings können diese Techniken nicht auf mikroskopische Tropfen angewendet werden. Der Hauptgrund hierfür ist, dass sich keine experimentell bestimmbaren Parameter für die wichtigen Grenzflächenspannungen auf der Kontaktfläche zwischen Fluid und Festkörper ermitteln lassen. Aus den bisherigen Untersuchungen ist aber bekannt, dass gerade diese Grenzflächenspannungen bei der Verdunstung mikroskopischer Tropfen eine Schlüsselrolle spielen [CORDEIRO und PAKULA 2005; PICKNETT und BEXON 1977; SOOLAMAN und YU 2005].

Daher verwendet man inzwischen AFM-Cantilever als hochsensitive Spannungssensoren zur Untersuchung verdunstender Mikrotropfen [BERGER *et al.* 1997; BUTT 1996]. [BONACCURSO und BUTT 2005] haben gezeigt, dass der Verdunstungsprozess von Wassertropfen auf Silizium-Cantilevern mit einer sehr hohen Genauigkeit, Sensitivität und zeitlichen Auflösung untersucht werden kann. Dazu entwickelten sie ein vereinfachtes, analytisches 2D-Modell zur Beschreibung der Cantileversteigungen, das jedoch im Gegensatz zu experimentell bestimmten Steigungen ca. 20 % erhöhte Werte vorhersagte.

Um die Tropfenverdunstung nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ beschreiben zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit das analytische 2D-Modell in Form eines dreidimensionalen Modells und entsprechenden FEM-Simulationen (Methode der Finiten Elemente) erweitert. Mit Hilfe der 3D-Simulationen kann der gesamte Verdunstungsprozess eines schnell verdunstenden Wassertropfens beschrieben werden. Außerdem ermöglicht die 3D-Simulation auch die Untersuchung der Verbiegung des gesamten Cantilevers in einem quasi-stationären Zustand mit Hilfe von langsam verdunstenden Tropfen. Letzteres wurde von den Experimentatoren in Mainz durch die Erweiterung des von [BONACCURSO und BUTT 2005] vorgestellten Versuchsaufbaus auch erstmals experimentell mit einem konfokalen Mikroskop untersucht (s. Kapitel 3.1).

2.4 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern

Bei der Kalibrierung von Rasterkraftmikroskopen bzw. der darin eingesetzten Cantilever spielt unter den mechanischen Eigenschaften der Cantilever die Federkonstante eine herausragende Rolle (vgl. Kapitel 4.2).

Insgesamt haben sich vier verschiedene Methoden zur Bestimmung der Federkonstanten etabliert, die auch in einer Reihe von wissenschaftlichen Publikationen dokumentiert sind [BUTT *et al.* 2005].

1. Die erste Methode basiert auf den Abmessungen und Materialeigenschaften der Cantilever, der experimentell gemessenen Resonanzfrequenz sowie der Dichte und Viskosität des den Cantilever umgebenden Mediums [SADER *et al.* 1999]. Die Standardabweichung dieser Methode liegt bei weniger als 10 % und eignet sich nur für rechteckige Cantilever, deren Abmessungen bekannt sind.
2. Die zweite, noch genauere Methode bezeichnet man als Methode des thermischen Rauschens (englisch: thermal noise method, kurz TNM). Sie ist für alle Arten von Cantilevern geeignet und beruht auf der Aufnahme eines thermischen Rauschspektrums. Der große Nachteil der TNM ist, dass zu Kalibrierungszwecken mindestens eine Kraft-Distanz-Kurve gegen eine feste Oberfläche aufgenommen werden muss, was häufig eine Beschädigung und / oder eine Verschmutzung der Cantileverspitze zur Folge hat [BUTT und JASCHKE 1995].

3. Die sogenannten direkten Techniken werden als dritte Methode bezeichnet. Hier werden bekannte Kräfte auf den Cantilever ausgeübt, zum Beispiel eine hydrodynamische Zugkraft am Cantileverende [CRAIG und NETO 2001] oder entlang des Cantilevers [MAEDA und SENDEN 2000], die Anregung mit elektrostatischen Kräften [BONACCURSO *et al.* 2006] oder der Beschuss mit Mikrotropfen bekannter Größe und definierter Geschwindigkeit [TORII *et al.* 1996; TORTONESE und KIRK 1997]. In fast allen Fällen wird dazu ein speziell entwickelter Versuchsaufbau benötigt. Wie schon für die Methode des thermischen Rauschens gilt auch hier für fast alle Methoden, dass die Cantileverspitzen häufig verschmutzt oder beschädigt werden, wenn sie mit den harten Referenzoberflächen in Kontakt kommen.
4. Die mit Abstand am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung der Federkonstanten ist jedoch die sogenannte „Cleveland-Methode“ [CLEVELAND *et al.* 1993]. Hier werden kleine, bekannte Massen am äußersten freien Ende des Cantilevers platziert und die daraus resultierende Änderung der ersten Resonanzfrequenz gemessen. Die „Methode der zusätzlichen Massen“ (englisch: added-mass method) kann für alle Arten der Biegebalken angewendet werden und profitiert darüber hinaus davon, dass es nur eine Einschränkung gibt: Die zusätzlichen Massen müssen am äußersten Ende des Cantilevers platziert werden. Gerade das erfordert jedoch einen hohen zeitlichen Aufwand [GOLOVKO *et al.* 2007]:
 - Verschiedene Partikel bekannter Masse oder Dichte müssen sorgfältig auf dem Cantilever platziert werden, ohne den Cantilever zu verschmutzen oder zu beschädigen.
 - Die Methode des thermischen Rauschens muss für alle Partikel durchgeführt werden.
 - Im Anschluss an die Aufzeichnung des Rauschspektrums müssen die Partikel wieder vollständig entfernt werden, ohne dabei den Cantilever zu beschädigen.
 - Die entfernten Partikel müssen sorgfältig auf einem Probenhalter deponiert werden, um sie später unter einem Elektronenmikroskop zu charakterisieren.

Die Cleveland-Methode würde also sehr stark davon profitieren, wenn einige Schritte vereinfacht oder beschleunigt werden könnten. Aus diesem Grund wurde der etablierte Ansatz der Cleveland-Methode modifiziert, in dem anstelle der zusätzlichen Massen mikrometergroße Wassertropfen auf den Cantilever geschossen werden. Daraus resultieren zwei Vorteile: Erstens kann man auf diese Art „kontaktlos“ arbeiten, da die Wassertropfen aus einer definierten Entfernung mit dem Mikrodispenser des iPIA (vgl. Kapitel 2.1.3) auf die Cantilever geschossen werden. Zweitens müssen die Tropfen nicht von Hand entfernt werden, da sie rückstandslos verdunsten. Neben einem deutlichen Zeitgewinn ist so aber vor allem eine Beschädigung der Cantilever ausgeschlossen.

3. Experimente

Die den in Kapitel 5 beschriebenen Simulationen zugrundeliegenden Experimente sollen in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben werden. Ausführlichere Informationen zum experimentellen Aufbau sind in [HASCHKE *et al.* 2006a] für Kapitel 3.1 bzw. [GOLOVKO *et al.* 2007] für Kapitel 3.2 zu finden.

3.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung

Die Verbiegung des Cantilevers in Längsrichtung wird bei den schnell verdunstenden Wassertropfen mit Hilfe des invertierten Particle Interaction Apparatus (iPIA; vgl. Kapitel 2.1.3) gemessen. Der Aufbau entspricht weitestgehend dem bereits in [BONACCURSO und BUTT 2005] beschriebenen Aufbau. Wie in Kapitel 2.3 schon angedeutet, wird dieser Aufbau um Messungen mit einem optischen, konfokalen Profilometer (μ surf, Nanofocus AG, Oberhausen) ergänzt, das dreidimensionale Aufnahmen des Cantilevers und damit die Verbiegung in Längs- und in Querrichtung liefert.

Insgesamt werden für verschiedene Verdunstungsexperimente drei Flüssigkeiten mit einem sogenannten drop-on-demand-System (DOD-System; Fa. Microdrop GmbH, Norderstedt) auf die Cantilever aufgeschossen:

- Wassertropfen (kurz H_2O), Fa. milliQ, Millipore Corp., Billerica, USA, mit einem Durchmesser von ca. 35 μ m (schnell verdunstend)
- Tropfen aus Silikonöl (octamethyl-cyclo-tetrasiloxane, kurz OMCTS), Fa. Merck, Darmstadt, mit einem Durchmesser von ca. 50 μ m (langsam verdunstend)
- Tropfen einer ionischen Flüssigkeit (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; kurz IL), Fa. Merck, Darmstadt, mit einem Durchmesser von ebenfalls ca. 50 μ m (langsam verdunstend).

Um das DOD-System in der gewünschten Position über den horizontal befestigten Silizium-Cantilevern (Octosensis Cantilever, Fa. Micromotive GmbH, Mainz) positionieren zu können, wird ein hydraulischer 3-Achsen-Mikromanipulator (MMO-203, Narishige Co. Ltd., Japan) verwendet (vgl. auch Abbildung 6.4). Die Federkonstanten der verwendeten Cantilever werden mit der Methode des thermischen Rauschens bestimmt (MFP-1D; Fa. Asylum Research, Santa Barbara, USA).

Mit Hilfe eines Videomikroskops (Precise Eye; Fa. Navitar, New York, USA) in Kombination mit einem Framegrabber und einer CCD-Kamera (WAT-202D; Fa. Watec Co. Ltd., Japan) wird die Verbiegung der Cantilever von der Seite aufgezeichnet. Bei einer Arbeitsdistanz von 34 mm erzielt man mit einem 5-fach Objektiv (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan) und einem Navitar-Mikroskop eine maximal 450-fache Vergrößerung. Die Auflösung eines einzelnen Bildes beträgt 640 x 480 Pixel bei einer Bildfrequenz von 25 Bildern pro Sekunde. Ausgehend von diesen Bildern (Abbildung 3.1) werden anschlie-

ßend der Kontaktradius a und der Kontaktwinkel ϑ der einzelnen Tropfen bestimmt (vgl. Abbildung 2.4). Die Positionierung der Tropfen auf der Längsachse des Cantilevers ($y = 0$) wird frontal mit Hilfe eines Stereo-Mikroskops überwacht. Für die spätere Auswertung werden nur Verdunstungskurven verwendet, bei denen der Tropfenmittelpunkt infolge von Pinning stets in der Cantilevermitte lag.

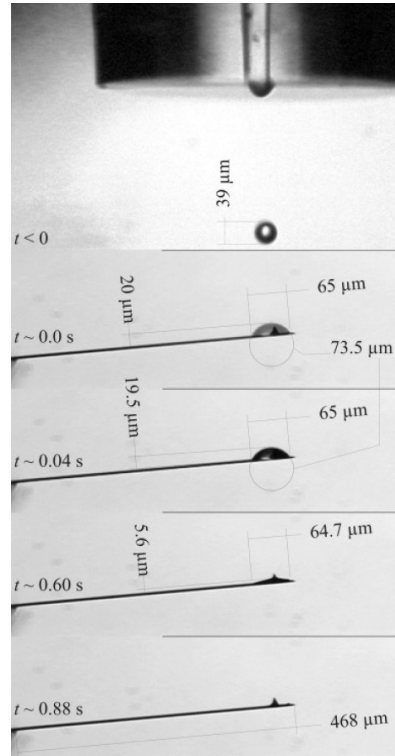


Abbildung 3.1 Typische Sequenz der Tropfenverdunstung auf dem iPIA anhand von fünf Bildern des Videomikroskops [BONACCURSO und BUTT 2005].

Während die Steigung des Cantilevers mit der oben beschriebenen „light-lever“ Technik (s. Kapitel 2.1.1) bestimmt wurde, ermöglicht das optische konfokale Mikroskop eine komplette dreidimensionale Aufnahme der Cantilever. Der Biegebalken wird dazu von der tropfenabgewandten Seite mit dem konfokalen Mikroskop betrachtet, um die Verbiegung im Bereich der Kontaktfläche aufnehmen zu können. Da für eine 3D-Aufnahme mehrere Minuten benötigt werden, kommen hier die langsam verdunstenden Tropfen zum Einsatz.

Die schnelle Verdunstungszeit der Wassertropfen ist durch ihren hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur ($p_{D,H_2O} = 2340 \text{ Pa}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) zu erklären. Der Dampfdruck des Silikonöls ist dagegen um eine Zehnerpotenz kleiner ($p_{D,OMCTS} = 130 \text{ Pa}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$), während der Dampfdruck der ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur nahezu Null ist. Dieser geringe Dampfdruck reduziert die Verdunstungsgeschwindigkeit der öligen und ionischen Flüssigkeit so stark, dass man während der Aufnahmen des konfokalen Mikroskops von einem quasi-stationären Zustand des Tropfens ausgehen kann. Dies ist eine notwendige Bedingung, um die verwölbte Kontur des Cantilevers mit dem Profilometer aufnehmen zu können.

Aufgrund seiner geringen Oberflächenspannung ($\gamma_{OMCTS} = 0.018 \text{ N m}^{-1}$) besitzt das Silikonöl gute Benetzungseigenschaften. Dagegen liegt die Oberflächenspannung der ionischen Flüssigkeit wesentlich näher an der von Wasser ($\gamma_{IL} = 0.045 \text{ N m}^{-1}$; vgl. $\gamma_{H_2O} = 0.072 \text{ N m}^{-1}$). Die daraus resultierenden Unterschiede in den Kontaktwinkeln sind in Tabelle 3.1 dokumentiert.

| Flüssigkeit | p_D [Pa] | γ [N m ⁻¹] | a_0 [μm] | ϑ_0 [°] |
|----------------------|---------------|----------------------------------|---------------|----------------------|
| Wasser | 2340 | 0.072 | 41 | 93 |
| OMCTS | 130 | 0.018 | 45 | 3 |
| Ionische Flüssigkeit | ~0 | 0.045 | 45 | 63.7 |

Tabelle 3.1 Dampfdruck p_D , Oberflächenspannung γ , anfänglicher Kontaktradius a_0 sowie anfänglicher Kontaktwinkel ϑ_0 der verwendeten Flüssigkeiten.

Alle Experimente werden bei einer Temperatur von 22(±1) °C und einer relativen Feuchtigkeit von 40(±5) % durchgeführt. Die Eigenschaften der verwendeten Cantilever sind der folgenden Tabelle 3.2 zu entnehmen. Der Cantilever #1 besitzt im Gegensatz zu den beiden anderen Cantilevern eine modifizierte Oberfläche, um die Benetzungseigenschaften zu verändern und wird zur Untersuchung des gesamten Verdunstungsprozesses eingesetzt (s. Kapitel 6.1.2). Auf Einzelheiten soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden, da sie für die Simulationen unerheblich sind.

| Nr. | Material | E [GPa] | ν [-] | ρ [kg m ⁻³] | l [μm] | w [μm] | d [μm] |
|-----|----------|--------------|--------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | Silizium | 180 | 0.26 | 2330 | 750 | 100 | 0.95 |
| 2 | Silizium | 180 | 0.26 | 2330 | 500 | 90 | 0.99 |
| 3 | Silizium | 180 | 0.26 | 2330 | 600 | 90 | 0.70 |

Tabelle 3.2 Mechanische Eigenschaften (E-Modul E , Poisson-Zahl ν , Dichte ρ) sowie Abmessungen (Länge l , Breite w , Dicke d) der verwendeten Cantilever.

3.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern

Die Experimente zur Bestimmung der Cantilever-Federkonstante werden ebenfalls mit einem iPIA [BONACCURSO und BUTT 2005] durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Er erlaubt das Aufschießen der Tropfen mittels eines piezoelektrischen Tropfengenerators (DOD-Systems), die Messung der Cantileversteigung nach dem Tropfenaufprall sowie die Aufzeichnung von Videos zur Ermittlung von Mittelpunkt, Kontaktradius und -winkel des Tropfens mit Hilfe eines Videomikroskops.

Für die Versuche werden Wassertropfen (Fa. milliQ, Millipore Corp., Billerica, USA) mit einem Durchmesser zwischen 10 μm und 65 μm mit Hilfe des computergesteuerten DOD-Systems „Piezodropper“ ([ULMKE *et al.* 2001]; Universität Bremen) in einem Abstand von ca. 0.2 mm von der Cantileveroberfläche erzeugt. Die Tropfendurchmesser können über die Kontraktionszeit des Piezoelementes und die angelegte Spannung ge-

nau und vor allem reproduzierbar eingestellt werden, so dass eine beliebig lange Serie von identischen Tropfen erzeugt werden kann.

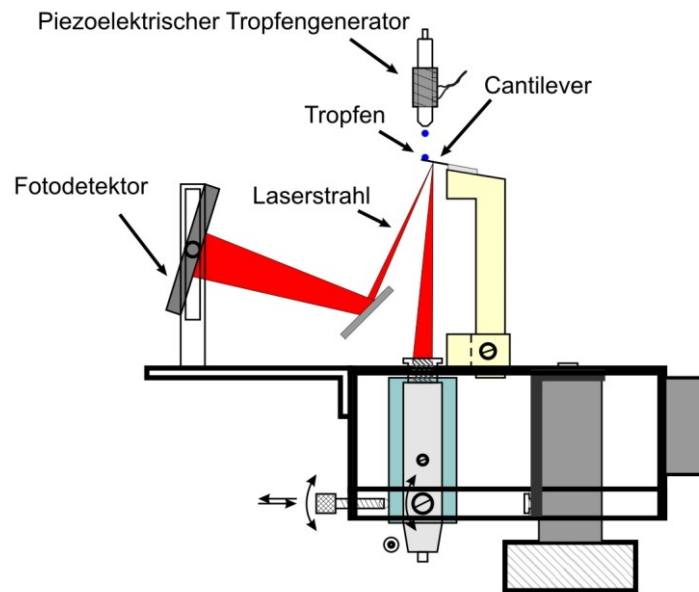


Abbildung 3.2 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Resonanzfrequenz eines Cantilevers nach dem Aufprall eines Mikrotropfens. Der Tropfen wird von einem „drop on demand“-System von oben auf den Cantilever geschossen. Die Steigung des Cantilevers wird von unten mittels der „light-lever“ Technik gemessen [CRAIG *et al.* 1996]. Senkrecht zur gezeigten Ebene ist ein Videomikroskop angebracht, mit dem u. a. die Positionierung der Tropfen überwacht wird [GOLOVKO *et al.* 2007].

Die Positionierung der Tropfen an der gewünschten Stelle auf den horizontal angebrachten Cantilever wird mittels eines 3-achsigen elektromotorgesteuerten Mikromanipulators (Fa. Luigs & Neumann GmbH, Ratingen) durchgeführt und mit einem Videomikroskop überwacht. Insgesamt werden Silizium-Cantilever von drei verschiedenen Firmen (Fa. Micromotive GmbH, Mainz; Nanosensors, Neuchâtel, Schweiz; Fa. Veeco Instruments, Santa Barbara, USA) eingesetzt, deren Abmessungen, Form und mechanische Eigenschaften in Tabelle 3.3 aufgeführt sind. Weitere Eigenschaften der Cantilever werden in Kapitel 6.2 für jedes Experiment angegeben.

| Nr. | Hersteller | Form | E [GPa] | ν [-] | l [μm] | w [μm] | d [μm] |
|-----|-------------|------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| I | Micromotive | rechteckig | 180 | 0.26 | 500 | 90 | 1.89 |
| II | Nanosensors | rechteckig | 180 | 0.26 | 460 | 50 | 1.76 |
| III | Veeco | dreieckig | 180 | 0.26 | 200 | 22 | - |
| IV | Micromotive | rechteckig | 180 | 0.26 | 297 | 90 | 1.05 |
| V | Micromotive | rechteckig | 180 | 0.26 | 372 | 90 | 1.09 |
| VI | Micromotive | rechteckig | 180 | 0.26 | 503 | 90 | 1.18 |

Tabelle 3.3 Hersteller, Form, mechanische Eigenschaften (E -Modul E , Poisson-Zahl ν) sowie Abmessungen (Länge l , Breite w , Dicke d) der zur Bestimmung der Federkonstanten verwendeten Cantilever [GOLOVKO *et al.* 2007]. Die Dicke des dreieckigen Veeco-Cantilevers wurde nicht bestimmt.

Die Federkonstante und die Resonanzfrequenz der Cantilever im unbelasteten Zustand werden mit einem MFP-1D (Fa. Asylum Research, Santa Barbara, USA) unter Anwendung der Methode des thermischen Rauschens [BUTT und JASCHKE 1995; HUTTER und BECHHOEFER 1993] bestimmt und als Referenz für die mit der neuen Methode (vgl. Kapitel 4.2) bestimmten Werte verwendet.

Das Aufprallen des Tropfens am freien Ende regt den Cantilever zur Schwingung an. Diese Schwingung (vgl. auch Abbildung 6.6) wird mit Hilfe der „light-lever“ Technik über die ermittelte Steigung in eine Auslenkung mit nanometergenauer Auflösung umgerechnet (vgl. Kapitel 2.2.2 und 4.2; Abbildung 6.6). Dazu wird ein Kamerasystem mit verschiedenen Objektiven und einer Auflösung von 640 x 480 Pixel bei einer Bildfrequenz von 25 Bildern pro Sekunde eingesetzt, das dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Aufbau ähnelt.

Aus dem ersten Bild der aufgezeichneten Sequenz wird der Kontaktradius a sowie die Höhe h des Tropfens auf dem Cantilever ermittelt. Um das genaue Verhältnis von μm zu Pixeln zu bestimmen, wird das System vor den Experimenten mit einem zuvor vermessenen Cantilever bekannter Länge kalibriert. Mit den bekannten Größen a und h und unter der Annahme, dass der Tropfen die Form einer Kugelkalotte (vgl. Kapitel 2.2.1; Abbildung 2.4) annimmt, kann das Volumen der Tropfen berechnet werden

$$V_{\text{Tropfen}} = \frac{\pi h (3a^2 + h^2)}{6}. \quad (3.1)$$

Die Experimente werden bei einer Temperatur von $22(\pm 1)^\circ\text{C}$ und einer Raumfeuchtigkeit von $40(\pm 5)\%$ durchgeführt. Weitere Details zum experimentellen Aufbau sind [GOLOVKO *et al.* 2007] zu entnehmen.

4. Modellierung

Die für die beiden untersuchten Themenkomplexe (Tropfenverdunstung und Bestimmung der Federkonstanten) notwendigen Modellierungsansätze werden in den folgenden beiden Abschnitten erläutert.

4.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung

Ausgangspunkt für die hier vorgestellten Modelle und Ergebnisse ist das bereits im Kapitel 2.3 angesprochene analytische 2D-Modell zur Beschreibung der Cantileversteigung von [BONACCURSO und BUTT 2005]. Da dieses Modell gegenüber den experimentell ermittelten Steigungen ca. 20 % höhere Werte voraussagt, wurde das beschriebene System neben einem erweiterten Versuchsaufbau (vgl. Kapitel 2.3 und 3.1) auch mit Hilfe von FE-Simulationen untersucht.

Dazu wurde zunächst ein zweidimensionales Modell für eine idealisierte Tropfengeometrie hergeleitet, um den Einfluss der Cantileverdeformation in transversaler Richtung zu untersuchen. Ein darauf aufbauendes dreidimensionales Modell für einen realen Tropfen wird im Anschluss daran vorgestellt. Den Abschluss dieses Kapitels bildet ein Vergleich der vorgestellten Modelle. Bevor auf diese Modelle eingegangen wird, soll jedoch erst der Verdunstungsprozess eines Mikrotropfens beschrieben werden.

4.1.1 Verdunstungsprozess eines Mikrotropfens auf einem Cantilever

Betrachtet wird ein Flüssigkeitstropfen mit Masse m auf einem rechteckigen Cantilever der Länge l , Breite w und Dicke d (Abbildung 4.1). In einem kartesischen Koordinatensystem (x, y, z) ist die Position des Tropfenschwerpunktes festgelegt als $(x_0, y_0, 0)$.

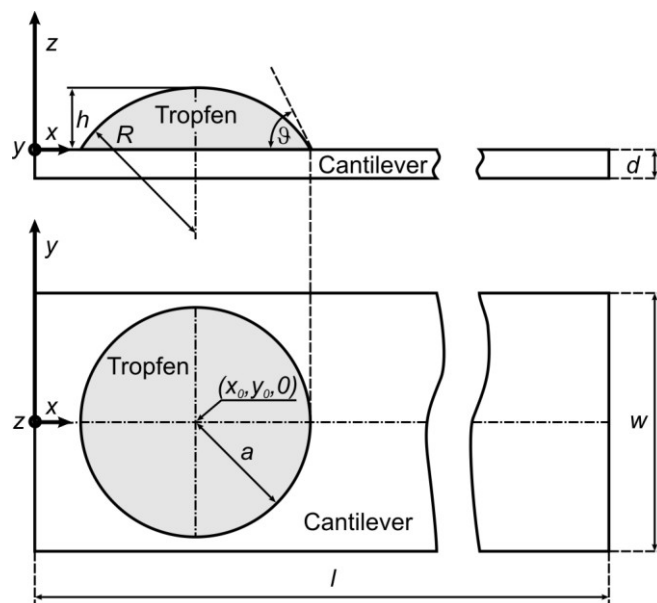


Abbildung 4.1 Schematische Seiten- und Draufsicht auf einen Tropfen mit Schwerpunkt in $(x_0, y_0, 0)$ auf einem links ($x = 0$) einseitig eingespannten Cantilever mit gegebenen Abmessungen (l , d , w). Der Tropfen wird in der Cantilevermitte ($y_0 = 0$) platziert und benetzt eine Fläche mit Kontaktradius a . Der Kontaktwinkel an der 3-Phasengrenzlinie wird mit g bezeichnet.

Der Tropfen benetzt auf dem einseitig eingespannten Cantilever eine Kontaktfläche mit Radius a bzw. Krümmungsradius R und bildet mit dem Biegebalken an der 3-Phasengrenzlinie den Kontaktwinkel ϑ (vgl. Abbildung 2.4). Nach den Annahmen in Kapitel 2.2.1 nimmt er dabei die Form einer Kugelkalotte mit der Höhe h ein.

Bei der Platzierung und Verdunstung von Mikrotropfen auf einem Cantilever sind drei Zeitbereiche zu unterscheiden [BONACCURSO und BUTT 2005; GOLOVKO *et al.* 2007]:

- Der Tropfen prallt auf der festen Oberfläche auf, verbreitert sich, bis er seinen maximalen Kontaktradius a erreicht und die Form einer Kugelkalotte eingenommen hat. Die anschließende Oszillation der Tropfenoberfläche nimmt bis zum vollständigen Abklingen für Tropfen mit einem Radius zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ etwa $1\ \text{ms}$ ein und wird mit der Zeitkonstanten τ_s beschrieben. Dieser hochkomplexe Vorgang der Tropfenoszillation kann jedoch mit dem iPIA trotz seiner hohen zeitlichen Auflösung nicht detektiert werden.
- Der Aufprall des Tropfens regt den Cantilever zu einer Schwingung an. Diese klingt bei den hier verwendeten Tropfen üblicherweise exponentiell mit einer Zeitkonstanten τ_d ab. Die Zeit bis zum Abklingen der anfänglichen Cantileverschwingung beträgt etwa 2 bis 10 ms.
- Der dritte Zeitbereich τ_e ist die eigentliche Tropfenverdunstung, die in der Größenordnung von Sekunden liegt.

Da diese drei Zeitbereiche sehr unterschiedlich sind, wird vereinfachend angenommen, dass sowohl die Tropfen- als auch Cantileverschwingungen gegenüber der Gesamtverdunstungszeit des Tropfens vernachlässigbar sind, da diese um Größenordnungen höher ist. Des Weiteren wird angenommen, dass der Tropfen beim Aufprall keine Masse verliert und auf dem Cantilever immer die Form einer Kugelkalotte mit Kontaktradius a und Höhe h einnimmt (vgl. Kapitel 2.2.1).

Diese Annahmen erlauben es, den Verdunstungsprozess des Tropfens und die daraus resultierenden Verbiegungen des Cantilevers in einem quasi-stationären Zustand zu betrachten. Die notwendigen Informationen über die Masse des Tropfens m , seine Position auf dem Cantilever $(x_0, y_0, 0)$, seine Höhe h , seinen Kontaktradius a und seinen Kontaktwinkel ϑ sind aus den Aufnahmen des Videomikroskopes im Rahmen seiner zeitlichen Auflösung zu bestimmen (vgl. Abbildung 3.1). Die Steigung des Cantilevers an seinem freien Ende wird mit dem iPIA in einer sehr hohen zeitlichen Auflösung bestimmt (vgl. Kapitel 2.2.2).

Da bei den vorliegenden Tropfengrößen die Oberflächenkräfte gegenüber den Gravitationskräften dominieren (vgl. Kapitel 2.2.1), wird der Cantilever nicht etwa durch den Tropfen nach unten verbogen, sondern vielmehr um einige Mikrometer nach oben aus-

gelenkt. Erst nachdem der Tropfen komplett verdunstet ist, kehrt der Cantilever in seine Ausgangslage zurück (Abbildung 4.2).

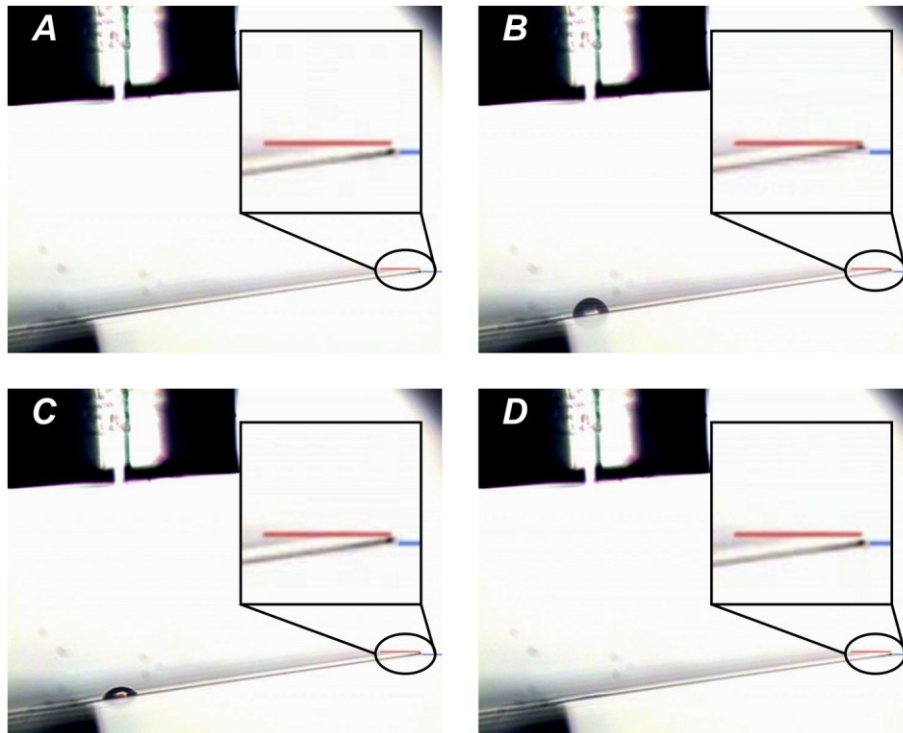


Abbildung 4.2 Verdunstungssequenz eines Wassertropfens auf einem AFM-Cantilever. Die Vergrößerungen zeigen jeweils die aktuelle Auslenkung des Biegebalkens. Bild A) zeigt den Cantilever in seiner Ruhelage, in die er auch nach der Verdunstung des Tropfens zurückkehrt (D). Unmittelbar nach dem Aufprall des Tropfens wird der Cantilever maximal nach oben ausgelenkt (B) und relaxiert mit fortschreitender Verdunstungsdauer (C).

Für diese nach oben gerichtete Auslenkung sind die bereits in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Kräfte verantwortlich ([BONACCURSO und BUTT 2005]; vgl. Abbildung 2.4). Da sich die laterale Komponente $\gamma_{lateral}$ der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit und die Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$ aufheben (Young'sches Gesetz) und außerdem die Linienspannung κ aufgrund ihrer geringen Größe vernachlässigt werden kann, resultiert die Auslenkung im Wesentlichen aus [BONACCURSO und BUTT 2005; HASCHKE et al. 2006a]

1. dem Laplace-Druck P im Inneren des Tropfens und
2. der Normalenkomponenten γ_{normal} der Oberflächenspannung γ des Tropfens.

Unter der Annahme, dass sich die Cantileversteigung in guter Näherung durch den Laplace-Druck P und die Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung γ beschreiben lässt (Abbildung 4.3), wird im folgenden Abschnitt ein zweidimensionales Modell mit einem idealisierten Tropfen hergeleitet, um den Einfluss der Querverwölbung im Vergleich zu einem 3D-Modell zu untersuchen. Darauf aufbauend wird dann ein dreidimensionales Modell für einen realen Tropfen vorgestellt.

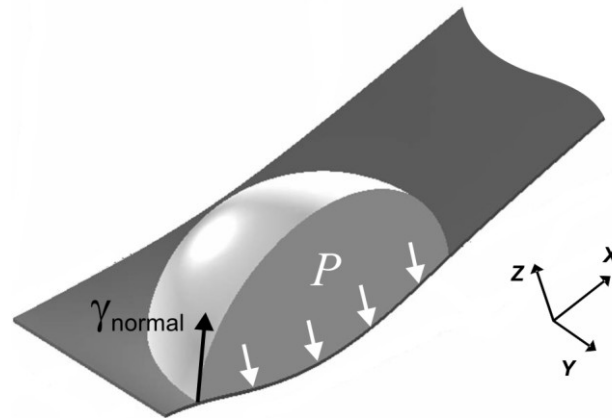


Abbildung 4.3 Deformation eines einseitig eingespannten Cantilevers durch den Laplace-Druck P im Inneren des Tropfens und die Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung γ .

4.1.2 Modell für einen idealisierten Tropfen

In diesem Modell wird ein idealisierter Tropfen in Form eines Zylinders betrachtet (Abbildung 4.4). Praktisch wird sich ein solcher Tropfen jedoch nur realisieren lassen, wenn an den beiden Längsseiten des Cantilevers ebene Wände angebracht werden. Diese Wände müssen einerseits einen Kontaktwinkel des Tropfens von 90° gewährleisten und dürfen andererseits die Bewegungsfreiheit des Cantilevers nicht beeinträchtigen. Obwohl aus diesem Grund eine praktische Realisierung nahezu ausgeschlossen ist, werden durch die Form des Tropfens keinerlei physikalische Gesetzmäßigkeiten verletzt, so dass er als Modellsystem herangezogen werden kann (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]). Ohne in y -Richtung wirkende Kräfte des Tropfens erlaubt das Modell daher die alleinige Betrachtung der Verbiegung in der Längsrichtung des Cantilevers bei gleichzeitiger Vernachlässigung der transversalen Biegung. Es handelt sich also um ein reines 2D-Modell.

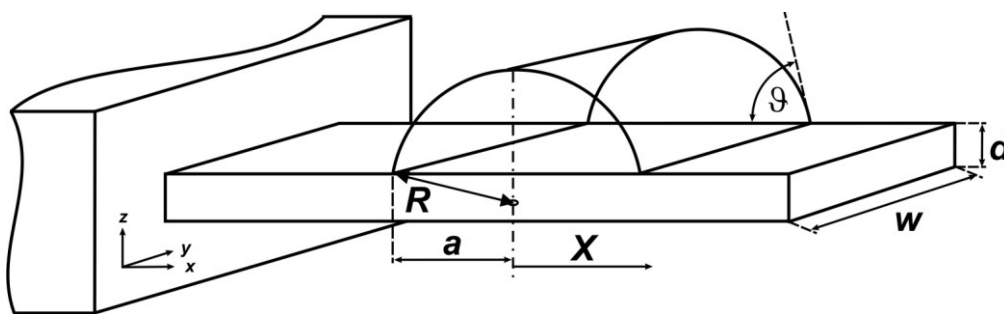


Abbildung 4.4 Skizze und Nomenklatur des Modells für einen „ideal-zylindrischen Tropfen“ auf einem einseitig eingespannten Cantilever (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]).

Die vom Tropfen benetzte Kontaktfläche $A_{Zylinder}$ ist gegeben durch

$$A_{Zylinder} = 2wR \sin(\vartheta) = 2wa \quad \text{mit } a = R \sin(\vartheta). \quad (4.1)$$

R ist hier wiederum der Krümmungsradius des Tropfens, a sein Kontaktradius auf einem Cantilever der Breite w und ϑ der Kontaktwinkel an der 3-Phasengrenzlinie.

Um Symmetrieeigenschaften nutzen zu können, wird der Koordinatenursprung $X = 0$ in die Mitte des Tropfens gesetzt (Abbildung 4.4; vgl. Abbildung 4.1). Diese Symmetrie wird ausgenutzt, indem für $X > 0$ die berechnete Steigung mit dem Faktor 2 multipliziert wird, um die gesamte Steigung zu erhalten.

Analog zu obigen Annahmen (vgl. auch Kapitel 2.2.1) wirkt der Laplace-Druck

$$P = \frac{\gamma}{R} = \frac{\gamma \sin(\vartheta)}{a}. \quad (4.2)$$

auf der Kontaktfläche [BUTT 2005; HASCHKE *et al.* 2006a]. Dieser wird durch die Normalenkomponente der Oberflächenspannung $\gamma_{normal} = \gamma \sin(\vartheta)$ (s. Gleichung (2.3)) auf der 3-Phasengrenzlinie kompensiert. Das Biegemoment durch diese beiden Komponenten für eine Position $X \leq a$ ist gegeben durch [HASCHKE *et al.* 2006a]

$$M(X) = w\gamma \sin(\vartheta)(a - X) - \int_X^a (X' - X) P w dX'. \quad (4.3)$$

Der erste Term auf der rechten Seite resultiert aus der Normalenkomponente der Oberflächenspannung γ_{normal} , der zweite Term aus dem in die entgegengesetzte Richtung wirkenden Laplace-Druck P . Die Integration des zweiten Terms liefert das gesuchte Moment aufgrund des Laplace-Drucks [HASCHKE *et al.* 2006a]

$$M(X) = \frac{\gamma w}{2R} (a^2 - X^2). \quad (4.4)$$

Das gesamte Moment infolge der wirkenden Kräfte ergibt sich damit zu

$$M(X) = w\gamma \sin(\vartheta)(a - X) - \frac{\gamma w}{2R} (a^2 - X^2). \quad (4.5)$$

Dieses durch den Tropfen hervorgerufene Moment wird durch die elastische Antwort des Cantilevers kompensiert

$$M(X) = EI \frac{d^2 Z}{dX^2} \quad \text{mit } I = \frac{wd^3}{12}, \quad (4.6)$$

wobei I das Flächenträgheitsmoment eines rechteckigen Cantilevers ist.

Verknüpft man Gleichungen (4.5) und (4.6) erhält man eine Differentialgleichung, die die Krümmung des Cantilevers beschreibt [HASCHKE *et al.* 2006a]

$$\frac{d^2 Z}{dX^2} = \frac{\gamma w}{2R EI} (a^2 - X^2). \quad (4.7)$$

Die Steigung des Cantilevers erhält man entsprechend durch Integration von Gleichung (4.7) [HASCHKE *et al.* 2006a]:

$$\frac{dZ}{dX} = \frac{\gamma w}{2R EI} \int_0^X (a^2 - X'^2) dX' = \frac{\gamma w}{2R EI} \left(Xa^2 - \frac{X^3}{3} \right). \quad (4.8)$$

Mit $a = R \sin(\vartheta)$ aus Gleichung (4.1) und dem Flächenträgheitsmoment $I = w d / 12$ (Gleichung (4.6)) des rechteckigen Cantilevers ergibt sich für $X \geq a$ eine konstante Steigung [HASCHKE *et al.* 2006a]

$$\frac{dZ}{dX}(X = a) = \frac{wa^2}{3 EI} \gamma \sin(\vartheta) = 4 \frac{a^2}{Ed^3} \gamma \sin(\vartheta). \quad (4.9)$$

Die gesamte Steigung ist aus Symmetriegründen das Doppelte dieses Wertes.

4.1.3 Modell für einen realistischen Tropfen

Als nächstes soll nun ein realistischer Tropfen in Form einer Kugelkalotte betrachtet werden (vgl. Kapitel 2.2.1). Der Kontaktradius a des Tropfens auf dem Cantilever ist mit dem Krümmungsradius R wiederum $a = R \sin(\vartheta)$ (s. Gleichung (4.1)). Im Gegensatz zu den im letzten Abschnitt betrachteten zylindrischen Tropfen wirken nun aufgrund der Kugelform auch Kräfte in y -Richtung (Abbildung 4.5).

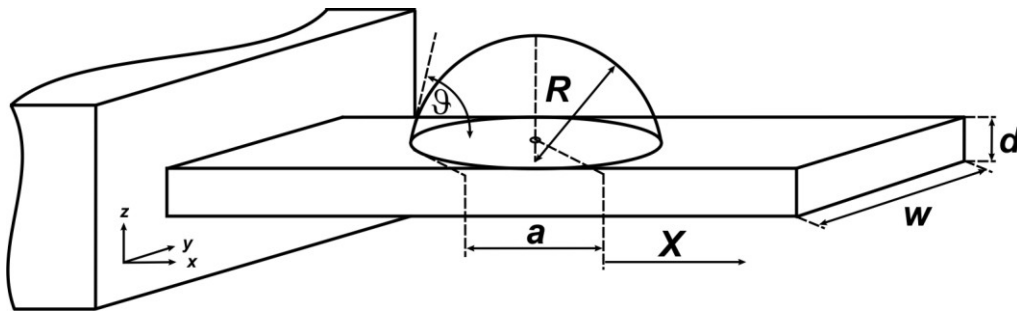


Abbildung 4.5 Skizze und Nomenklatur des idealisierten Modells für einen realistischen Tropfen in Form einer Kugelkalotte auf einem einseitig eingespannten Cantilever (vgl. [BONACCURSO und BUTT 2005; HASCHKE *et al.* 2006a]).

Die vom Tropfen benetzte Kontaktfläche A_{Tropfen} ist gegeben durch

$$A_{\text{Tropfen}} = 2\pi R^2 \sin^2(\vartheta) = 2\pi a^2. \quad (4.10)$$

Der durch die Normalenkomponente der Oberflächenspannung $\gamma_{\text{normal}} = \gamma \sin(\vartheta)$ (s. Gleichung (2.3); vgl. Kapitel 2.2.1) kompensierte Laplace-Druck P ist nach [BONACCURSO und BUTT 2005] für den vorliegenden Fall eines kugelförmigen Tropfens

$$P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \sin(\vartheta)}{a}. \quad (4.11)$$

Die nun folgende Herleitung zur Bestimmung der Cantileversteigung ist ausführlich in [BONACCURSO und BUTT 2005] zu finden, so dass sie an dieser Stelle verkürzt dargelegt wird. Es handelt sich hierbei um das eingangs erwähnte approximative analytische 2D-Modell zur Beschreibung der Cantileversteigungen.

Wie für den zuvor betrachteten idealisierten zylindrischen Tropfen wird das Biegemoment durch den Tropfen ([BONACCURSO und BUTT 2005]; vgl. Gleichung (4.5))

$$M(X) = \frac{2\gamma \sin(\vartheta)}{3a} (a^2 - X^2)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.12)$$

wiederum durch die elastische Antwort des Cantilevers kompensiert (Gleichung (4.6)). Die Kombination von Gleichungen (4.6) und (4.12) liefert die Differentialgleichung zur Beschreibung der Cantileverkrümmung infolge eines aufsitzenden kugelförmigen Tropfens [BONACCURSO und BUTT 2005]

$$\frac{d^2 Z}{dX^2} = \frac{2\gamma \sin(\vartheta)}{3EIa} (a^2 - X^2)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.13)$$

Die Integration von Gleichung (4.13) liefert schließlich die gesuchte konstante Steigung für $X \geq a$ ([BONACCURSO und BUTT 2005; HASCHKE *et al.* 2006a]; vgl. Gleichung (4.9))

$$\frac{dZ}{dX}(X = a) = \frac{\pi a^3}{4EI} \gamma \sin(\vartheta) = 3 \frac{\pi a^3}{Ewd^3} \gamma \sin(\vartheta) \quad \text{mit } I = \frac{wd^3}{12}. \quad (4.14)$$

Der Vergleich der beiden Steigungen (Gleichungen (4.14) und (4.9)) zeigt, dass die Steigung des Cantilevers infolge eines aufsitzenden kugelförmigen Tropfens im Vergleich zu einem aufsitzenden zylindrischen Tropfen um den Faktor Δ_{Steigung} größer ist. Dieser Faktor

$$\Delta_{\text{Steigung}} = \frac{3}{8} \frac{\pi a}{w}. \quad (4.15)$$

resultiert allein aus der Hinzunahme der Kräfte in y -Richtung, die durch den kugelförmigen Tropfen verursacht werden. Zu berücksichtigen ist, dass die in Gleichung (4.14) angegebene Steigung nur die Hälfte der totalen Steigung widerspiegelt und entsprechend noch mit dem Faktor zwei multipliziert werden muss.

4.1.4 Vergleich der beiden Modelle

Ausgangspunkt für die hier durchgeführte Untersuchung mit Hilfe von FE-Simulationen war das im letzten Abschnitt vorgestellte analytische 2D-Modell von [BONACCURSO und BUTT 2005]. Wie bereits mehrfach erwähnt, sagt dieses Modell nach Gleichung (4.14) im Vergleich zu den experimentell ermittelten Steigungen ca. 20 % zu hohe Werte voraus. Die Ursache hierfür ist in der unzureichenden Abbildung der in der Realität dreidimensional stattfindenden Cantileververbiegung zu suchen.

Da es sich um ein analytisches 2D-Modell handelt, beschreibt es die Cantileververbiegung im Rahmen der in der Mechanik üblichen Balkentheorie [GASCH und KNOTHE 1989]. Hierbei geht man von verwölbungsfreien Balkenelementen aus und berücksichtigt somit keine Kopplung zwischen Längs- und Querdehnung. Diese Kopplung wird im Dreidimensionalen über die Querkontraktions- oder Poisson-Zahl ν abgebildet, die für

Silizium-Cantilever üblicherweise mit $\nu = 0.26$ angegeben wird (vgl. Gleichung (2.1), Kapitel 2.1.2).

Aufgrund der durch den kugelförmigen Tropfen sowohl in x - als auch in y -Richtung ausgeübten Kräfte handelt es sich jedoch um ein dreidimensionales Problem, das hier nur zweidimensional abgebildet werden kann, weil die Kopplung zwischen den Verbiegungen in x - und y -Richtung im Rahmen der Differentialgleichung nicht möglich ist. Das Modell betrachtet, vereinfacht gesagt, die dreidimensionale Deformation eines Cantilevers mit einer Poisson-Zahl von $\nu = 0$. Daher wird das analytischen Modell von [BONACURSO und BUTT 2005] zur Beschreibung der Cantilververbiegung aufgrund eines aufsitzenen kugelförmigen Tropfens, jedoch mit einer Poisson-Zahl von $\nu = 0$, als 2.5D-Modell bezeichnet. 2.5D-Modell deshalb, weil ein dreidimensionales Problem nur zweidimensional abgebildet werden kann.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem in Abschnitt 4.1.2 hergeleiteten Modell für den idealisierten zylindrischen Tropfen um ein „echtes“ 2D-Modell, da hier nur Kräfte in x -Richtung auf den Cantilever ausgeübt werden. Aus diesem Grund wird das Modell für den zylindrischen Tropfen im Folgenden als 2D-Modell bezeichnet.

Die im Zweidimensionalen nicht mögliche Beschreibung des realen mechanischen Verhaltens, also einer Verbiegung des Cantilevers in Längsrichtung und transversaler Richtung, ist zwar innerhalb der Differentialgleichungen nicht möglich, trotzdem ist das 3D-Modell aus Gleichung (4.14) aber auch für Poisson-Zahlen von $0 < \nu \leq 0.5$ gültig. Allerdings kann eine Berücksichtigung der Poisson-Zahl und damit die Beschreibung des realen Verhaltens nur mit Hilfe von 3D-FE-Simulationen erfolgen. Daher wird das 3D-Modell für den kugelförmigen Tropfen auf einem Cantilever mit realistischen Poisson-Zahlen zwischen $0 < \nu \leq 0.5$ von nun an 3D-Modell genannt.

Da die soeben beschriebenen Annahmen und Bezeichnungen in den weiteren Kapiteln (Simulation, Ergebnisse) dieses ersten Teils verwendet werden, fasst Tabelle 4.1 die Aussagen noch einmal kurz zusammen.

| Name | Modell | Kapitel | F_x | F_y | ν [-] |
|------|-----------------------|---------|-------|-------|-----------|
| 2D | Zylindrischer Tropfen | 4.1.2 | X | - | 0 |
| 2.5D | Kugelförmiger Tropfen | 4.1.3 | X | X | 0 |
| 3D | Kugelförmiger Tropfen | 4.1.3 | X | X | (0,0.5] |

Tabelle 4.1 Bezeichnungen, wirkende Kräfte in x -Richtung (F_x) und y -Richtung (F_y) sowie Poisson-Zahlen ν für die drei unterschiedlichen Modelle, die mit Hilfe von FE-Simulationen (s. Kapitel 5) umgesetzt werden (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]).

4.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern

Die Federkonstante K (s. Gleichung (4.18)) beschreibt den Zusammenhang der Feder- auslenkung und der daraus resultierenden Zug- oder Druckkraft. Nach dem Hook'schen Gesetz ist die Verschiebung Δl des Kraftangriffspunktes in Krafrichtung proportional zur rücktreibenden Kraft der Feder F [GROTE und FELDHUSEN 2004]

$$K = \frac{F}{\Delta l}. \quad (4.16)$$

Im vorliegenden Fall liegt jedoch ein nicht-lineares Verhalten vor, so dass die Federkraft überproportional mit dem Weg zunimmt.

Im Gegensatz zu den Verdunstungsexperimenten ist zur Bestimmung der Federkonstanten (s. Gleichung (4.18)) der zweite Zeitbereich τ_d entscheidend, in dem der Cantilever durch den Aufprall des Tropfens zur Schwingung angeregt wird. Diese zwei bis zehn Millisekunden sind von den beiden anderen Zeitbereichen deutlich getrennt, so dass ausreichend Zeit für die Aufzeichnung der Cantileverschwingung mit einer hohen zeitlichen Auflösung besteht (vgl. Kapitel 4.1.1). Während τ_d verändert sich nach [BUTT *et al.* 2007] die Masse des Tropfens nicht signifikant, so dass mit guter Näherung die Masse des auftreffenden Tropfens angenommen werden kann.

Wenn ein Tropfen der Masse m mit der Geschwindigkeit v_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ auf dem Cantilever auftrifft, geht man davon aus, dass der Impuls ohne Verluste übertragen wird. Der Cantilever beginnt daraufhin zu schwingen und wird durch die Dämpfung innerhalb von τ_d wieder zur Ruhe gebracht. Diesen Vorgang kann man unter der Annahme, dass keine externen Kräfte wirken und die Gravitation vernachlässigbar ist, durch die Bewegungsgleichung

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} + D \frac{dz}{dt} + Kz = 0 \quad (4.17)$$

in guter Näherung beschreiben. m^* ist die effektive Schwungmasse (s. u.), z die Auslenkung am freien Ende des Cantilevers, D die Dämpfungskonstante und K die Federkonstante des Biegebalkens. Des Weiteren wird idealisiert angenommen, dass die Tropfen immer genau am freien Ende des Cantilevers platziert werden und die Cantilever in ihrer ersten Resonanzfrequenz schwingen. Für weitere Einzelheiten sei auf [BUTT *et al.* 1993] und [BUTT und JASCHKE 1995] verwiesen.

Gleichung (4.17) ist unabhängig von der Bauform des Cantilevers und gilt für seine Auslenkung z am freien Ende. Für einen rechteckigen Cantilever ist die Federkonstante gegeben durch [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$K = \frac{Ewd^3}{4l^3}. \quad (4.18)$$

Hier sind l , w und d wiederum die Abmessungen des Cantilevers und E sein E-Modul. Die effektive Schwungmasse ist definiert als [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$m^* = m + f_{CL}M, \quad (4.19)$$

mit der Masse des Cantilevers M , der Masse m des am Cantileverende sitzenden Tropfens sowie dem Formfaktor f_{CL} , der für rechteckige Cantilever den Wert $f_{CL} = 0.243$ annimmt [CLEVELAND *et al.* 1993].

Die allgemeine Lösung für Gleichung (4.17) lautet [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$z(t) = -A_0 \sin(\omega t + \varphi) e^{-\frac{t}{\tau_d}}, \quad (4.20)$$

mit der Schwingungsamplitude A_0 , der Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi f_i = \sqrt{\frac{K}{m^*}} \quad (4.21)$$

und

$$\tau_d = \frac{2m^*}{D}. \quad (4.22)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Auslenkung des Cantilevers gleich Null ($z(t=0) = 0$), somit ist auch der Phasenwinkel $\varphi = 0$. Das negative Vorzeichen in Gleichung (4.20) berücksichtigt, dass der Cantilever durch den aufprallenden Tropfen zunächst nach unten ausgelenkt wird.

Die beiden unbekanntenen Größen, die Federkonstante K und die effektive Schwungmasse m^* berechnen sich durch die Kombination der Gleichungen (4.19) und (4.21) aus der anfänglichen Resonanzfrequenz des Cantilevers mit Tropfen [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m^*}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m + cM}} \quad (4.23)$$

und der Resonanzfrequenz ohne Tropfen [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{cM}} = \frac{1}{4\pi} \frac{d}{l^2} \sqrt{\frac{E}{c\rho_{CL}}}. \quad (4.24)$$

E ist wiederum der E-Modul und ρ_{CL} die Dichte des Cantilevers. Stellt man Gleichung (4.23) nach der Tropfenmasse m um, ergibt sich

$$m = \frac{1}{(2\pi f_i)^2} K - cM. \quad (4.25)$$

Gleichung (4.25) liefert die gesuchte Beziehung für K und m^* und zeigt, dass man eine Gerade erhalten müsste, wenn man verschiedene Tropfen bekannter Masse auf das

freie Ende des Cantilevers aufschießt, die resultierenden Resonanzfrequenzen misst und die Tropfenmasse über $(2\pi f_i)^{-2}$ aufträgt. Die Steigung der Geraden ist dann gerade die Federkonstante K und der Schnittpunkt mit der y -Achse die effektive Schwungmasse m^* , aus der mit Kenntnis der Tropfenmasse m und des Formfaktors f_{CL} die Masse des verwendeten Cantilevers M bestimmt werden kann (Gleichung (4.19)). Damit ist der hier vorgestellte Ansatz vergleichbar mit dem Ansatz von [CLEVELAND *et al.* 1993].

Allerdings wurde bisher nur der idealisierte Fall betrachtet, in dem der Tropfen unmittelbar am äußersten freien Ende des Cantilevers platziert wird. Dieser Fall ist aber in der Praxis sehr schwer zu realisieren. Abbildung 4.6A zeigt einen Wassertropfen unmittelbar nach dem Aufprall auf dem rechteckigen Silizium-Cantilever. Gut zu erkennen ist, dass der Rand des Tropfens nicht am Ende des Cantilevers liegt. Aber selbst wenn die 3-Phasengrenzlinie mit dem Rand des Cantilevers abschließt (Abbildung 4.6B), liegt der Massenschwerpunkt des Tropfens (l_T) trotzdem nicht am Cantileverende ($l - l_T > 0$).

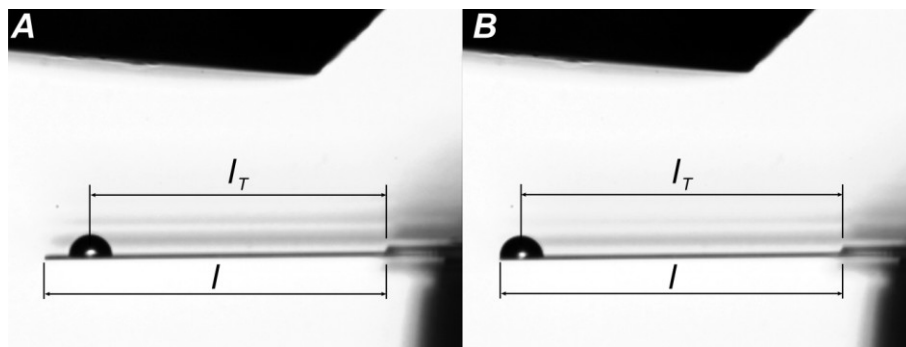


Abbildung 4.6 Wassertropfen auf einem rechteckigen Silizium-Cantilever, (A) sehr nah und (B) unmittelbar am freien Ende. Die Aufnahmen zeigen den Tropfen unmittelbar nach dem Aufprall auf dem Cantilever.

Dieser Abstand zwischen dem Massenschwerpunkt des Tropfens und dem freien Ende des Cantilevers muss bei der Berechnung der Federsteifigkeit berücksichtigt werden. Für kleine Abstände kann diese Abhängigkeit näherungsweise berechnet werden durch [GOLOVKO *et al.* 2007]

$$\frac{K}{l^3} = \frac{K_T}{l_T^3}. \quad (4.26)$$

K_T ist die gemessene Federkonstante eines Cantilevers der Länge l mit einem aufsitzenen Tropfen der Masse m . Der Massenschwerpunkt des Tropfens liegt in einem Abstand l_T von der festen Einspannung des Cantilevers. K wäre in diesem Fall die Federkonstante des Cantilevers, wenn derselbe Tropfen seinen Massenschwerpunkt direkt am Cantileverende (l) hätte. Um diesem Punkt Rechnung zu tragen, werden die Federkonstanten aller verwendeten Cantilever mit Hilfe von Gleichung (4.26) berechnet, wobei l_T aus den aufgenommenen Videos bestimmt wird (vgl. Abbildung 4.6B).

Allerdings gilt diese Näherung nicht für größere Entfernungen. Darüber hinaus ist es nicht möglich, eine analytische Lösung der Bewegungsgleichung des Cantilevers mit

einem Tropfen im beliebigen Abstand vom freien Cantileverende zu formulieren. Aus diesem Grund werden erneut 3D-Simulationen in Comsol Multiphysics durchgeführt, mit denen die Federkonstanten der Cantilever für diesen allgemeinen Fall bestimmt werden (s. Kapitel 5.2).

5. Simulation

Sowohl für die Untersuchung der Tropfenverdunstung als auch für die Bestimmung der Cantilever-Federkonstanten wird ein dreidimensionales Modell im kommerziellen FE-Werkzeug Comsol Multiphysics [COMSOL AB 2007] erstellt. Dazu wird das Strukturmechanik-Modul (Festkörper, Spannung-Dehnung) verwendet, das mit quadratischen Lagrange-Elementen die Verschiebungen, Spannungen und Dehnungen eines Körpers unter einer definierten Belastung in x -, y - und z -Richtung ermittelt.

Aufgrund der im Verhältnis zur Dicke sehr langen und breiten Cantilever (s. Kapitel 5.1.1) hat sich für die Lösung des Problems mit Comsol Multiphysics neben dem Strukturmechanik-Modul auch das Plattenmodell nach Mindlin (s. [COMSOL AB 2007]) angeboten. Da im Vorfeld durchgeführte Vergleiche zwischen beiden Modellen einerseits identische Lösungen ergaben, andererseits aber die Modellerstellung im Strukturmechanik-Modul deutlich einfacher war, werden alle Simulationen mit dem Strukturmechanik-Modul durchgeführt. Die Einzelheiten werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung

Insgesamt sind hier 3 verschiedene Modelle zu simulieren (vgl. Kapitel 4.1), wobei sich das 2.5D- und das 3D-Modell nur im Wert für die Poisson-Zahl unterscheiden (vgl. Tabelle 4.1). Hier kann daher das gleiche Simulationsmodell verwendet werden, während für das 2D-Modell ein geringfügig anderer Aufbau erforderlich ist.

5.1.1 2D-Modell

Für das 2D-Modell wird der Cantilever mit seinen gegebenen Abmessungen (l , w , d) in Comsol modelliert. Der Achsen-Basispunkt des kartesischen Koordinatensystems wird dabei wie folgt gesetzt:

$$x = 0 \quad y = -w/2 \quad z = -d. \quad (5.1)$$

Um den idealisierten, zylinderförmigen Tropfen und die dadurch verursachten Kräfte definieren zu können, muss zunächst eine Arbeitsfläche in der x - y -Ebene mit $z = 0$ definiert werden. Auf dieser wird die rechteckige Kontaktfläche (vgl. Abbildung 4.4) mit dem Schwerpunkt des Zylinders in $(x_0, y_0, 0)$ gezeichnet und anschließend in die bereits erstellte Geometrie (Cantilever) eingebettet (Abbildung 5.1). Dieser Schritt ermöglicht bei der Definition der Randbedingungen, die Kontaktfläche des Tropfens auf dem Cantilever separat anzusprechen und die entsprechenden Kräfte zu definieren.

Da die Gewichtskraft des Tropfens vernachlässigt werden kann, werden bei den Gebietsbedingungen nur die Materialeigenschaften des Cantilevers nach Gleichung (2.1) definiert ($E = 180 \text{ GPa}$, $\rho_{CL} = 2330 \text{ kg m}^{-3}$, $\nu = 0$). Die Randbedingungen erzwingen zum einen die feste Einspannung des Cantilevers an der linken Stirnseite ($R_x = R_y = R_z = 0$) und berücksichtigen zum anderen die wirkenden Kräfte (s. Kapitel 4.1.2 und 2.2.1; Ab-

bildung 2.4). Dazu wird auf der Kontaktfläche des Zylinders der Laplace-Druck $P_{Zylinder}$ als Last in negative z-Richtung, d. h. mit negativem Vorzeichen definiert (s. Gleichung (4.2)). Diese Last berechnet sich nach [BUTT 2005; HASCHKE *et al.* 2006a] zu

$$P_{Zylinder} = -\frac{\gamma \sin(\vartheta)}{a}, \quad (5.2)$$

mit der Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit, dem Kontaktradius a und dem Kontaktwinkel ϑ an der 3-Phasengrenzlinie. Da der Tropfen idealisiert als Zylinder angenommen wird, sind lediglich an den beiden Kanten der Kontaktfläche parallel zur Einspannung die Normalenkomponenten der Oberflächenspannung anzutragen:

$$\gamma_{normal} = \gamma \sin(\vartheta). \quad (5.3)$$

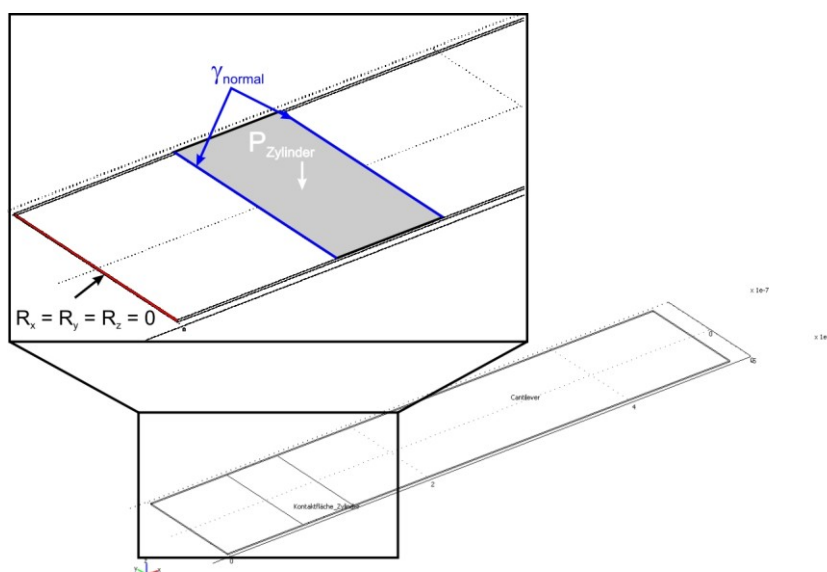


Abbildung 5.1 Screenshot aus Comsol Multiphysics mit dem Cantilever und der eingebetteten Kontaktfläche des idealisierten, zylindrischen Tropfens. Die Vergrößerung zeigt die Randbedingungen an der Einspannung und der Kontaktfläche des Tropfens.

Die Vernetzung der Geometrie erfolgt automatisch durch Comsol Multiphysics in Form eines unstrukturierten Tetraeder-Gitters. Aufgrund des sehr ungünstigen Verhältnisses von Cantileverlänge und -breite zur Cantileverhöhe ($> 100:1$) enthält das Gitter bei der automatischen Vernetzung ca. 66.000 isotrope Elemente. Aus dieser hohen Anzahl von Elementen und der entsprechenden Anzahl von Freiheitsgraden ergibt sich eine sehr lange, nicht akzeptable Lösungszeit. Es hat sich daher als sinnvoll erwiesen, die z-Richtung der Geometrie vor der Vernetzung um einen Faktor zu strecken. Hierfür hat sich nach eingehenden Untersuchungen ein Faktor von 7 als geeignet herausgestellt, da er einerseits die Genauigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigt und andererseits durch die Reduzierung der Gitterelemente eine akzeptable Simulationszeit erreicht wird. Aus diesem Grund wurde in allen folgenden Simulationen das Gitter in z-Richtung um den Faktor 7 skaliert.

Nachdem die nun anisotropen Gitterelemente erzeugt wurden, wird die Geometrie wieder auf ihre ursprüngliche Dicke zurückskaliert. Dieser Vorgang von Comsol Multiphysics automatisch durchgeführte Vorgang führt zu einem Gitter mit nur noch rund 1500 Elementen und entsprechend sehr kurzen Simulationszeiten. Abbildung 5.2 zeigt ein isotropes und anisotropes Gitter der gleichen Geometrie.

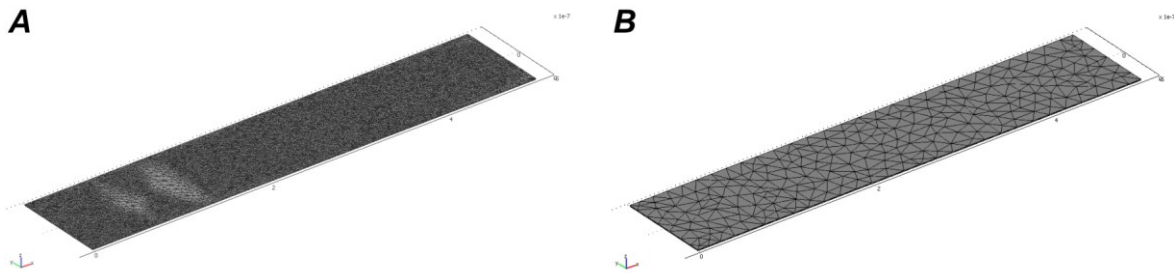


Abbildung 5.2 Gegenüberstellung von automatisch erzeugten Gittern: A) Isotropes Gitter ohne Skalierung in z-Richtung mit ca. 66.000 Elementen. B) Anisotropes Gitter mit Skalierung in z-Richtung um den Faktor 7 mit ca. 1500 Elementen.

Zum Lösen des resultierenden linearen Gleichungssystems wurde der Comsol Multiphysics Solver „Direct (Spooles)“ mit seinen Standardeinstellungen (statische Analyse; stationärer Löser) verwendet. Zusätzlich wurde für jede Simulation eine zweifache automatische Gitteradaption erlaubt. Auch hier wurden die Standardeinstellungen übernommen, die Anzahl der zu verfeinernden Elemente jedoch auf 10^6 begrenzt. Insgesamt besitzt das Modell nach der zweiten Gitteradaption ca. 62.000 Freiheitsgrade. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch die Auslenkung eines Cantilevers ($l = 500 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$) durch einen idealisierten zylindrischen Tropfen ($a = 25 \mu\text{m}$, $\vartheta = 45^\circ$). Die maximale Auslenkung an der Cantileverspitze beträgt $z_{\text{max}} = 0.56 \mu\text{m}$.

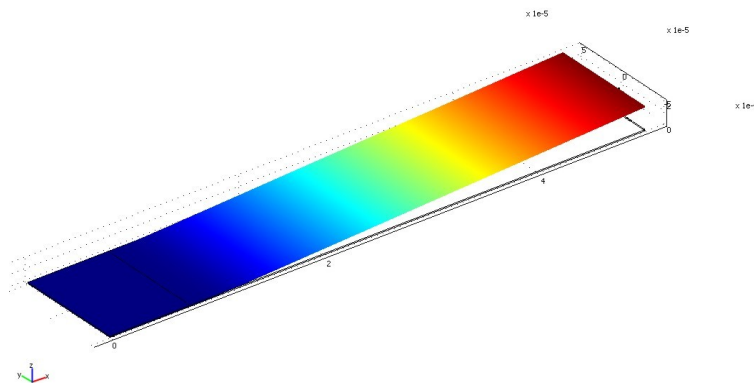


Abbildung 5.3 Auslenkung eines Cantilevers ($l = 500 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$) durch einen idealisierten, zylindrischen Tropfen mit Kontaktradius $a = 25 \mu\text{m}$ und Kontaktwinkel $\vartheta = 45^\circ$.

5.1.2 2.5D-Modell und 3D-Modell

Unter der Annahme eines rotationssymmetrischen Tropfens, der genau auf der Längsachse des Cantilevers ($y_0 = 0$) platziert ist (s. Abbildung 4.1), kann man sich die Symmetrie des Systems zu Nutze machen und nur die Hälfte des Gebietes simulieren. Daher wird für die Simulation der Cantileversteigung der Cantilever mit seinen gegebenen

Abmessungen (Länge l und Dicke d), jedoch nur mit einer Breite von $w/2$ gezeichnet. Der Achsen-Basispunkt des kartesischen Koordinatensystems wird wie in Gleichung (5.1) gesetzt. Die kreisrunde Kontaktfläche des aufgeschossenen Tropfens wurde wieder mit Hilfe einer Arbeitsfläche in $z = 0$ definiert. Da aus Symmetriegründen aber ebenfalls nur die Hälfte der Kontaktfläche simuliert werden muss, wird diese durch ein Zuschneiden des Kreises erstellt und anschließend wieder eingebettet (Abbildung 5.4).

Die Materialeigenschaften des Cantilevers nach Gleichung (2.1) ($E = 180 \text{ GPa}$, $\rho_{CL} = 2330 \text{ kg m}^{-3}$) und die feste Einspannung des Cantilevers an der linken Stirnseite ($R_x = R_y = R_z = 0$) werden wie für das 2D-Modell gewählt (s. 5.1.1). Der Laplace-Druck (s. Gleichung (4.11)) eines rotationssymmetrischen Tropfens P_{Kreis} ist nun aber gegeben durch [BONACCURSO und BUTT 2005]

$$P_{Kreis} = -\frac{2\gamma \sin(\vartheta)}{a} \quad (5.4)$$

und wirkt ebenfalls wieder in negativer z -Richtung auf der Kontaktfläche (Abbildung 5.4). Neben der Normalenkomponente auf der 3-Phasengrenzlinie (s. Gleichung (5.3)) muss noch zusätzlich die Symmetriebedingung erfüllt werden, d. h., die Verschiebung entlang der Symmetrieffläche in y -Richtung muss gerade Null sein ($R_y = 0$).

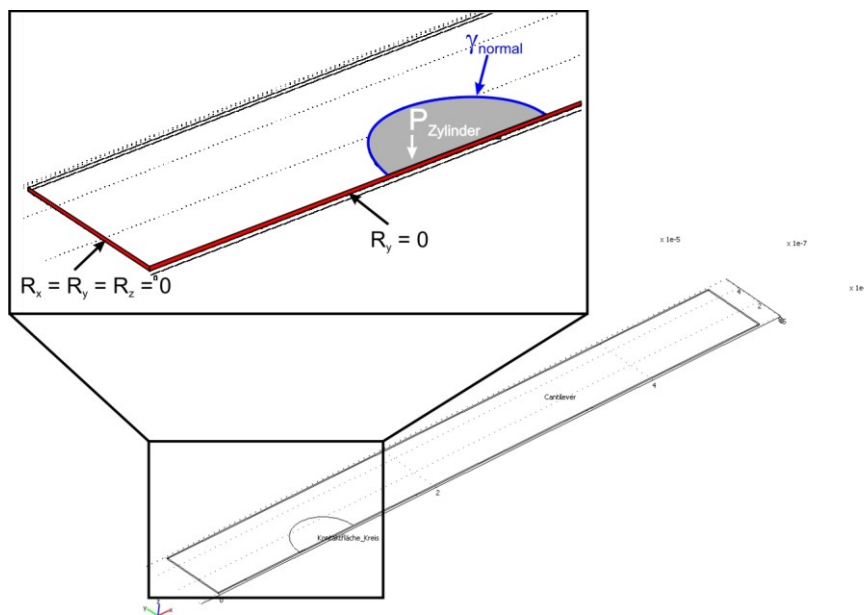


Abbildung 5.4 Screenshot aus Comsol Multiphysics mit dem Cantilever und der eingebetteten Kontaktfläche des rotationssymmetrischen Tropfens für das 2.5D- und 3D-Modell. Die Vergrößerung zeigt die Randbedingungen an der Einspannung, der Symmetrieebene und der Kontaktfläche des Tropfens.

Der einzige Unterschied zwischen dem 2.5D- und dem 3D-Modell in der Modellierung ist der Wert der Poisson-Zahl (vgl. Tabelle 4.1): Während für das 2.5D-Modell die Poisson-Zahl den Wert $\nu = 0$ annimmt, ist sie im 3D-Modell von Null verschieden und wird mit $\nu = 0.26$ angenommen (s. Gleichung (2.1) und Kapitel 2.1.2).

Auch in diesen beiden Modellen muss das Gitter in z-Richtung um den Faktor 7 skaliert werden. Da nur die halbe Geometrie simuliert wird, enthält das ursprüngliche, anisotrope Tetraedergitter ca. 790 Elemente. Nach den beiden adaptiven Verfeinerungen (Abbildung 5.5A) besitzt das lineare Gleichungssystem in beiden Modellen insgesamt ca. 45.000 Freiheitsgrade. Abbildung 5.5B zeigt die Auslenkung eines Cantilevers ($l = 500 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$) durch einen rotationssymmetrischen Tropfen ($a = 25 \mu\text{m}$, $\vartheta = 45^\circ$) für das 3D-Modell. Die maximale Auslenkung an der Cantileverspitze beträgt in beiden Modellen $z_{\text{max}} = 0.24 \mu\text{m}$, jedoch sind die Steigungen unterschiedlich (s. Kapitel 6.1).

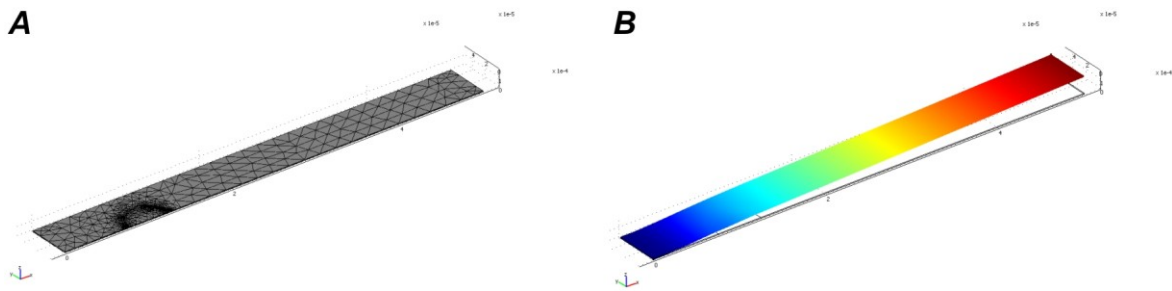


Abbildung 5.5 A) Zweifach adaptiv verfeinertes Gitter und B) Auslenkung eines Cantilevers ($l = 500 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$) durch einen rotationssymmetrischen Tropfen mit Kontaktradius $a = 25 \mu\text{m}$ und Kontaktwinkel $\vartheta = 45^\circ$ (3D-Modell mit $\nu = 0.26$).

5.1.3 Berechnung der Cantileversteigung

Die mit den verschiedenen Modellen vorhergesagte Cantileversteigung wird für $x \geq x_0 + a$ (vgl. Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5) als konstant angenommen. Da Comsol Multiphysics nur die Möglichkeit bietet, an (frei) definierten Punkten die Verschiebung (Auslenkung) in alle Raumrichtungen zu berechnen, kann die Steigung nicht automatisch ermittelt werden. Aus diesem Grund wird sie im Anschluss an die Simulationen in einem Postprocessing-Schritt in Matlab [THE MATHWORKS INC. 2007] bestimmt.

Dazu wird über den jeweils modellierten Cantilever ein sehr feines Gitter von Punkten in x- und y-Richtung mit einem Abstand von $\Delta x = \Delta y = 500 \text{ nm}$ auf die Oberfläche des Cantilevers ($z = 0$) gelegt (rote Punkte in Abbildung 5.6). Da diese frei definierten Punkte selten mit den Eckpunkten der Tetraeder übereinstimmen, an denen Comsol bereits eine Lösung berechnet hat, werden die gesuchten Verschiebungen in diesen vorgegebenen Punkten aus den jeweils naheliegendsten Gitterknoten automatisch interpoliert und Matlab in Form einer Matrix zur Verfügung gestellt. Um später die Steigung für den gesamten Cantilever visualisieren zu können, wird diese Matrix für das 2.5D- und 3D-Modell an der Symmetrieebene gespiegelt, so dass die Verschiebungen für den gesamten Cantilever vorliegen.

Aus dieser Matrix werden in einem ersten Schritt die Steigungen zwischen zwei benachbarten Punkten in Längsrichtung berechnet, beginnend am freien Cantileverende bis hin zur festen Einspannung (blaue Punkte in Abbildung 5.6):

$$\frac{dz}{dx|_{\text{Punkte}}} = \frac{z_i - z_{i+1}}{\Delta x_i} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, l : \Delta x_i \\ \Delta x_i = 500 \text{ nm} = \text{konst} \end{array} \quad (5.5)$$

Im nächsten Schritt wird die Differenz zwischen zwei benachbarten Steigungen ermittelt (schwarze Punkte in Abbildung 5.6)

$$\text{Differenz}_{\text{Steigungen}} = \frac{dz}{dx|_{\text{Punkte},i}} - \frac{dz}{dx|_{\text{Punkte},i+1}} \quad i = 1, 2, \dots, l : \Delta x_i - 1, \quad (5.6)$$

um anschließend diese Differenz, immer in Längsrichtung des Cantilevers, aufzusummieren (schwarz-grüne Punkte in Abbildung 5.6). Überschreitet diese Summe eine vorgegebene Schwelle $\varepsilon_{\text{Steigung}}$, so wird davon ausgegangen, dass ab diesem Punkt nicht mehr von einer konstanten Steigung gesprochen werden kann. Die erlaubte Differenz zwischen der Steigung am freien Ende und einem Punkt in der Nähe des Tropfenrandes darf in der Summe aller Differenzen $\varepsilon_{\text{Steigung}} = 10^{-4}$ nicht überschreiten. Dieser Wert hat sich beim Vergleich mit den experimentell ermittelten Steigungen als geeignet erwiesen und wird für alle Berechnungen verwendet.

Nachdem der Bereich identifiziert worden ist, in dem die Steigung hinter dem Tropfen als konstant angenommen werden kann, wird im nächsten Schritt der Mittelwert der Steigungen von diesem Punkt bis zum freien Ende ermittelt (braun-blaue Punkte in Abbildung 5.6). Aus diesen so ermittelten mittleren Steigungen in Längsrichtung wird abschließend nochmals der Mittelwert gebildet (braune Punkte in Abbildung 5.6). Dieser Wert entspricht dann der als konstant angenommen Steigung des Cantilevers hinter dem Tropfen ($x \geq x_0 + a$; vgl. Abbildung 4.1). Abbildung 5.6 zeigt schematisch die soeben beschriebenen Schritte zur Ermittlung der Cantileversteigung.

Da durch die zweimalige Differenzbildung zwei Freiheitsgrade verloren gehen würden, wird die Matrix der Verschiebungen um zwei zusätzliche Spalten mit Nullen erweitert (schwarz-graue Punkte in Abbildung 5.6). Bei der Berechnung der Steigungen bzw. der Differenz der Steigungen hat dies keinen Einfluss auf das Ergebnis, stellt jedoch sicher, dass alle zur Verfügung stehenden Informationen ausgenutzt werden.

Die Berechnung der Cantileversteigungen geschieht automatisch im Anschluss an die Simulationen. Neben dem ermittelten Wert der Steigung werden auch alle anderen verwendeten Parameter sowie die Werte der Verschiebungen in entsprechenden Dateien gesichert. Auf weitere Einzelheiten wird im nächsten Abschnitt (5.1.4) eingegangen.

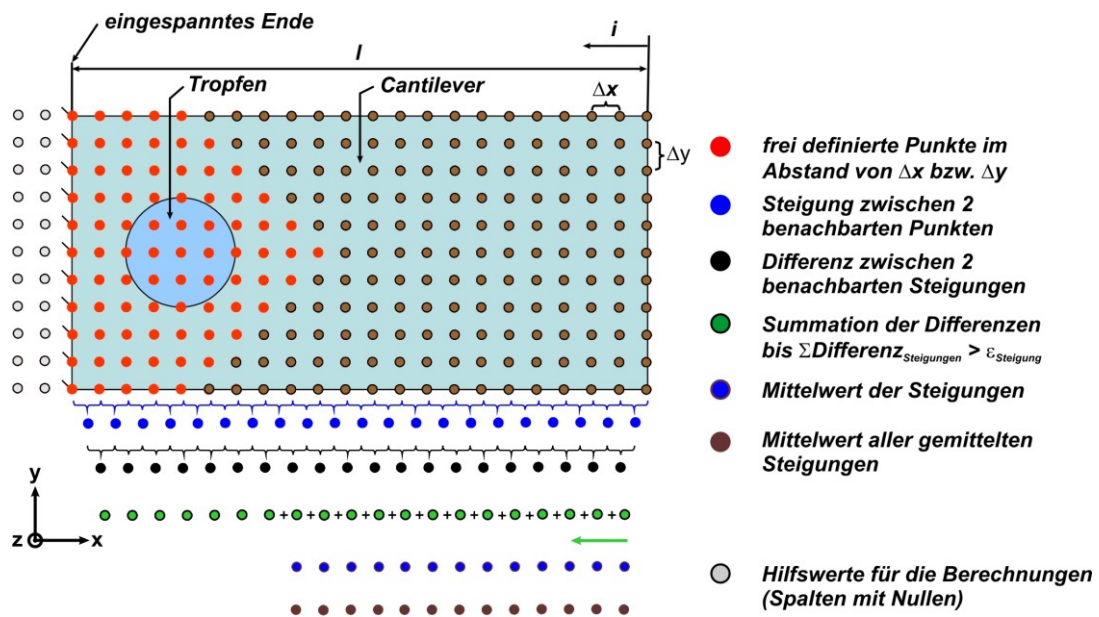


Abbildung 5.6 Ergänzende Illustration der notwendigen Schritte zur Berechnung der Cantileversteigung. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Schritte ist im Text zu finden.

5.1.4 Parametrisierte Simulationen mit Matlab

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, wird Matlab für die Ermittlung der Steigung aus den simulierten Verschiebungen (Auslenkungen) in z-Richtung verwendet. Da Comsol Multiphysics eng an Matlab angelehnt ist, ermöglicht das Programm nicht nur die direkte Kommunikation zwischen den beiden Programmen, sondern auch die Erstellung von Matlab m-Dateien aus den in Comsol definierten Modellen. Damit ist es möglich, Simulationen aus Matlab heraus zu starten und die Daten aus den Simulationen direkt in Matlab zu verwenden.

Davon wurde Gebrauch gemacht, indem die einmal für jedes der drei verwendeten Modelle erstellten Simulationen als m-Datei gespeichert und anschließend in Matlab voll parametrisiert wurden. Das hat den Vorteil, dass Matlab auf alle für die Simulation wichtigen Parameter direkt zugreifen kann und zusätzlich alle für das Postprocessing erforderlichen Daten von Comsol Multiphysics zur Verfügung stehen. Daraus ergibt sich der im Folgenden skizzierte Ablauf der Simulationen:

1. Der Benutzer stellt in Matlab die für die jeweilige Simulation benötigten Parameter zur Verfügung. Dazu zählen
 - a. Cantileverabmessungen (l , w , d) und Materialeigenschaften (E , ν , ρ_{CL})
 - b. Eigenschaften des Tropfens (a , g , x_0 , y_0)
 - c. Weitere Parameter (z. B. $\varepsilon_{\text{Steigung}}$, Δx , Δy , Anzahl der Gitteradaptionen, ...).
2. Matlab ruft mit diesen Parametern die Simulation auf, die in Comsol Multiphysics durchgeführt wird.

3. Comsol Multiphysics stellt Matlab nach Beendigung der Simulation die Verschiebungen in z-Richtung an den gewünschten Punkten in Form einer Matrix zur Verfügung.
4. Im Rahmen des Postprocessings berechnet Matlab aus diesen Verschiebungen die Steigung des Cantilevers (s. Kapitel 5.1.3) und speichert alle relevanten Daten im benötigten Format (*.mat, *.txt, *.xls).

Auf diese Weise konnten sehr effizient verschiedene Verdunstungsexperimente simuliert werden, da aus den Aufnahmen des Videomikroskopes zu diskreten Zeitpunkten die für die Simulation notwendigen Informationen über den Tropfen vorlagen. Des Weiteren erlauben die vollparametrisierten Simulationsmodelle „automatisierte“ Parameterstudien, Sensitivitätsanalysen sowie die „manuelle“ Erweiterung der Modelle durch Editieren der m-Dateien, z. B. in Form von anderen Randbedingungen.

5.1.5 Ermittlung der Cantileverdicke

Eine für die Simulation und damit auch für die berechnete Steigung sehr wichtige Größe ist die Bauteildicke d . Da sie aber bei den vorliegenden Dicken nur sehr schwer und aufwändig mit Hilfe von REM-Messungen zu ermitteln ist, wurde die Cantileverdicke zusätzlich zu diesen Messungen mit Hilfe einer Parameteranpassung im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Dazu wurden die Simulationsmodelle so modifiziert, dass sie mit der „Matlab Genetic Algorithm Toolbox“ von [CHIPPERFIELD *et al.* 1999] verwendet werden können. Der darin enthaltene „Genetische Algorithmus“ (kurz GA) optimiert eine oder mehrere Variablen innerhalb vorgegebener Randbedingungen bezüglich einer definierten Zielgröße. Eine kurze allgemeine Beschreibung Genetischer Algorithmen und des verwendeten GAs sind in Kapitel 10.11.1 zu finden. Daher soll hier nur kurz die Vorgehensweise angedeutet werden.

Die zu optimierende Variable ist in diesem Fall die Cantileverdicke. Alle weiteren Parameter des Cantilevers ($l, w, d, E, \nu, \rho_{CL}$) sowie die Tropfeneigenschaften (a, β, x_0, y_0) bleiben unverändert. Die Zielgröße, bezüglich derer die Dicke angepasst wird, ist die Summe der kleinsten Fehlerquadrate (FQS). Dahinter verbirgt sich hier die quadrierte Summe aller Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Steigungen für jeweils eine Verdunstungskurve.

Nachdem für die Cantileverdicke eine obere und untere Grenze als Randbedingung im GA definiert worden ist, startet der Algorithmus die parametrisierte Simulation und berechnet für die aktuell gewählte Dicke zu allen diskreten Zeitpunkten die Steigung (vgl. Abbildung 6.2). Anschließend werden die simulierten Steigungen mit den experimentell bestimmten verglichen und die Summe der quadrierten Fehler gebildet. Der GA versucht dann die so ermittelte Fehlerquadratsumme (FQS) durch Einsetzen immer neuer

Dicken zu minimieren. Als Abbruchkriterium für diese Optimierung dient die Änderung der Fehlerquadratsumme: Ändert sich diese innerhalb von 5 Läufen nicht mehr signifikant (betrachtet werden fünf Nachkommastellen), so gilt das Optimum als erreicht. Die bis dato mit der geringsten FQS bestimmte Dicke wird dann als Bauteildicke angenommen und mit der gemessenen Cantileverdicke verglichen (s. Kapitel 6.1).

5.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern

In den drei folgenden Abschnitten werden das Simulationsmodell zur Bestimmung der Resonanzfrequenz mit Hilfe von Comsol Multiphysics, die Vorgehensweise zur Bestimmung der Resonanzfrequenz aus der Cantileverdicke d sowie der Ablauf der durchgeführten Simulationen beschrieben. Wie in den einleitenden Worten zu diesem Kapitel erwähnt, werden auch die hier vorgestellten Simulationen mit dem Strukturmechanik-Modul von Comsol Multiphysics [COMSOL AB 2007] durchgeführt.

5.2.1 3D-Modell zur Berechnung der Resonanzfrequenz

Da es auch für die Bestimmung der Federkonstanten für eine beliebige Position des Tropfens keine allgemeine analytische Lösung gibt, werden zusätzlich zu den Experimenten Simulationen durchgeführt. In den Simulationen wird die für die Berechnung der Federkonstanten notwendige erste Resonanzfrequenz des Cantilevers sowohl mit als auch ohne einen aufsitzenden Tropfen ermittelt (vgl. Gleichung (4.23) und (4.24)).

Resonanzfrequenz eines Cantilevers ohne Tropfen

Die Bestimmung der Resonanzfrequenz für einen unbelasteten Kragbalken gehört zu den Standardaufgaben eines FE-Werkzeugs. Aus diesem Grund wird zunächst die Resonanzfrequenz f_0 eines unbelasteten Cantilevers mit Comsol Multiphysics ermittelt und mit der gemessenen Frequenz verglichen (Abbildung 5.7).

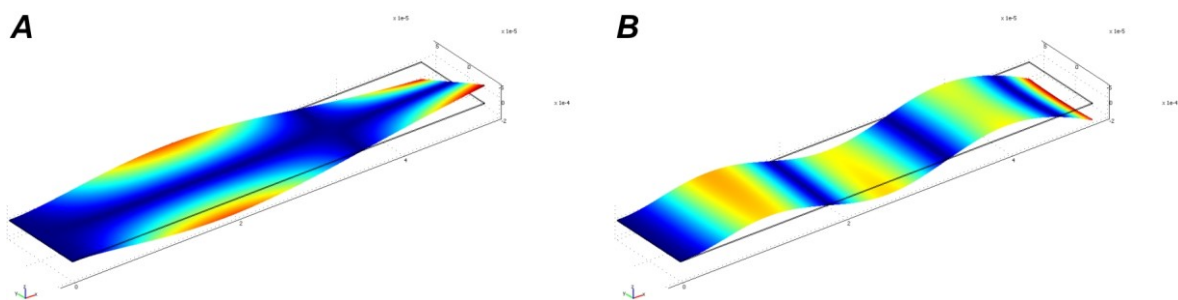


Abbildung 5.7 A) Fünfte ($f_{0,5} = 0.0063$ Hz) und B) sechste ($f_{0,6} = 0.0075$ Hz) Resonanzfrequenz eines unbelasteten Cantilevers ($l = 500 \mu\text{m}$, $w = 100 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$).

Der Aufbau des Modells ist denkbar einfach: Zunächst muss der Cantilever mit seinen bekannten Abmessungen (l , w , d) modelliert werden. Anschließend sind die Materialeigenschaften (E , ν , ρ_{CL}) und die Randbedingungen (feste Einspannung auf einer Stirnseite) zu definieren. Wie oben beschrieben wird das Gitter in z-Richtung um den Faktor 7 skaliert. Da hier jedoch die Resonanzfrequenz des Systems bestimmt werden soll,

wird statt des stationären Löses „Direct (Spooles)“ der Eigenwert-Löser gewählt. Mit dieser Einstellung können zwar beliebig viele Eigenwerte berechnet werden (vgl. Abbildung 5.7), allerdings wird zum Vergleich mit den Experimenten nur die erste Resonanzfrequenz benötigt. Zusätzlich wird für jede Simulation eine zweifache automatische Gitteradaption für 10^6 Elemente durchgeführt. Nach dieser zweiten Gitteradaption besitzt das Modell ca. 20.000 Freiheitsgrade.

Auch dieses 3D-Modell zur Berechnung der ersten Resonanzfrequenz eines unbelasteten Cantilevers wird vollständig parametrisiert, um beliebige Cantilever simulieren zu können.

Resonanzfrequenz eines Cantilevers mit aufsitzendem Tropfen

Auch für diesen Fall wird ein 3D-Simulationsmodell in der Comsol Multiphysics modelliert. Im Gegensatz zu den vorgestellten Simulationen im vorangegangenen Abschnitt 5.1 muss für die Ermittlung der Resonanzfrequenz eines belasteten Cantilevers der Tropfen jedoch mitsimuliert werden. Dabei kommt es weniger auf die genaue Form des Tropfens, als vielmehr auf seine Masse, seine Position und seinen Kontaktradius an. Daher wird aus Gründen der Einfachheit darauf verzichtet, den Tropfen als Kugelkalotte mit gegebenem Kontaktradius a und –winkel ϑ nachzubilden (vgl. Kapitel 2.2.1). An seiner Stelle wird ein Zylinder mit identischem Kontaktradius und gleicher Masse auf dem Cantilever platziert. Wie vorangegangene Vergleiche gezeigt haben, hat diese Annahme einen vernachlässigbaren Einfluss ($< 2\%$) auf die zu ermittelnden Resonanzfrequenzen, so dass durch diesen Schritt die Modellierung wesentlich vereinfacht wird.

Aus den Aufnahmen des Videomikroskops (vgl. Abbildung 3.1) sind sowohl der Radius r des fallenden Tropfens und damit seine Masse $m = (2/3) \rho_T \pi r^3$ als auch die Position $(x_0, y_0, 0)$ und der Kontaktradius a auf dem Cantilever bekannt. Da der Kontaktradius a_{Zyl} und die Masse m_{Zyl} des Zylinders identisch mit der des Tropfens sein müssen, berechnet sich die Höhe des Zylinders h_{Zyl} bei gleicher Dichte ρ_T des Wassertropfens zu

$$h_{Zyl} = \frac{m_{Zyl}}{a_{Zyl}^2 \rho_T \pi} \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} m_{Zyl} = m \\ a_{Zyl} = a \end{matrix} \quad (5.7)$$

Wie schon in den zuvor beschriebenen Simulationsmodellen wird der Cantilever mit den gegebenen Abmessungen l , w und d modelliert. Anschließend wird der „zylindrische Tropfen“ mit der berechneten Höhe h_{Zyl} und dem Radius a_{Zyl} mit seinem Schwerpunkt in $(x_0, y_0, 0)$ gezeichnet (Abbildung 5.8). Die Materialeigenschaften müssen nun sowohl für den Cantilever (s. Gleichung (2.1) mit $E_{CL} = 180 \text{ GPa}$, $\nu_{CL} = 0.26$, $\rho_{CL} = 2330 \text{ kg m}^{-3}$) als auch für den Wassertropfen definiert werden. Die wichtigste Größe des Tropfens ist in diesem Zusammenhang die Trägheitskraft des Tropfens, die sich aus seiner Masse ergibt. Daher wird entsprechend die Dichte von Wasser ($\rho_T = \rho_{H_2O} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$) ange-

setzt. Als weitere Größen müssen eine Poisson-Zahl und ein E-Modul angegeben werden.

Da die mögliche Schwingung des Tropfens die Resonanzschwingung des Cantilevers nicht behindern soll, haben sich nach Vergleichen mit den experimentell bestimmten Resonanzfrequenzen eine Poisson-Zahl von $\nu_T = 0.25$ und der E-Modul von Gummi ($E_T = 2 \text{ MPa}$) als sinnvolle Größen herausgestellt. Die Abweichungen zwischen den experimentell und den mit den genannten Größen ermittelten Resonanzfrequenzen weichen kaum voneinander ab (s. Kapitel 6.2.2). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Materialeigenschaften des als Zylinder idealisierten Tropfens die Schwingung des Cantilevers nicht beeinflussen.

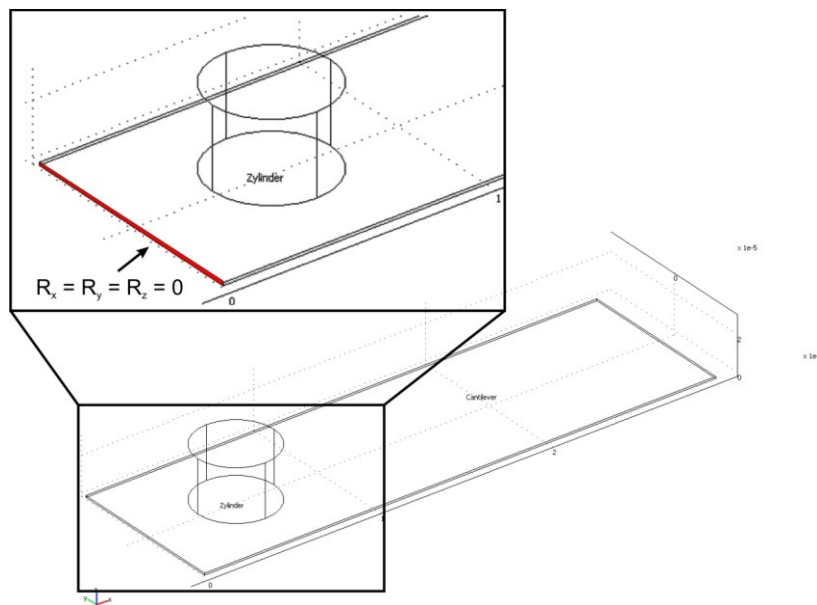


Abbildung 5.8 Screenshot aus Comsol Multiphysics mit dem Cantilever und dem als Zylinder nachgebildeten Tropfen. Die Vergrößerung zeigt die Randbedingungen an der Einspannung.

Neben der einzigen Randbedingung, der einseitigen festen Einspannung des Cantilevers, ist wiederum die Skalierung des Gitters um den Faktor 7 in z-Richtung zu definieren. Auf eine Nachbildung der durch den Tropfen verursachten Kräfte auf den Cantilever (P , γ_{normal} ; vgl. Kapitel 5.1) wird verzichtet, da die daraus resultierende Versteifung des Cantilevers keinen Einfluss auf die Federkonstante und damit die Resonanzfrequenz hat (vgl. Kapitel 6.1). Dies haben die zuvor durchgeführten Simulationen zur Tropfenverdunstung gezeigt (vgl. Kapitel 6.1).

Zur Lösung des resultierenden linearen Gleichungssystems wird ebenfalls wieder der Eigenwert-Löser verwendet (Abbildung 5.9, vgl. Kapitel 4.2). Zusätzlich werden zweimal maximal 10^6 Gitterelemente automatisch verfeinert. Nach dieser zweiten Gitteradaption besitzt das Modell ca. 60.000 Freiheitsgrade.

Wie Abbildung 5.8 zeigt, ist die Höhe des idealisierten Tropfens deutlich größer als die Cantileverdicke d . Um auszuschließen, dass die Schwingung des Tropfens, wie sie beispielsweise für höhere Resonanzfrequenzen in Abbildung 5.9B zu erkennen ist, die

Cantileverschwingung beeinflusst, werden Simulationen mit Zylindern geringerer Höhe durchgeführt. Dazu wird die Dichte des Tropfens um den Faktor zehn erhöht ($\rho_T = 10.000 \text{ kg m}^{-3}$), so dass sich entsprechend die Zylinderhöhe um eine Zehnerpotenz reduziert (vgl. Gleichung (5.7)). Sie liegt damit in der Größenordnung der Cantileverdicke, ist jedoch immer noch deutlich größer als die Cantileverdicke.

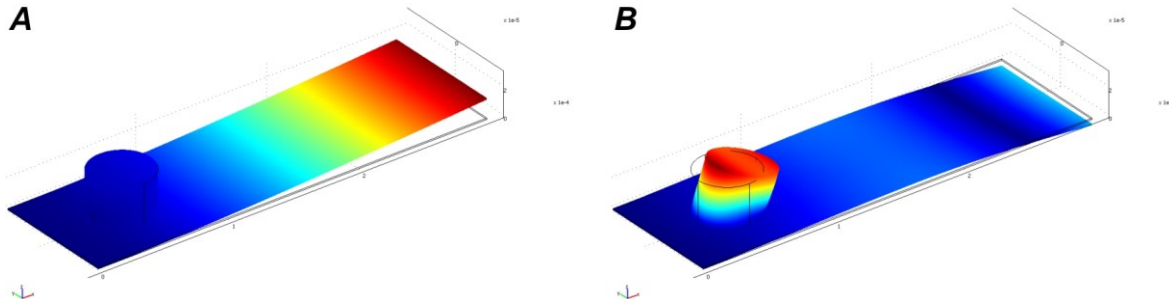


Abbildung 5.9 A) Erste ($f_{i,1} = 17845 \text{ Hz}$) und B) fünfte ($f_{i,5} = 188566 \text{ Hz}$) Resonanzfrequenz eines Cantilevers ($l = 297 \mu\text{m}$, $w = 90 \mu\text{m}$, $d = 1.04 \mu\text{m}$) mit einem als Zylinder idealisierten Tropfen ($m_{\text{Zyl}} = 45.8 \text{ ng}$, $a_{\text{Zyl}} = 22.21 \mu\text{m}$, $h_{\text{Zyl}} = 29.95 \mu\text{m}$). Der Mittelpunkt des Tropfens liegt bei $(x_0, y_0, z_0) = (52.64 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m})$.

Abbildung 5.10A zeigt das Gitter des Cantilevers aus Abbildung 5.8, jedoch mit den geänderten Eigenschaften des Zylinders und der ersten Resonanzfrequenz (Abbildung 5.10B). Die Abweichung zwischen der ersten Resonanzfrequenz mit den jeweils unterschiedlichen Dichten bzw. Höhen liegt bei lediglich 1.3 %. Sie nimmt aber erwartungsgemäß für höhere Resonanzfrequenzen deutlich zu. Dieses Ergebnis wurde für verschiedene Vergleiche reproduziert, so dass der Einfluss der Zylinderhöhe für die hier zu berücksichtigende erste Resonanzfrequenz als vernachlässigbar angesehen werden kann, da er zudem deutlich unter der angenommenen Messgenauigkeit des iPIA von $\pm 5 \%$ liegt.

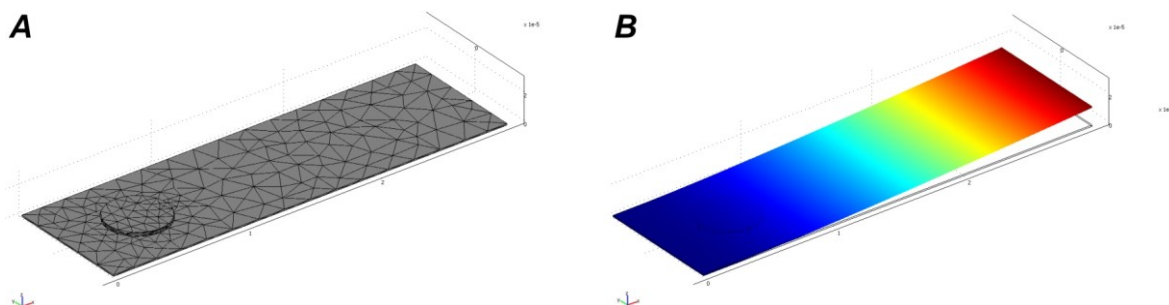


Abbildung 5.10 A) Gitter des Cantilevers aus Abbildung 5.9, jedoch mit einer modifizierten Tropfendichte von $\rho_T = 10.000 \text{ kg m}^{-3}$ und einer dementsprechenden Zylinderhöhe von $h_{\text{Zyl}} = 2.995 \mu\text{m}$. B) Erste Resonanzfrequenz ($f_{i,1} = 17617 \text{ Hz}$) des Systems. Der Unterschied gegenüber der in Abbildung 5.9A gezeigten Resonanzfrequenz beträgt 1.3 %.

Das erstellte 3D-Simulationsmodell wurde wie schon die Modelle zuvor als Matlab m-Datei gespeichert und für weitere Simulationen vollständig parametrisiert (s. Kapitel 5.2.3).

5.2.2 Berechnung der Federkonstanten aus der Cantileverdicke

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde, erlauben die vollparametrisierten Simulationsmodelle Parameterstudien für beliebige Cantilever, Tropfeneigenschaften und vor allem Tropfenpositionen in einer sogenannten „Vorwärts-Simulation“. Mit Hilfe dieser Vorwärts-Simulation kann die experimentelle Methode überprüft werden, indem bekannte Parameter (E_{CL} , ν_{CL} , ρ_{CL} , l , w , d , E_T , ν_T , ρ_T , a_T , h_T) in die Simulation zur Berechnung der Resonanzfrequenzen f_0 bzw. f_i eingesetzt und die so ermittelten Resonanzfrequenzen mit den gemessenen verglichen werden.

Da aber zur Berechnung der Federsteifigkeit die Cantileverdicke in der dritten Potenz eingeht (s. Gleichung (4.18)) und gerade diese bei der sehr geringen Dicke nur schwer und aufwändig mit Hilfe von REM-Messungen ermittelt werden kann (vgl. auch Kapitel 5.1.5), wird zusätzlich mittels einer „inversen Simulation“ die Cantileverdicke d bestimmt. Bei der inversen Simulation wird die gesuchte Größe „Bauteildicke“ in Abhängigkeit gegebener Größen bestimmt. Da die Resonanzfrequenz mit dem iPIA sehr genau ermittelt werden kann, wird sie entsprechend als Parameter für die Optimierung vorgegeben. Gesucht wird dann die Dicke, bei der der Fehler zwischen simulierter und gemessener Resonanzfrequenz ($\varepsilon_{Res} = (f_{Sim} - f_{Exp}) / f_{Exp}$) minimal ist.

Im Gegensatz zur Bestimmung der Cantileverdicke für den gesamten Verdunstungsprozess (5.1.5) ist die Optimierung in diesem Fall deutlich einfacher, da nur eine Simulation für jede Tropfenposition zur Fehlerbestimmung notwendig ist und vor allem ein linearer Zusammenhang zwischen ε_{Res} und der Dicke d besteht: Bei einer optimal bestimmten Dicke ist der Fehler ε_{Res} gerade gleich Null (Nulldurchgang), so dass ein negatives Vorzeichen des Fehlers eine zu klein gewählte Dicke signalisiert und entsprechend aus einer zu großen Dicke ein positives Vorzeichen resultiert.

Aus diesem Grund kann die Optimierung mit dem in Matlab integrierten Optimierer *fzero* erfolgen, der entsprechend versucht, die Zielgröße ε_{Res} möglichst auf Null zu minimieren. Ist die Abweichung zwischen simulierter und gemessener Resonanzfrequenz mit einer gewählten Bauteildicke gleich Null oder kleiner als 0.1 %, wird die Optimierung sofort abgebrochen. Sollte dieses Abbruchkriterium nicht erreicht werden, terminiert die Optimierung automatisch nach einer bestimmten Anzahl von Simulationen (hier 30 Läufe). Die bis dato bestimmte Dicke mit der geringsten Abweichung wird als „optimale“ Bauteildicke angenommen.

Aus den so ermittelten Dicken wird die Federkonstante des Cantilevers anschließend durch Einsetzen der Bauteildicke in Gleichung (4.18) berechnet. Diese Vorgehensweise wird sowohl für den unbelasteten Cantilever zur Ermittlung von f_0 als auch für den mit einem Tropfen belasteten Cantilever zur Ermittlung von f_i durchgeführt.

5.2.3 Ablauf der Simulation

Um die erstellten Simulationsmodelle zu validieren, werden die im Rahmen der „Vorwärts-Simulation“ bestimmten Resonanzfrequenzen sowohl mit den experimentell ermittelten Resonanzfrequenzen des unbelasteten als auch des belasteten Cantilevers verglichen. Als Bauteildicke wird jeweils der Wert verwendet, der mit der Methode des thermischen Rauschens (TNM; vgl. Kapitel 2) bestimmt wurde. Daraus ergibt sich für die Vorwärts-Simulationen folgender Ablauf:

1. Der Benutzer stellt in Matlab die für die jeweilige Simulation benötigten Parameter (l , w , d , E_{CL} , ν_{CL} , ρ_{CL} , a_{Zyl} , h_{Zyl} , x_0 , y_0 , E_T , ν_T , ρ_T , Anzahl der Gitteradaptionen, ...) zur Verfügung.
2. Matlab ruft mit diesen Parametern die Comsol Multiphysics Simulation auf.
3. Comsol Multiphysics stellt Matlab nach Beendigung der Simulation die berechneten Resonanzfrequenzen zur Verfügung.
4. Im Rahmen des Postprocessings berechnet Matlab den Fehler ε_{Res} und speichert alle relevanten Daten im benötigten Format (*.mat, *.txt, *.xls).

Für die Bestimmung der Cantileverdicke mittels der inversen Simulation (Abschnitt 5.2.2) ergibt sich ein leicht modifiziertes Vorgehen:

1. Der Benutzer stellt in Matlab die für die jeweilige Simulation benötigten Parameter (l , w , E_{CL} , ν_{CL} , ρ_{CL} , a_{Zyl} , h_{Zyl} , x_0 , y_0 , E_T , ν_T , ρ_T , f_0 , f_i , Anzahl der Gitteradaptionen, ...) zur Verfügung. Die zu bestimmende Bauteildicke d ist entsprechend die gesuchte Größe für den Optimierer, der Fehler ε_{Res} die entsprechende Zielgröße.
2. Matlab ruft mit diesen Parametern den Optimierer *fzero* auf, der die Comsol Multiphysics Simulation startet.
3. Comsol Multiphysics stellt Matlab die berechnete Resonanzfrequenz zur Verfügung.
4. Im Rahmen des Postprocessings berechnet Matlab den Fehler ε_{Res} , so dass *fzero* die optimale Bauteildicke bestimmt. Dies geschieht sowohl für den belasteten Cantilever für jede einzelne Tropfenposition als auch für den unbelasteten Cantilever mit entsprechend nur einer Simulation.
5. Da sich für den belasteten Cantilever für jede Tropfenposition eine andere „optimale Dicke“ ergeben kann, wird jeweils für eine Versuchsreihe der Mittelwert über alle Dicken gebildet und dieser Mittelwert als Dicke des Cantilevers angenommen.
6. Die Federkonstante K wird jeweils durch Einsetzen der zuvor ermittelten Dicke in Gleichung (4.18) berechnet.

7. Um zusätzlich einen Vergleich zwischen den so ermittelten Dicken (eine für den unbelasteten, eine für den belasteten Cantilever) und der mit Hilfe der Methode des thermischen Rauschens ermittelten Dicke zu ermöglichen, werden nun noch einmal drei Simulationsläufe mit diesen drei Dicken für jede einzelne Tropfenposition auf dem Cantilever durchgeführt.
8. Im Anschluss daran ermittelt Matlab in einem Postprocessing zunächst für jede Tropfenposition den Fehler ε_{Res} . Diese Fehler werden jeweils für einen Simulationslauf gemittelt und miteinander verglichen.
9. Zum Abschluss werden alle relevanten Daten im benötigten Format (*.mat, *.txt, *.xls) gespeichert.

6. Ergebnisse

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln sollen auch die Ergebnisse zum Abschluss dieses ersten Teils getrennt nach den beiden Fragestellungen, Untersuchung der Tropfenverdunstung und Bestimmung der Cantilever-Federkonstanten, behandelt werden. Eine abschließende Einordnung der Ergebnisse in den Gesamtkontext dieser Arbeit ist in Teil 4 (Kapitel 17) zu finden.

6.1 Untersuchung der Tropfenverdunstung

Bevor auf die Ergebnisse der Simulationen von schnell und langsam verdunstenden Tropfen im Vergleich zu den durchgeführten Experimenten eingegangen wird, soll zunächst gezeigt werden, dass die drei Modelle die Auslenkung des Cantilevers in einer unterschiedlichen Genauigkeit beschreiben. Die Ergebnisse sind auszugsweise auch in [BONACCURSO *et al.* 2005b; BONACCURSO *et al.* 2008; HASCHKE *et al.* 2006a; HASCHKE *et al.* 2006d; HASCHKE *et al.* 2005a; HASCHKE *et al.* 2005b; LAUTENSCHLAGER 2007; LAUTENSCHLAGER *et al.* 2005] zu finden.

6.1.1 Gegenüberstellung von 2D-, 2.5D- und 3D-Modell

Um die unterschiedliche Genauigkeit der drei Modelle zu demonstrieren, wurden Simulationen für einen Wassertropfen mit Kontaktradius $a = 45 \mu\text{m}$, einem Kontaktwinkel von $\vartheta = 30^\circ$ und einer Oberflächenspannung von $\gamma = 0.072 \text{ N m}^{-1}$ durchgeführt. Der Tropfenmittelpunkt liegt auf der Längsachse des Cantilevers ($y_0 = 0$; vgl. Abbildung 4.1; Gleichung (5.1)) im Abstand $x_0 = 120 \mu\text{m}$ von der festen Einspannung auf einem Cantilever der Länge $l = 600 \mu\text{m}$, der Breite $w = 90 \mu\text{m}$ und der Dicke $d = 1 \mu\text{m}$. Der Cantilever besitzt einen E-Modul von $E = 180 \text{ GPa}$ und eine Dichte von $\rho_{\text{CL}} = 2330 \text{ kg m}^{-3}$. Die Poisson-Zahl ergibt sich entsprechend aus Tabelle 4.1. Abbildung 6.1 zeigt die verschiedenen Cantileverprofile in Längsrichtung entlang der Symmetrielinie ($y = 0$).

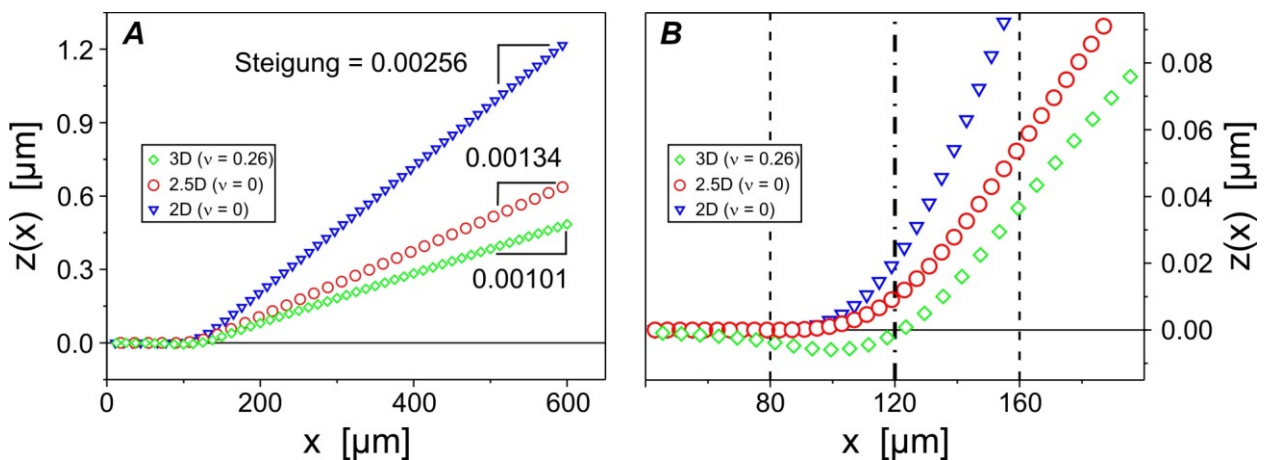


Abbildung 6.1 A) Simulierte Cantileverprofile für die verschiedenen Modelle; B) Detailansicht der Profile im Bereich der Kontaktfläche. Die Strich-Punkt-Linie markiert den Mittelpunkt des Tropfens, die gestrichelten Linien die TPL. Folgende Symbole werden verwendet: (∇) 2D-Modell, (\circ) 2.5D-Modell und (\diamond) 3D-Modell mit $\nu = 0.26$ (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]).

Die Steigung des 2D-Modells ist annähernd doppelt so groß wie die des 2.5D-Modells. Das ist darauf zurückzuführen, dass hier ein idealisierter, zylindrischer und nicht ein kreisrunder Tropfen betrachtet wird. Daher sind die Oberflächenspannungen deutlich überbewertet. Vergleicht man die simulierten Steigungen des 2D- und des 2.5D-Modells mit den analytisch berechneten Steigungen (vgl. Gleichungen (4.9) bzw. (4.14)), so liegen die Unterschiede allesamt deutlich unter 1%. Dies ist ein deutlicher Beleg für die Gültigkeit der aufgestellten Modelle.

Das 3D-Modell berücksichtigt eine realistische Poisson-Zahl von $\nu = 0.26$ (Tabelle 4.1). Dementsprechend unterscheidet sich die ermittelte Steigung auch deutlich von der des 2.5D-Modells, und zwar um etwa 26 %. Dieses Ergebnis lässt sich für verschiedenste Tropfengrößen mit beliebigen Positionen auf dem Cantilever reproduzieren.

Die Erklärung für die unterschiedliche Genauigkeit des 2.5D- und des 3D-Modells liegt in der Fähigkeit des 3D-Modells mit einer realistischen Poisson-Zahl von $\nu = 0.26$, nicht nur die Verwölbung des Cantilevers in Längsrichtung, sondern auch in transversaler Richtung zu beschreiben. Das 2.5D-Modell mit einer Poisson-Zahl von Null ist dazu nicht in der Lage und sagt daher im Vergleich zum Experiment eine zu hohe Cantileversteigung voraus. Gleiches gilt für die Verwölbung des Cantilevers im Bereich der Kontaktfläche. Auch hier kann nur das 3D-Modell mit einer realistischen Querkontraktionszahl die richtige Cantilevergeometrie vorhersagen (Abbildung 6.1B; vgl. auch Kapitel 6.2). Gleichwohl stimmen die analytisch berechneten Steigungen und die mit Hilfe der Simulationen ermittelten Steigungen für das 2D- und 2.5D-Modell mit einem Fehler unter 1 % sehr gut überein (s. oben).

Diese Simulationsergebnisse belegen, dass der Erklärungsversuch für die im Vergleich zu den Experimenten um 20 – 25 % zu hoch vorhergesagten Steigungen (s. Gleichungen (4.9) bzw. (4.14)) in [BONACCURSO und BUTT 2005], nicht haltbar ist. Dort wurde vermutet, dass der Unterschied zwischen der experimentell ermittelten und analytisch berechneten Steigung aufgrund der nicht berücksichtigten Querverwölbung und der damit einhergehenden Versteifung des Cantilevers zu erklären ist. Die Ergebnisse in Abbildung 6.1 zeigen aber deutlich, dass es durch die Verwölbung des Cantilevers in transversaler Richtung nicht zu einer nennenswerten Veränderung der Federsteifigkeit kommt. Somit ist der Unterschied nur darauf zurückzuführen, dass das analytische Modell von Bonaccurso und Butt (und damit entsprechend das 2.5D-Modell) auf der Balkentheorie basiert und daher nicht in der Lage ist, alle Materialeigenschaften des Cantilevers, vor allem aber die Poisson-Zahl, zu berücksichtigen.

6.1.2 Untersuchung des gesamten Verdunstungsprozesses

Um das 3D-Modell zu validieren, wurden die Ergebnisse der Simulationen mit experimentell ermittelten Daten aus [BONACCURSO und BUTT 2005] verglichen. Wie eingangs erwähnt, wurde der gesamte Verdunstungsprozess mit schnell verdunstenden Wasser-

tropfen (s. Tabelle 3.1) untersucht. Parallel zur Aufzeichnung der Cantileversteigung mit dem iPIA wurden mit Hilfe des Videomikroskopes Bilder des Verdunstungsprozesses aufgenommen, aus denen dann Kontaktwinkel und -radius bestimmt wurden (vgl. Abbildung 3.1). Die so ermittelten Daten werden in Gleichungen (5.4) und (5.3) eingesetzt und zur Berechnung der Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung und des Laplace-Drucks P in den Simulationen verwendet. Bis auf die Cantileverdicke werden für die Simulationen die zuvor bestimmten Abmessungen des Cantilevers verwendet (s. Tabelle 3.2). Normalerweise wird die Cantileverdicke in einer unabhängigen Messung bestimmt, z. B. mit einem Rasterelektronenmikroskop oder der Methode des thermischen Rauschens. Der Fehler dieser hochentwickelten Methoden liegt etwa in der Größenordnung von $\pm 5\%$ und ist damit, bei der kubischen Abhängigkeit der Steigung von der Cantileverdicke, ein nicht zu vernachlässigender Wert. Aus diesem Grund wird die Bauteildicke mit Hilfe einer Optimierung im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate (englisch: full least-squares fitting) ermittelt (s. Kapitel 5.1.5).

Die auf diesem Weg ermittelte Cantileverdicke von $d = 0.937 \mu\text{m}$ weicht von der experimentell mit Hilfe der thermischen Rauschmethode bestimmten Dicke lediglich um 1.3% ab ($d = 0.95 \pm 0.3 \mu\text{m}$; Cantilever #1, Tabelle 3.2) und stimmt auch für den gesamten Verdunstungsprozess sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Wie Abbildung 6.2B zeigt, beschreibt das 3D-Modell die Steigung des Cantilevers deutlich besser als das 2.5D-Modell. Ein quantitativer Vergleich der beiden Modelle mit den experimentell ermittelten Steigungen zeigt, dass die Summe der kleinsten Fehlerquadrate von $1.192 \cdot 10^{-5}$ für das 2.5D-Modell auf $5.538 \cdot 10^{-7}$ verringert werden konnte. Auch der mittlere, relative Fehler nimmt von ca. 44% auf etwa 11% ab (Abbildung 6.2C). Betrachtet man nur den Bereich bis $t = 1.25 \text{ s}$, so ist der mittlere Fehler im 3D-Modell mit etwa 3% nochmals deutlich geringer. Auch für das 2.5D-Modell ist der Fehler für $t < 1.25 \text{ s}$ mit ca. 31% signifikant kleiner als für die gesamte Verdunstungszeit. Der starke Anstieg der Fehler für $t > 1.25 \text{ s}$ ist dadurch zu erklären, dass zu dieser Zeit der Tropfen schon so weit verdunstet ist, dass die Auflösungsgrenze des Videomikroskops erreicht wird (vgl. Kapitel 17.1). Daher können Kontaktwinkel bzw. -radius nicht mehr genau ermittelt werden. Da diese beiden Werte aber unmittelbar in die Simulationen einfließen, resultieren daraus die deutlich größeren Fehler. Aus demselben Grund sind diese Kurven (Abbildung 6.2B) nicht so glatt wie die experimentell aufgezeichneten Kurven. Es ist also anzunehmen, dass die aus den Bildern des Videomikroskops ermittelten Werte, zumindest für die letzte Verdunstungsphase, nicht exakt zu bestimmen sind. Neben der schwer zu bestimmenden Cantileverdicke ist dies eine weitere mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment.

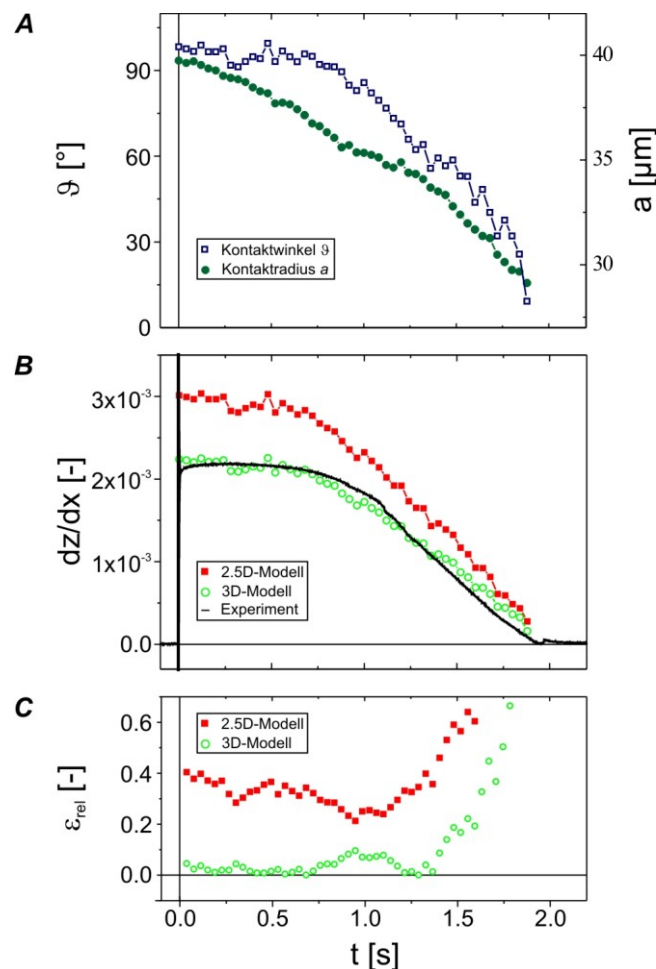


Abbildung 6.2 A) Kontaktradius (●) und Kontaktwinkel (□) des Tropfens, ermittelt aus den Bildern des Videomikroskops, aufgetragen über die Zeit. B) Vergleich der experimentell ermittelten Steigungen (—) mit den Simulationen, 2.5D-Modell (■) bzw. 3D-Modell (○). C) Relativer Fehler des 2.5D-Modells (■) bzw. des 3D-Modells (○) im Vergleich mit den experimentellen Werten. Eigenschaften des Tropfens: Anfänglicher Kontaktwinkel $\vartheta = 93^\circ$, Kontaktradius $a = 41 \mu\text{m}$; Cantileverabmessungen: $l = 750 \mu\text{m}$, $w = 90 \mu\text{m}$, $d = 0.937 \mu\text{m}$.

6.1.3 Untersuchung der gesamten Verbiegung des Cantilevers

Mit Hilfe des optischen, konfokalen Profilometers (μsurf) und der nicht bzw. langsam verdunstenden Tropfen konnten erstmals Aufnahmen von der Längs- und Querverwölbung eines Tropfens in einem quasi-stationären Zustand gemacht werden. Mit den so gewonnenen Daten kann das 3D-Simulationsmodell einer noch genaueren Validierung unterzogen werden, da das komplette Profil des verbogenen Cantilevers vorliegt. Abbildung 6.3A zeigt einen Chip mit 8 Silizium-Cantilevern wie sie auch für die Experimente verwendet wurden. Eine dreidimensionale Aufnahme von drei dieser acht Cantilevern mit Hilfe des Profilometers ist in Abbildung 6.3B zu sehen. Deutlich zu erkennen ist ein OMCTS-Tropfen (octamethyl-cyclo-tetrasiloxan Tropfen, s. Tabelle 3.1) auf Cantilever #4. Der Tropfen bildet an der 3-Phasengrenzlinie mit der Oberfläche einen Kontaktwinkel von $\vartheta = 3^\circ$ und benetzt eine Kontaktfläche mit einem Radius von etwa $a = 45 \mu\text{m}$.

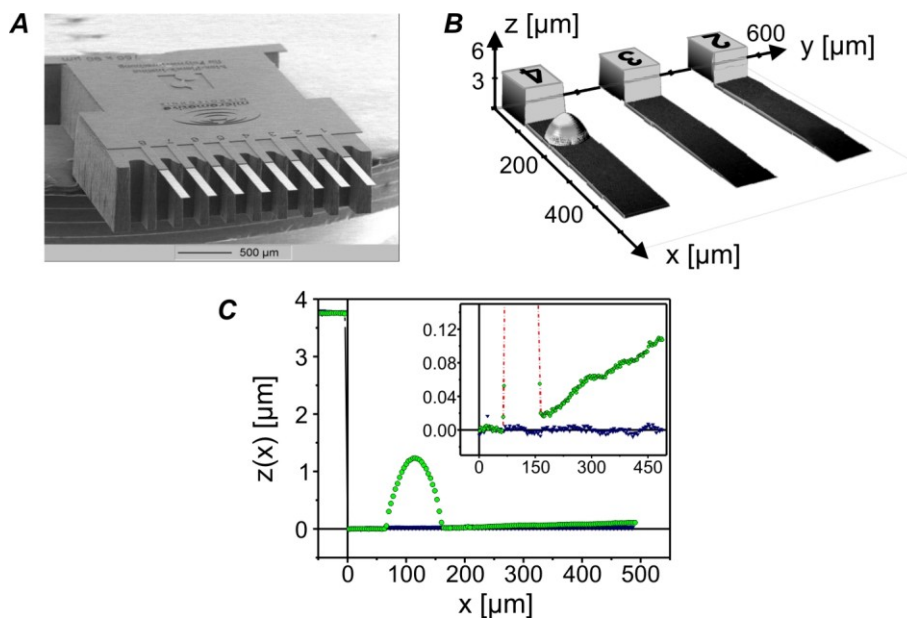


Abbildung 6.3 A) REM-Aufnahme von einem Chip mit 8 Octosensis-Cantilevern (vgl. 3.1). B) Profilometer-Aufnahme von 3 Cantilevern. Der OMCTS-Tropfen sitzt auf Cantilever 4, formt mit diesem einen Kontaktwinkel von ca. 3° und benetzt eine Kontaktfläche mit einem Radius von ca. $45 \mu\text{m}$. C) Profile des Cantilevers in Längsrichtung, vor (\blacktriangledown) und nach (\bullet) dem Aufprall des Tropfens. Die Vergrößerung zeigt die Cantileverauslenkung in z-Richtung.

Abbildung 6.3C zeigt zwei Profile des Cantilevers entlang seiner Längsachse, eines vor und eines nach dem Aufprall des Tropfens. Die Profile sind so dargestellt, dass der Cantilever in Ruhelage waagrecht liegt. Die Vergrößerung zeigt deutlich, dass dieser nicht absolut plan ist. Der quadratische Mittelwert der Rauigkeit über den gesamten Cantilever beträgt ungefähr $5(\pm 1) \text{ nm}$, die Peak-zu-Peak Rauigkeit sogar ca. $20(\pm 5) \text{ nm}$. Gut zu erkennen ist auch die Auslenkung am freien Ende des Cantilevers um ca. 100 nm nach oben.

Um noch größere Auslenkungen zu erhalten, werden aufgrund der größeren Oberflächenspannung für die weiteren Versuche Tropfen der ionischen Flüssigkeit (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, vgl. Tabelle 3.1) verwendet. Der anfängliche Kontaktradius dieses Tropfens ist mit ca. $45 \mu\text{m}$ identisch, während der Kontaktwinkel deutlich größer ($\vartheta = 67.3^\circ$) als der des OMCTS-Tropfens ist. Der Mittelpunkt des Tropfens liegt in $(x_0, y_0, z_0) = (147 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m}, 0 \mu\text{m})$, gemessen von der festen Einspannung.

Für die Experimente wird Cantilever #3 ($l = 600 \mu\text{m}$, $w = 90 \mu\text{m}$; s. Tabelle 3.2) mit einem E-Modul von $E = 180 \text{ GPa}$ und einer Poisson-Zahl von $\nu = 0.26$ verwendet. Die Cantileverdicke wird wiederum mit zwei Methoden bestimmt: Einmal mit der Methode des thermischen Rauschens ($d_{\text{TNM}} = 709(\pm 0.02) \mu\text{m}$) und einmal mit Hilfe eines Fits an die Messwerte im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate ($d_{\text{Sim}} = 697 \mu\text{m}$; vgl. Kapitel 5.1.5). Der Unterschied zwischen den so bestimmten Dicken liegt wiederum bei akzeptablen 1.7%, so dass für die Simulationen die Dicke von $d_{\text{Sim}} = 697 \mu\text{m}$ verwendet wird.

Abbildung 6.4A zeigt die gesamte Auslenkung des Cantilevers. Gut zu erkennen ist die im Vergleich zum OMCTS-Tropfen (vgl. Abbildung 6.3C) nahezu doppelt so große Auslenkung am freien Ende von ca. 200 μm . Auf der eingefügten Vergrößerung ist die Detailaufnahme der Kontaktfläche zu sehen, mit der besonders die Verwölbung unter dem Tropfen hervorgehoben werden soll. Die Strich-Punkt-Linie markiert den Mittelpunkt des Tropfens, die durchgezogenen Linien die 3-Phasengrenzlinie.

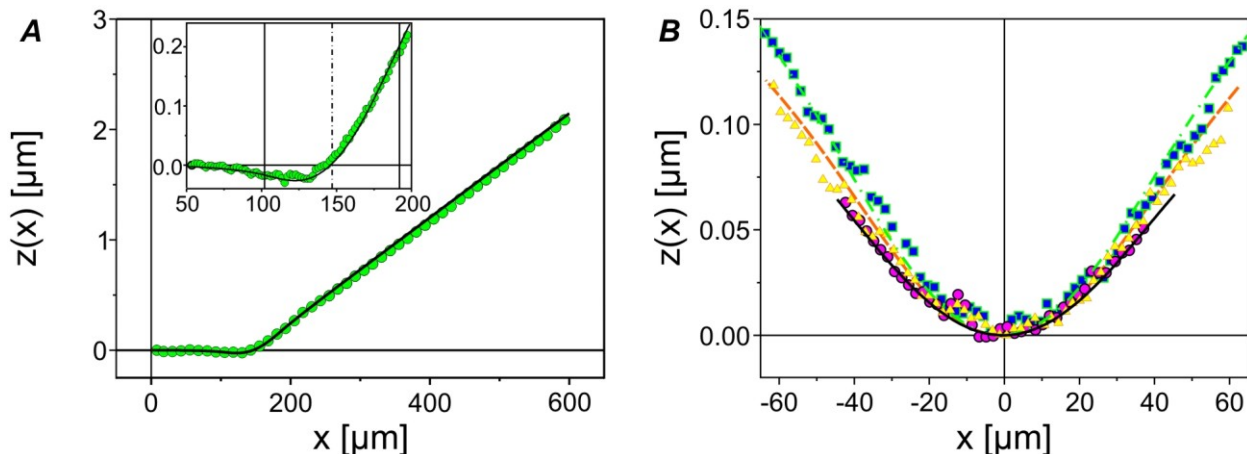


Abbildung 6.4 A) Experimentell ermitteltes (●) und simuliertes (—) Profil (3D-Modell) des Cantilevers entlang seiner Längsachse (Symmetrieebene). Die Vergrößerung zeigt eine Detailaufnahme im Bereich der Kontaktfläche. Die Strich-Punkt-Linie kennzeichnet den Mittelpunkt des Tropfens bei $x_0 = 147 \mu\text{m}$, die durchgezogenen Linien die 3-Phasengrenzlinie. B) Experimentell ermittelte (■, ▲, ●) und mit dem 3D-Modell simulierte (—, - - -, - · - ·) Profile unter 0° , 45° und 90° zur Cantileverlängsachse. Die Profile sind so verschoben, dass der Mittelpunkt des Tropfens jeweils bei $x = 0$ liegt (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]).

Abbildung 6.4B zeigt drei weitere Schnitte durch den Mittelpunkt des Tropfens: Der erste entlang der Längsachse des Cantilevers (0° ; ■ und - · - ·), der zweite unter 45° zur Längsachse (▲ und - -) und der dritte parallel zur Einspannung des Cantilevers (90° ; ● und —). Alle Kurven wurden so verschoben, dass der Mittelpunkt des Tropfens bei $x = 0 \mu\text{m}$ liegt. Dadurch sollen vor allem zwei Dinge hervorgehoben werden:

1. Der Cantilever verbiegt sich nahezu symmetrisch unter dem Tropfen, aber
2. die Verbiegung in Querrichtung (90°) ist geringer als in Längsrichtung des Cantilevers (0°).

In der Tat würde sich ein idealisierter, quadratischer Cantilever mit vier freien Seiten aus Symmetriegründen vollkommen rotationssymmetrisch unter dem Tropfen verbiegen. In der Realität wird diese Symmetrie aber durch die im Vergleich zur Breite deutlich größere Cantileverlänge und vor allem durch die einseitige Einspannung aufgehoben. Je näher der Tropfen an der Einspannung sitzt, desto mehr wird seine Querverwölbung an dieser Seite durch die Einspannung verhindert, so dass man nicht mehr von einer rotationssymmetrischen Deformation sprechen kann. Dieser Einfluss wird jedoch immer geringer, je weiter der Tropfen von der Einspannung hin zum freien Ende platziert wird. Während Standard-Cantilever zu kurz sind, um diesen Effekt experimentell zu

untersuchen, kann das 3D-Simulationsmodell dieses Problem nachbilden, so dass keine Notwendigkeit besteht, ein „ideales“ Experiment durchzuführen.

Ein weiterer Beleg für die hohe Genauigkeit des 3D-Modells zeigt Abbildung 6.5. Für das zuletzt betrachtete Experiment sind jeweils die Auslenkungen in z-Richtung für den gesamten Cantilever gezeigt: In der oberen Hälfte die simulierten Auslenkungen, in der unteren Hälfte die experimentell ermittelten Auslenkungen aus der Aufnahme des konfokalen Mikroskops. Die nahezu exakte Übereinstimmung der Farben zeigt deutlich, dass die Simulation die Verwölbung des gesamten Cantilevers in allen Raumrichtungen sehr gut beschreibt. Der durchschnittliche relative Fehler liegt hier unter 5 %.

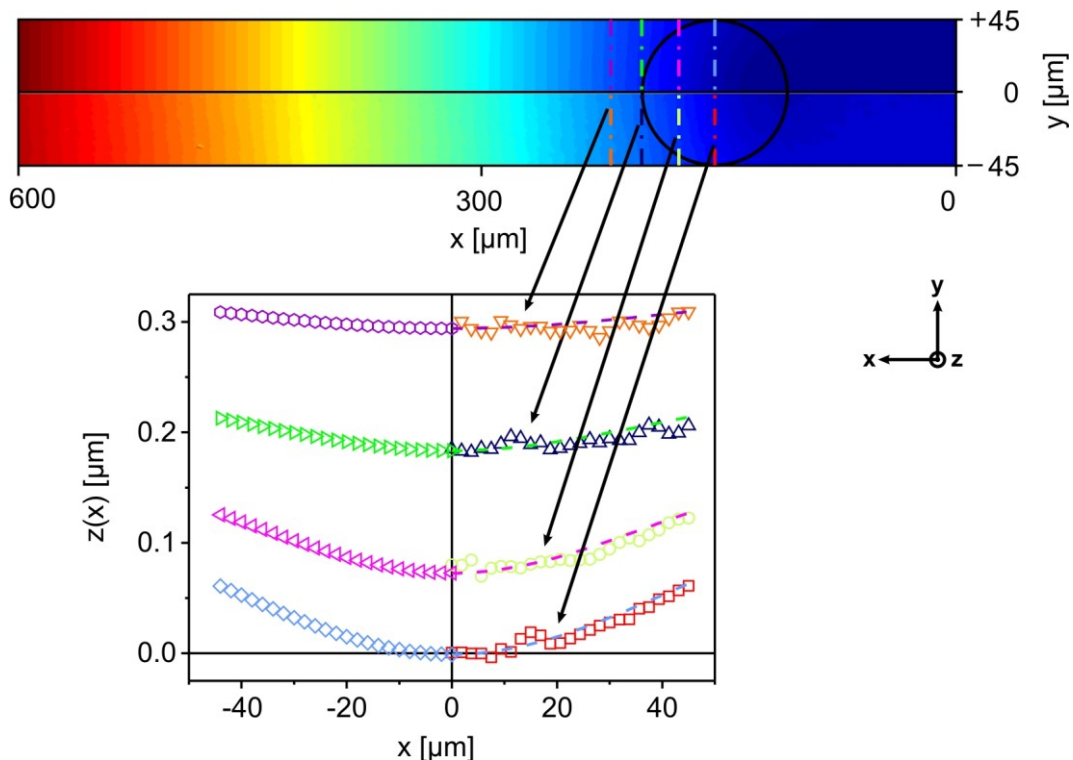


Abbildung 6.5 Farbdarstellung der Auslenkung des Cantilevers aus Abbildung 6.4. Im oberen Teil sind die simulierten, im unteren Teil die experimentell ermittelten Auslenkungen in z-Richtung zu sehen. Der Kreis deutet die Position des Tropfens mit Mittelpunkt in $(x_0, y_0, z_0) = (147, 0, 0) \mu\text{m}$ an, die vertikalen Linien die Position der Schnitte in transversaler Richtung. Im unteren Bild sind die simulierten Kurven (links) als gestrichelte Linien in die experimentell ermittelten Werte (rechts) eingezeichnet (vgl. [HASCHKE *et al.* 2006a]).

Die sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment wird im unteren Teil der Abbildung 6.5 nochmals verdeutlicht. Zu sehen sind insgesamt vier Profile in transversaler Richtung und in unterschiedlichen Abständen vom Mittelpunkt des Tropfens. Deutlich zu erkennen ist, dass die Verwölbung in Querrichtung sehr schnell abnimmt, je weiter man sich vom Mittelpunkt des Tropfens entfernt. Die auf der linken Seite dargestellten simulierten Profile sind als gestrichelte Linien in die leicht verrauschten experimentellen Kurven (rechts) eingezeichnet und stimmen mit diesen sowohl in der relativen Verwölbung als auch der absoluten Auslenkung sehr gut überein.

6.2 Bestimmung der Federkonstanten von Cantilevern

Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, werden zum einen „Vorwärts-Simulationen“ (vgl. Kapitel 5.2.1) zur Validierung der neuen experimentellen Methode zur Bestimmung der Federkonstanten als Erweiterung der etablierten Cleveland-Methode durchgeführt. Zum anderen werden die durch Lösen eines inversen Problems (s. Kapitel 5.2.2) ermittelten Cantileverdicken für die Berechnung der Federkonstante verwendet. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden getrennt voneinander vorgestellt und wurden bereits teilweise veröffentlicht [GOLOVKO *et al.* 2007; HASCHKE *et al.* 2006b; HASCHKE *et al.* 2006d].

6.2.1 3D-Simulationen zur Berechnung der Resonanzfrequenz

Abbildung 6.6 zeigt eine typische Aufnahme der Cantileverauslenkung nach dem Aufprall eines Tropfens, aufgetragen über die Zeit. Die roten Kreise zeigen die aufgenommenen experimentellen Werte, die durchgezogene blaue Linie ist die Anpassung von Gleichung (4.20) an die aufgenommene Kurve. Der Cantilever ist für $t < 0$ in seiner Ruhelage und wird durch den Aufprall des Tropfens bei $t = 0$ aus dieser ausgelenkt. Gut zu erkennen ist, dass die Schwingung für $t > 0$ exponentiell gedämpft wird (vgl. 4.2), bis die Ruhelage wieder erreicht wird (nicht mehr im Bild zu sehen).

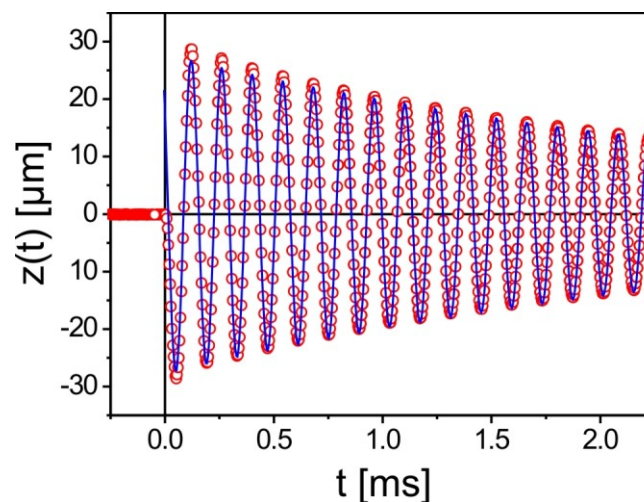


Abbildung 6.6 Cantileverauslenkung nach dem Aufprall des Tropfens, aufgetragen über die Zeit [GOLOVKO *et al.* 2007]. Die negative Auslenkung bedeutet, dass der Cantilever nach unten schwingt. Die Kreise (○) repräsentieren die experimentell ermittelten Werte, die durchgezogene Linie (—) einen Fit von Gleichung (4.20) an die experimentellen Daten ($A_0 = 27.9 \mu\text{m}$, $f_i = 7114 \text{ Hz}$, $\tau_d = 2.98 \text{ ms}$). Tropfeneigenschaften: Masse $m = 68.3 \text{ ng}$, Krümmungsradius $R = 25.37 \mu\text{m}$, Geschwindigkeit $v_0 = 2.2 \text{ m s}^{-1}$. Cantilevereigenschaften: $l = 500 \mu\text{m}$, $w = 90 \mu\text{m}$, $d = 1.89 \mu\text{m}$ (Cantilever I aus Tabelle 3.3).

Tropfen verschiedener Masse an identischen Positionen

Insgesamt werden drei Experimentreihen mit Tropfen verschiedener Masse und den Cantilevern I bis III aus Tabelle 3.3 durchgeführt. Tabelle 6.1 listet die Resonanzfrequenz des unbelasteten Cantilevers f_0 , die Anzahl der aufgeschossenen Tropfen sowie die größten und kleinsten Krümmungsradien R der fallenden Tropfen und die sich dar-

aus ergebenden Massen m_T der Tropfen auf. Die einzelnen Radien werden anhand der aufgenommenen experimentellen Videos ermittelt (vgl. Abbildung 3.1).

| Nr. | Cantilever Bauform | f_0 [Hz] | Anzahl Tropfen | R_{max} [μm] | $m_{T,max}$ [ng] | R_{min} [μm] | $m_{T,min}$ [ng] |
|-----|------------------------|---------------|----------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| I | Micromotive rechteckig | 10404 | 7 | 31.88 | 134.4 | 21.95 | 44.2 |
| II | Nanosensors rechteckig | 11782 | 7 | 31.88 | 135.5 | 21.76 | 43.1 |
| III | Veeco dreieckig | 19253 | 3 | 23.41 | 53.7 | 6.41 | 1.1 |

Tabelle 6.1 Resonanzfrequenz des unbelasteten Cantilevers f_0 , die Anzahl der aufgeschossenen Tropfen sowie die größten und kleinsten Radien R der fallenden Tropfen und die sich daraus ergebenden Massen m_T der Tropfen (vgl. Tabelle 3.3) [GOLOVKO *et al.* 2007].

Abbildung 6.7 zeigt für diese durchgeführten Experimente die in Gleichung (4.25) festgestellte Abhängigkeit zwischen der Tropfenmasse m_T und der Resonanzfrequenz f_i . Zusätzlich zu den drei (für CL (III)) bzw. sieben aufgeschossenen Tropfen (für CL (I) und (II)) sind auch die Resonanzfrequenzen f_0 der unbelasteten Cantilever ($m_T = 0$) dargestellt. Wie erwartet zeigen die linearen Regressionsgeraden eine lineare Abhängigkeit zwischen der Tropfenmasse m_T und $(2\pi f_i)^{-2}$ (vgl. Kapitel 4.2).

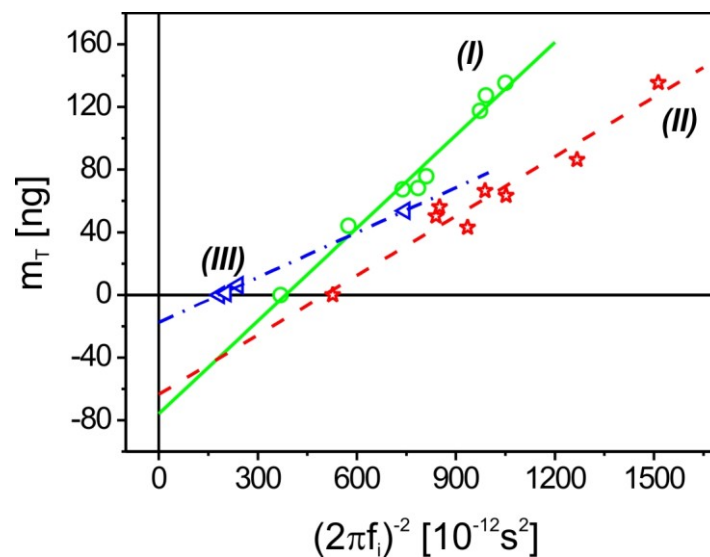


Abbildung 6.7 Auftragung verschiedener Tropfenmassen m_T über $(2\pi f_i)^{-2}$ nach Gleichung (4.25) für die Cantilever (I), (II) und (III) (s. Tabelle 3.3). CL(I): Aus der linearen Regressionsgeraden ergibt sich eine Federkonstante von $K_{Exp,(I)} = 0.198 \pm 0.012 \text{ N m}^{-1}$ und eine effektive Masse von $m_{Exp,(I)}^* = 75.9 \text{ ng}$ (\circ , —); CL (II) $K_{Exp,(II)} = 0.126 \pm 0.012 \text{ N m}^{-1}$, $m_{Exp,(II)}^* = 63.4 \text{ ng}$ (\star , - -); CL (III): $K_{Exp,(III)} = 0.096 \pm 0.002 \text{ N m}^{-1}$, $m_{Exp,(III)}^* = 17.6 \text{ ng}$ (\triangleleft , - - -) (s. Tabelle 6.2; [GOLOVKO *et al.* 2007]).

Tabelle 6.2 zeigt die mit der Methode des thermischen Rauschens (TMN) ermittelten Federkonstanten K_{TMN} und die gemäß Gleichung (4.25) aus den Steigungen der linearen Regressionsgeraden durch die gemessenen Werte (s. Abbildung 6.7) bestimmten

Federkonstanten K_{Exp} . Zusätzlich angegeben ist der relative Fehler zwischen beiden Federkonstanten ($\varepsilon_{rel} = (K_{Exp} - K_{TNM}) / K_{TNM}$).

| Nr. | Cantilever | K_{TNM} [N m ⁻¹] | K_{Exp} [N m ⁻¹] | ε_{rel} [%] |
|-----|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| I | Micromotive, rechteckig | 0.190(±0.01) | 0.198(±0.012) | 4.2 |
| II | Nanosensors, rechteckig | 0.130(±0.01) | 0.126(±0.012) | 3.1 |
| III | Veeco, dreieckig | 0.100(±0.01) | 0.096(±0.002) | 4.0 |

Tabelle 6.2 Federkonstanten der verwendeten Cantilever, bestimmt mit der Methode des thermischen Rauschens (TNM) bzw. durch die neue experimentelle Methode (Exp). Zusätzlich angegeben ist der relative Fehler $\varepsilon_{rel} = (K_{Exp} - K_{TNM}) / K_{TNM}$ [GOLOVKO *et al.* 2007].

Die Abweichungen für alle drei auf diese Weise experimentell ermittelten Federkonstanten betragen weniger als 5 % zu den mit der Methode des thermischen Rauschens ermittelten Federkonstanten (s. Tabelle 6.2; vgl. [GOLOVKO *et al.* 2007]), womit die Erweiterung der etablierten Cleveland-Methode validiert wird. Zudem hat die neue Methode den Vorteil, dass sie ohne Rückstände auf dem Cantilever arbeitet und die Cantilever so auch nach der Kalibrierung dieselben Eigenschaften aufweisen wie vorher (vgl. Kapitel 2.4).

Tropfen identischer Masse an unterschiedlichen Positionen

Obwohl die soeben vorgestellte experimentelle Methode im Vergleich zur Cleveland-Methode relativ einfach ist und sehr genau arbeitet, ist sie dennoch zeitaufwändig, da Tropfen unterschiedlicher Masse erzeugt werden müssen. Die Einstellungsmöglichkeiten des DOD-System erlauben hier zudem nur die Änderung der Tropfenmasse um eine Größenordnung. Da der Piezodropper [ULMKE *et al.* 2001] jedoch laut Herstellerangaben eine beliebig lange Serie identischer Tropfen mit einer Standardabweichung von unter 1 % erzeugen kann, kann alternativ zur Variation der Tropfenmasse die Position der Tropfen identischer Masse auf dem Cantilever verändert werden (vgl. Kapitel 3.2). Der Cantilever antwortet darauf mit einer gegenüber f_0 veränderten Resonanzfrequenz f_i . Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass sie nur für rechteckige Cantilever angewendet werden kann.

Abbildung 6.8 zeigt daher die Ergebnisse einer solchen Experimentreihe mit den drei rechteckigen Silizium-Cantilevern (IV) bis (VI) (s. Tabelle 3.3), auf die jeweils Tropfen identischer Masse an unterschiedliche Positionen auf dem Cantilever geschossen werden. Die Cantilever besitzen zwar alle die gleiche Breite w und annähernd die gleiche Bauteildicke d , jedoch eine unterschiedliche Länge l , so dass unterschiedliche Resonanzfrequenzen f_i zu erwarten sind.

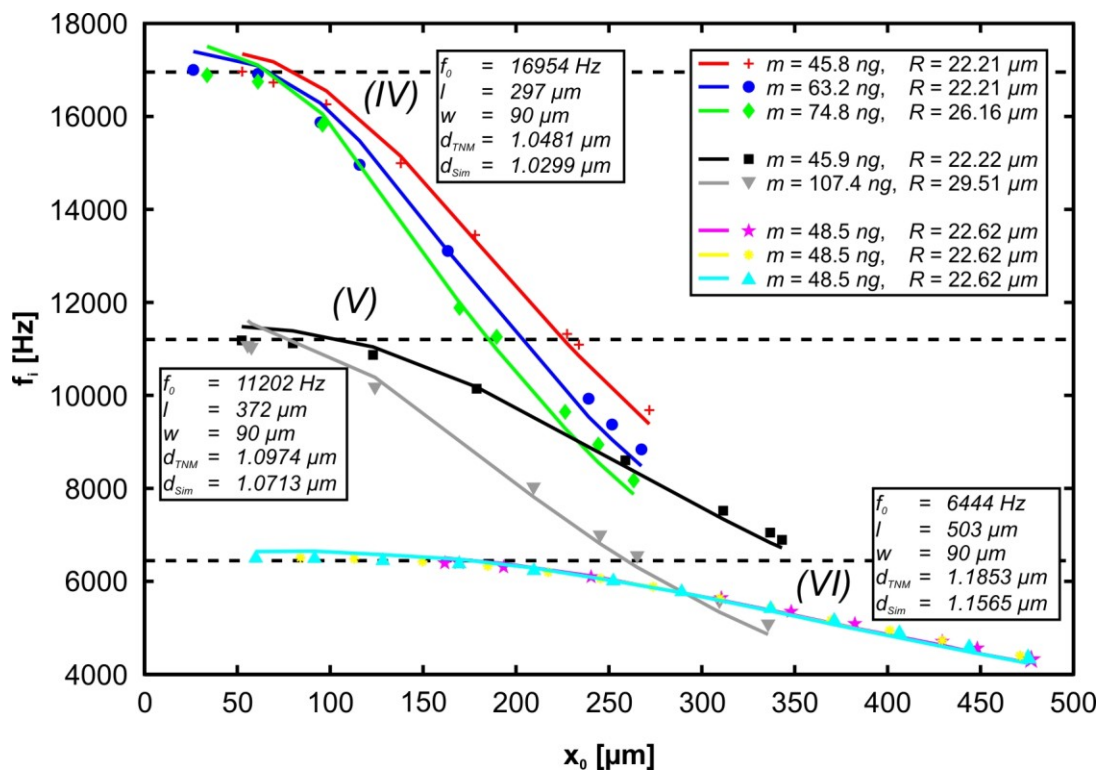


Abbildung 6.8 Resonanzfrequenzen f_i aufgetragen über die Position des Tropfenschwerpunktes x_0 für drei verschiedene Cantilever (IV, V, VI; s. Tabelle 3.3). Die experimentellen Daten sind als Symbole (+, ●, ◆, ■, ▼, ★, ★, ▲) eingezeichnet, die simulierte Werte als durchgezogene Linien in den entsprechenden Farben. Die horizontalen, gestrichelten Linien zeigen die mit der TNM bestimmten Resonanzfrequenzen f_0 der unbelasteten Cantilever.

Die Symbole (+, ●, ◆, ■, ▼, ★, ★, ▲) in Abbildung 6.8 zeigen jeweils die experimentellen Werte, die durchgezogenen Linien in den gleichen Farben die dazugehörigen simulierten Ergebnisse. Für die Simulation wird die mit Hilfe der durchgeführten Optimierung ermittelte Bauteildicke d_{Sim} für den belasteten Cantilever verwendet (vgl. Tabelle 6.3). Gut zu erkennen ist, dass zum einen verschiedene Tropfenmassen an der gleichen Position zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen führen (z. B. für Cantilever (IV) bei $x_0 \approx 270 \mu\text{m}$). Zum anderen wird deutlich, dass zwischen der Tropfenposition und der resultierenden Resonanzfrequenz ein nicht-linearer Zusammenhang besteht (s. Cantilever (V) mit deutlich unterschiedlichen Tropfenmassen). Da es einerseits nicht möglich, für diese Resonanzfrequenz-Massen-Abhängigkeit eine analytische Lösung analog zu Gleichung (4.23) zu finden und andererseits die Abweichungen zwischen der etablierten Methode der zusätzlichen Massen auf der einen und den neuen Experimenten bzw. den Simulationen auf der anderen Seite sehr gering sind, ist diese Erweiterung der Cleveland-Methode eine interessante Alternative zur added-mass Methode.

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der neuen Methode und der Simulationen ist beispielsweise an den drei Kurven für Cantilever (VI) zu sehen. Hier ergibt sich für identische Tropfenmassen, aber jeweils unterschiedliche Positionen auf dem Cantilever, der exakt gleiche Verlauf der Resonanzfrequenz. Dieses Ergebnis spiegelt zudem die sehr hohe Reproduzierbarkeit der Mikrotropfen mit dem verwendeten DOD-System wider.

Vergleich verschiedener Bauteildicken

Wie in 5.2.2 beschrieben, wird die Bauteildicke im Rahmen der Optimierung nicht nur für den belasteten, sondern auch für den unbelasteten Cantilever bestimmt. Zusammen mit der aus den experimentellen Werten bestimmten Dicke liegen damit insgesamt drei unterschiedliche Werte vor. Abbildung 6.9A zeigt exemplarisch für Cantilever (IV) und den Tropfen mit der Masse $m_T = 45.8 \text{ ng}$ die simulierten Resonanzfrequenzen für diese drei Bauteilabmessungen, die experimentell ermittelten Frequenzen f_0 bzw. f_i sowie die auf $f_{i,Exp}$ bezogen relativen Fehler ε_{rel} (Abbildung 6.9B).

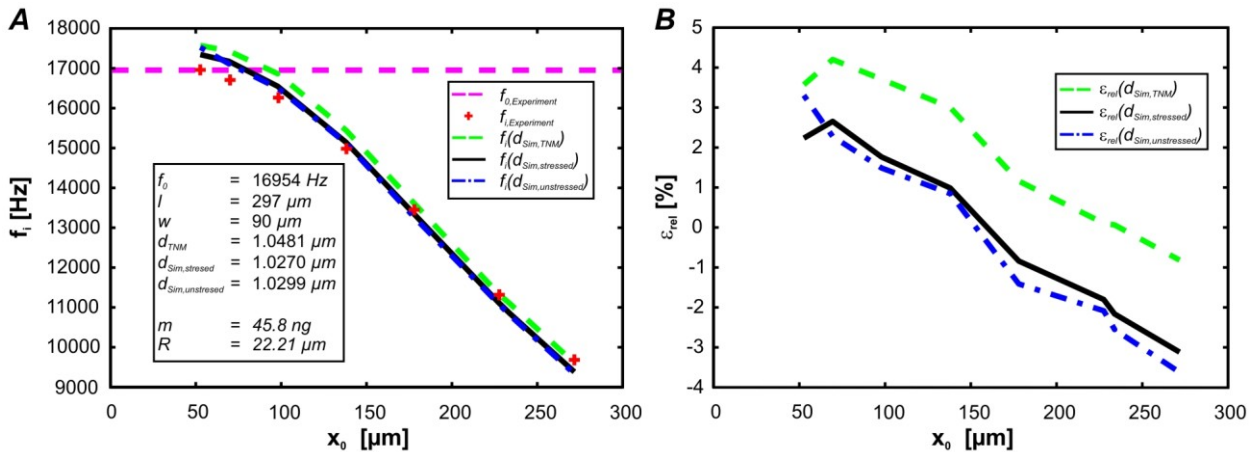


Abbildung 6.9 A) Resonanzfrequenzen f_i aufgetragen über die Position des Tropfenschwerpunktes x_0 für drei verschiedene Cantileverdicken (---, ---, —). Ebenfalls eingezeichnet sind die experimentellen Daten (f_0 : ---; f_i : +). B) Relativer Fehler $\varepsilon_{rel} = (f_{i,Sim} - f_{i,Exp}) / f_{i,Exp}$ der drei Simulationen (---, ---, ---) bezogen auf die experimentellen Werte.

Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die beiden Kurven $f_i(d_{stressed})$ und $f_i(d_{unstressed})$ kaum, da die zugrundeliegenden Bauteildicken ebenfalls kaum differieren ($d_{Sim,stressed} = 1.0270 \mu\text{m}$; $d_{Sim,unstressed} = 1.0299 \mu\text{m}$). Für alle drei simulierten Resonanzfrequenzkurven gilt, dass sie nahe der Einspannung eine zu hohe Resonanzfrequenz (ε_{rel} positiv) voraussagen und zum freien Ende hin eine zu niedrige (ε_{rel} negativ). Das lässt darauf schließen, dass das Simulationsmodell im Bereich der Einspannung das System nicht gut genug abbilden kann. Hierauf wird im nächsten Abschnitt noch detaillierter eingegangen. Trotz dieser Einschränkung ist die Größe des relativen Fehlers von $\pm 4.2\%$ ein Beleg für die hohe Güte des Simulationsmodells.

6.2.2 Ermittlung der Federkonstanten aus der Cantileverdicke

Die durch die Optimierung bestimmten Cantileverdicken für jede Position der aufgeschossenen Tropfen werden auch zur Ermittlung der Federkonstanten durch Einsetzen in Gleichung (4.18) verwendet. Dazu wird der gesamte Ablauf wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben automatisiert, so dass am Ende für jeden Cantilever insgesamt drei Resonanzfrequenzkurven ($f_i(d_{Sim,TNM})$, $f_i(d_{Sim,stressed})$, $f_i(d_{Sim,unstressed})$; vgl. Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9) für drei Bauteildicken (d_{TNM} , $d_{stressed}$, $d_{unstressed}$) vorliegen. Da für alle drei untersuchten Cantilever der relative Fehler mit der Dicke $d_{Sim,stressed}$ am geringsten ist,

werden hier lediglich die Ergebnisse mit dieser Bauteildicke gezeigt. Trägt man für alle untersuchten Cantilever für jede Tropfenposition die ermittelte Federkonstante über dem Massenschwerpunkt des Tropfens in x -Richtung auf, ergibt sich das in Abbildung 6.10 gezeigte Bild.

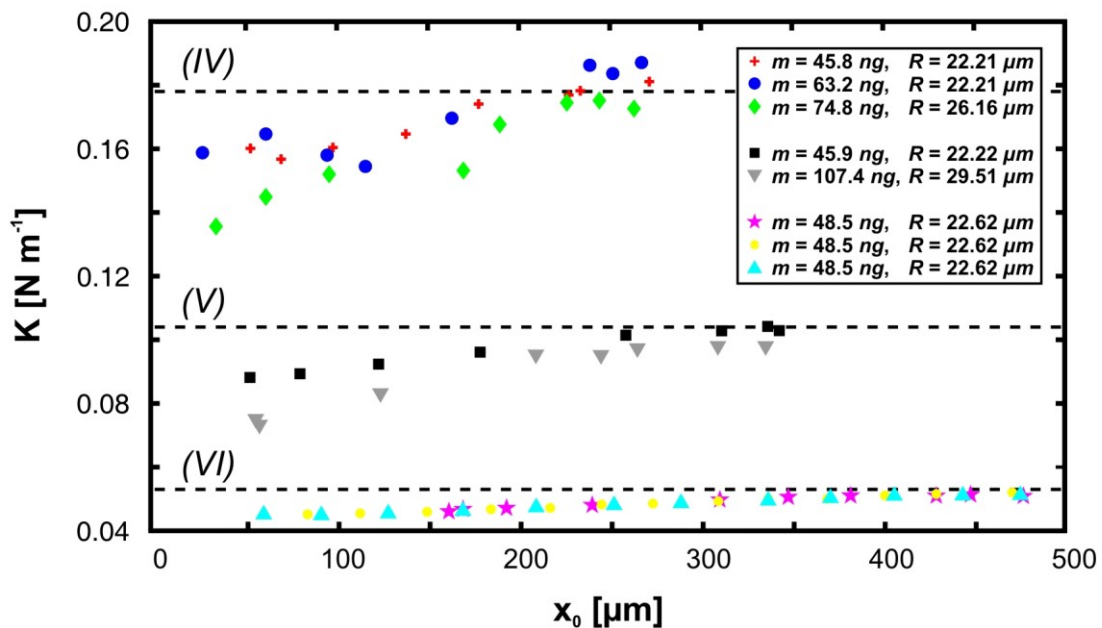


Abbildung 6.10 Federkonstanten K (+, ●, ◆, ■, ▼, ★, ✱, ▲), ermittelt aus den durch die Optimierung für jede Tropfenposition bestimmten Cantileverdicken $d_{\text{Sim,stressed}}$, aufgetragen über den Tropfenschwerpunkt x_0 . Die gestrichelten Linien zeigen die mit Hilfe der Methode des thermischen Rauschens ermittelten Federkonstanten (vgl. Tabelle 6.3).

Zum einen wird deutlich, dass aufgrund des kubischen Einflusses der Cantileverdicke bei der Berechnung der Federkonstanten (Gleichung (4.18)) kleine Abweichungen zwischen experimentell und simulativ ermittelten Dicken zu großen relativen Fehlern führen. Der maximale Fehler für alle dargestellten Punkte liegt mit 29.5 % (Cantilever (V), $x_0 = 57.61 \mu\text{m}$) deutlich außerhalb der angenommenen Fehlertoleranz der Methode des thermischen Rauschens. Zum anderen zeigt sich der in Abbildung 6.9 bereits angedeutete, scheinbar systematische Fehler: Im Bereich der Einspannung ist der Fehler zwischen Experiment und Simulation am größten, zum freien Ende hin wird er immer kleiner. In Abbildung 6.9 zeigt sich diese Tendenz für eine konstante, gemittelte Cantileverdicke und zu hohen Resonanzfrequenzen im Bereich der Einspannung.

Diesen Ergebnissen liegen jedoch die Werte zugrunde, die in Abbildung 6.10 aufgetragen sind. Die Optimierung liefert für jede einzelne Tropfenposition eine Bauteildicke, aus der die in Abbildung 6.10 aufgetragenen, diskreten Federkonstanten berechnet wurden. Im Vergleich zur experimentell ermittelten Cantileverdicke sind diese Bauteildicken im Bereich der Einspannung zu gering, so dass auch die Federkonstanten zu klein sind. Die über alle Tropfenpositionen gemittelte Bauteildicke (Abbildung 6.9) ist aber im Bereich der Einspannung im Gegensatz zu den lokal ermittelten Dicken zu groß und liefert dementsprechend eine zu hohe Resonanzfrequenz.

Die Ursache für diesen scheinbar systematischen Fehler ist momentan noch nicht geklärt. Auszuschließen ist der Einfluss der Poisson-Zahl (wiederum mit der angenommenen Größe von $\nu = 0.26$), da auch bei veränderter Poisson-Zahl die gezeigte Tendenz erhalten bleibt und lediglich kleinere Verbesserungen erzielt werden konnten. Die Querverwölbung des Cantilevers hat ebenfalls keinen Einfluss, wie die Untersuchungen zur Tropfenverdunstung gezeigt haben (s. Kapitel 6.1, [HASCHKE *et al.* 2006a]). Selbst wenn die Querverwölbung einen großen Einfluss auf die Federkonstante hätte, wäre sie für Tropfen im Bereich der Einspannung nicht so ausgeprägt wie bei Tropfen am freien Cantileverende, so dass der Cantilever nahe der Einspannung eher weicher wäre. Das würde dann wiederum zu kleineren Resonanzfrequenzen und Federkonstanten führen, nicht aber zu den „benötigten“ größeren Werten.

Ein möglicher, wenn auch zugegebenermaßen spekulativer Ansatz für eine Erklärung könnte sein, dass nahe der Einspannung durch den Tropfenaufprall höhere Resonanzfrequenzen angeregt werden bzw. dass diese dort ausgeprägter sind. Diese Überlagerung der Frequenzen wird im Experiment mitgemessen und führt zu einer höheren ersten Resonanzfrequenz. Die Simulation kann jedoch nur diskrete und keine überlagerten Resonanzfrequenzen ermitteln, so dass offensichtlich durchweg kleinere erste Resonanzfrequenzen simuliert werden.

Ein weiterer Erklärungsansatz wäre, dass die Dicke d des Cantilevers nicht wie angenommen konstant ist. Die Herstellung durch einen Ätzprozess erlaubt zwar diese Vermutung, allerdings würden die Simulationsergebnisse hier auf einen systematischen Herstellungsfehler hindeuten: Nahe der Einspannung wären die Cantilever immer dünner als am freien Ende. Abschließend bleibt daher festzuhalten, dass die genaue Ursache für diese relativ großen Abweichungen nahe der Einspannung nicht erklärt werden können.

Betrachtet man jedoch nicht die Abweichungen der ermittelten Cantileverdicken, sondern die Federkonstanten, die mit diesen gemittelten Bauteildicken berechnet worden sind, ergibt sich ein deutlich besseres Bild. Tabelle 6.3 stellt die mittels TNM und der Simulation bestimmten, gemittelten Dicken $d_{Sim, stressed}$ und Federkonstanten sowie die entsprechenden Fehler gegenüber.

Die Abweichung der durch die Optimierung bestimmten Cantileverdicken und den mit der Methode des thermischen Rauschens bestimmten Dicken ist nur minimal. Der Fehler $\varepsilon_{rel,d}$ liegt in allen drei Fällen etwa im Rahmen der Messgenauigkeit der etablierten Methoden von $\pm 5\%$. Berechnet man die Federkonstante aus den simulierten Werten d_{Sim} , erhöht sich der Fehler $\varepsilon_{rel,fi}$ zwischen der TNM und der Simulation entsprechend durch den kubischen Einfluss der Dicke in Gleichung (4.18). Auch dieser Fehler liegt aber immer noch in akzeptabler Nähe zum angenommenen Messfehler.

| Cantilever Nr. | d_{TNM} [μm] | d_{Sim} [μm] | $\varepsilon_{rel,d}$ [%] | K_{TNM} [N m^{-1}] | K_{Sim} [N m^{-1}] | $\varepsilon_{rel,fi}$ [%] |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| IV | 1.0481 | 1.0299 | -1.7 | 0.178(± 0.01) | 0.168 | -5.6 |
| V | 1.0974 | 1.0713 | -2.4 | 0.104(± 0.01) | 0.096 | -7.7 |
| VI | 1.1853 | 1.1565 | -2.4 | 0.053(± 0.01) | 0.049 | -7.5 |

Tabelle 6.3 Bauteildicken und Federkonstanten der verwendeten Cantilever, bestimmt mit der Methode des thermischen Rauschens (TNM) bzw. durch die Optimierung im Rahmen der Simulation (Sim) für den belasteten Cantilever mit der Dicke $d_{Sim, stressed}$. Zusätzlich angegeben ist jeweils auch der relative Fehler $\varepsilon_{rel,fi} = (d_{Sim} - d_{TNM}) / d_{TNM}$ bzw. $\varepsilon_{rel,fi} = (K_{Sim} - K_{TNM}) / K_{TNM}$.

Generell ist festzuhalten, dass die Abweichungen bei der Ermittlung der Cantileverdicke nicht notwendigerweise allein in der Simulation begründet sind. Vielmehr spielt auch die mit dem Videomikroskop letztlich nicht exakt zu bestimmende Position der Tropfen eine Rolle. Dieser Einfluss kann jedoch durch eine hohe Anzahl untersuchter Tropfen minimiert werden.

Teil 2 Profilanalyse

7. Grundlagen

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Auswertung (Profilanalyse) regelmäßig mikrostrukturierter Oberflächen, die in Auszügen bereits in [HASCHKE *et al.* 2006e; PAYER *et al.* 2006; PAYER *et al.* 2007; PAYER *et al.* 2005] beschrieben ist.

Mikrostrukturierte Oberflächen spielen in einer ganzen Reihe von technologischen Anwendungen eine immer größere Rolle. Eine der bekanntesten Anwendungen von speziell funktionalisierten Oberflächen dürfte der sogenannte Lotus-Effekt sein, der für eine Vielzahl von Anwendungen ausgenutzt wird [NUN *et al.* 2002]. Weitere Beispiele für den Einsatz von mikrostrukturierten Oberflächen findet man in der tribologischen Modifikation von Materialien [ALBERDI *et al.* 2004], in der Gebäudeverglasung [HÖRFELD *et al.* 2003], in der metallischen Beschichtung von Kunststoffen [SAUER 1999] oder ganz allgemein in Lab-on-Microchip Anwendungen. Hier werden sie u. a. als Mikrobehälter [BONACCURSO *et al.* 2005a], als Komponenten für Mikroströmungseinheiten [SHASTRY *et al.* 2006], als Plattform für zellenbasierte Biosensoren [KROL *et al.* 2005] oder als Plattform für die chemische Analyse, z. B. die von DNA [OSFOURI *et al.* 2005], verwendet. Auch für die Analyse von physikalisch-chemischen Prozessen auf der Mikro- und Nanometerskala zieht man immer wieder mikrostrukturierte Oberflächen hinzu, wie eine Vielzahl von Veröffentlichungen zeigt [BONACCURSO *et al.* 2004; BONACCURSO und GRAF 2004; LI *et al.* 2006a; LI *et al.* 2006b; MÖHWALD *et al.* 2004; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006].

Um die Herstellungs- und Modifizierungsprozesse vollständig verstehen und vor allem beherrschen zu können, ist es notwendig, die mikrostrukturierten Oberflächen zu analysieren [BENITEZ *et al.* 2004] und die Oberflächenstruktur zu charakterisieren [ICHIKAWA und TORIWAKI 1996]. Üblicherweise verwendet man zur Analyse von Oberflächen auf der Mikro- und Nanometerskala Rasterkraftmikroskope (AFMs; vgl. Kapitel 2.1) [BONACCURSO *et al.* 2005a; MAGNANI *et al.* 2003; SEEMANN *et al.* 2004] oder optische Profilometer [KAGERER *et al.* 2002; VALENTIN 2006]. Diese Methoden können zwar die Oberfläche sehr detailliert bis nahezu auf die Atomgröße auflösen, benötigen zur Darstellung allerdings eine sehr hohe Datenmenge. Zum Beispiel liefert die Abtastung einer 500 µm mal 500 µm großen Oberfläche eine ca. 16 MB große Textdatei mit *x*- und *y*-Koordinaten sowie den zugehörigen Höheninformationen (*z*-Koordinaten) für jeden Datenpunkt.

Im Hinblick auf eine spätere Datenverarbeitung, z. B. den Vergleich mit Simulationsdaten [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2004; HASCHKE *et al.* 2005b; HASCHKE *et al.* 2007b; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006], ist diese Datenmenge eher schwierig zu handhaben. Aus diesem Grund ist eine starke Datenkompression bei gleichzeitiger Erhaltung der wichtigsten Oberflächeninformationen eine notwendige Voraussetzung für eine effiziente und schnelle Datenverarbeitung. Darüber

hinaus sollte ein Analysewerkzeug neben der Datenkompression auch eine statistische Auswertung der prozessierten Daten leisten können. Mit Hilfe dieser Statistik ist es möglich,

- die Qualität der Oberflächenstrukturen zu überprüfen (Qualitätsmanagement)
- die Reproduzierbarkeit der erzeugten Strukturen zu kontrollieren (Prozesssicherheit)
- den Einfluss der experimentellen Parameter auf die Strukturen empirisch zu analysieren (Fertigungskontrolle)
- den Einfluss der Prozessparameter auf die Experimente auf der Mikro- und Nanoskala zu untersuchen (Reproduzierbarkeit)
- die experimentellen Daten für einen Vergleich mit Simulationen aufzubereiten (Computational Engineering; vgl. Abbildung 9.3 bzw. Tabelle 9.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein allgemeiner Ansatz für eine computergestützte Analyse regelmäßig strukturierter Oberflächen entwickelt [HASCHKE *et al.* 2006e; PAYER *et al.* 2006; PAYER *et al.* 2007; PAYER *et al.* 2005]. Dabei wird angenommen, dass jede einzelne Struktur entweder vollkommen rotationssymmetrisch oder aber leicht elliptisch ist. Exemplarisch wird die Anwendung am Beispiel von Polystyrol(PS)-Substraten gezeigt, die nach der Verdunstung von mikrometergroßen Toluoltropfen eine regelmäßig strukturierte Oberfläche aufweisen [BONACCURSO *et al.* 2005a; LI *et al.* 2006a]. Durch den Verdunstungsprozess (s. Teil 3 der Arbeit) entstehen flache, konkave Strukturen (Mikrokrater), die üblicherweise einen Durchmesser von einigen zehn bis mehreren hundert Mikrometern und eine Gesamttiefe von einigen Mikrometern besitzen (Abbildung 7.1; [BONACCURSO *et al.* 2005a]).

Die Entstehung der Mikrokrater kann durch das komplexe Zusammenspiel verschiedener physikalisch-chemischer Prozesse beschrieben werden, auf die ausführlich im dritten Teil der Arbeit (Tropfenverdunstung) eingegangen wird. Prinzipiell ist dieser Prozess vergleichbar mit der Entstehung von Kaffeeflecken: Benetzt ein Kaffeetropfen eine freie Oberfläche, wird aufgrund des Verdunstungsprofils (s. Abbildung 14.4) der größte Teil der Flüssigkeit zur 3-Phasengrenzlinie transportiert und verdunstet dort [DEEGAN *et al.* 1997]. Da die festen, in der Flüssigkeit gelösten Bestandteile nicht mit dem Wasser verdunsten können, werden diese an der 3-Phasengrenze angehäuft und bleiben nach der Verdunstung als Kaffeefleck erhalten.

Im hier betrachteten Fall ist das Toluol in der Lage, das Polystyrol-Substrat aufzulösen, so dass es zur Anhäufung von gelösten Substratbestandteilen an der TPL kommt und die in Abbildung 7.1 gezeigten Mikrokrater entstehen [BONACCURSO *et al.* 2005a; SIRRINGHAUS *et al.* 2000].

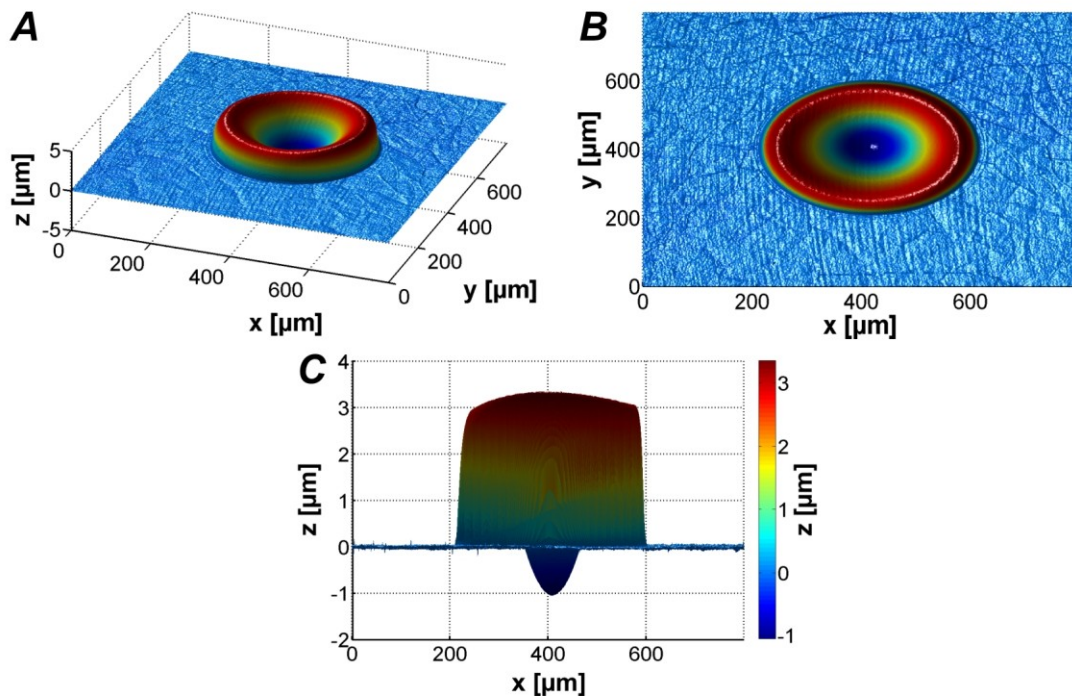


Abbildung 7.1 Verschiedene Ansichten eines typischen Mikrokraters nach der Verdunstung eines Toluol-Tropfens auf einem Polystyrol-Substrat. Die leicht elliptische Form des Tropfens ist in der Draufsicht (B) gut zu erkennen. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Achsen in (A) und (C), die die flache, konkave Struktur des Kraters verdeutlichen. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser beträgt in diesem Beispiel ca. 0.008. Die welligen Strukturen in (A) und (B) resultieren aus der Oberflächenrauigkeit des Substrates und der zeilenweisen Abtastung des Polymers mit dem AFM.

Um diese komplexen physikalisch-chemischen Prozesse besser beschreiben zu können, wurde ein erstes Simulationswerkzeug von [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] entwickelt, das unter der Annahme von Rotations-symmetrie der entstehenden Struktur den Verdunstungsprozess des Lösungsmittels und die Entstehung der Mikrokrater beschreibt. Auch hier sei wieder auf den dritten Teil der Arbeit verwiesen, in dem das Stupperich'sche Modell ausführlich beschrieben und der darauf aufbauende neue Modellierungsansatz erläutert wird.

Für den Vergleich von Experiment und Simulation ist es wichtig, ein radial gemittelttes Profil des Kraters zu bestimmen. Das hier vorgestellte Profilanalysewerkzeug ermittelt dazu aus dem dreidimensionalen Profil der Krater einige wenige Parameter, die das Kraterprofil anhand eines zugrundeliegenden mathematischen Modells beschreiben (s. Kapitel 9). Die mit Hilfe des mathematischen Modells ermittelten „synthetischen Krater“ beschreiben den Originalkrater in bestmöglicher Weise und werden zur Charakterisierung der Mikrostruktur herangezogen. Dazu werden von den synthetischen Kratern (englisch: synthetic crater, daher kurz SC) globale geometrische Parameter abgeleitet (Abbildung 9.3; Tabelle 9.1), die eine intuitive Interpretation des Kraterprofils sowie eine statistische Analyse der Experimente erlauben. Exemplarisch wird die Anwendung auf zwei Experimentreihen mit jeweils 20 Kratern gezeigt. Die zugrundeliegenden Experi-

mente sind in Kapitel 8 kurz beschrieben, die Modellierung und die Anwendung des entwickelten Softwarewerkzeuges in den darauf folgenden Kapiteln.

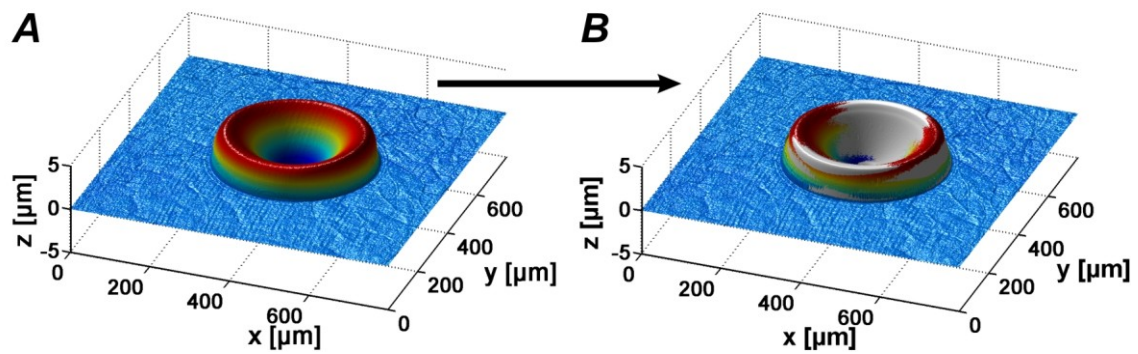


Abbildung 7.2 A) Darstellung des Kraters aus Abbildung 7.1A anhand der AFM-Daten. B) Vergleich zwischen originale (farbig) und synthetischem Krater (grau) [PAYER *et al.* 2007].

8. Experimente

In diesem Kapitel soll der experimentelle Aufbau für die beiden Experimentreihen in aller Kürze beschrieben werden. Detailliertere Informationen sind [Li *et al.* 2006b] zu entnehmen.

Für die Versuche wird zunächst ein Lösungsmitteltropfen an der Spitze einer vertikal befestigten Spritze erzeugt. Anschließend wird mit einem Aktuator das Polymersubstrat so nah an den hängenden Tropfen gefahren, dass sich eine Flüssigkeitsbrücke ausbildet. Danach fährt der Aktuator sehr schnell nach unten, so dass die Flüssigkeitsbrücke abreißt. Der so aufgebrauchte Tropfen verdunstet unter Umgebungsbedingungen an der Luft (Abbildung 8.1).

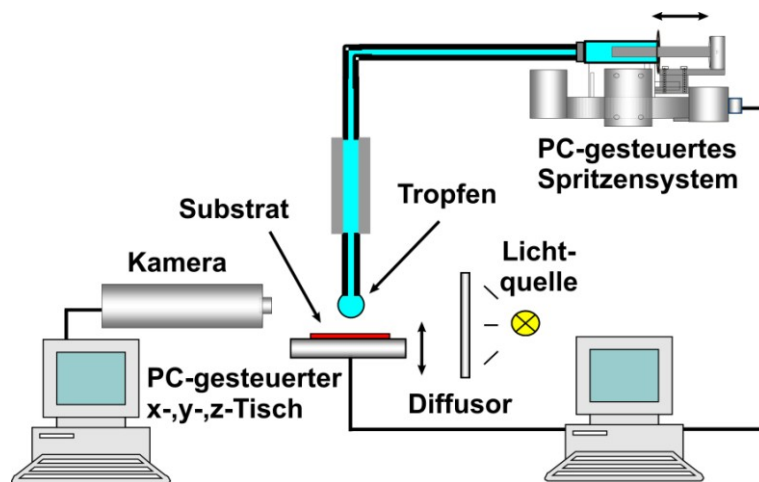


Abbildung 8.1 Skizze des experimentellen Aufbaus zur Durchführung der beiden Experimentreihen. Die Lösungsmitteltropfen werden an der Spritze erzeugt und durch Verfahren des PC-gesteuerten Aktuators auf dem Substrat platziert. Der Verdunstungsprozess wird mit einem Kamerasystem aufgenommen, mit dessen Hilfe der Radius der Tropfen bestimmt wird (vgl. [Li *et al.* 2006b]).

Der Kontaktradius der verwendeten Tropfen wird seitlich mit einem Kamerasystem bestimmt und liegt in der Größenordnung von $R = 180 \pm (5) \mu\text{m}$. Die Verfahrensgeschwindigkeit des computergesteuerten Aktuators beträgt in beide Richtungen jeweils 11 mm s^{-1} bei einer Verzögerung von weniger als einer Millisekunde.

Als Lösungsmittel wird Toluol (Sigma-Aldrich Chemical, Hamburg) verwendet, das auf ein 1.5 cm mal 1.5 cm großes Polystyrol(PS)-Substrat aufgebracht wird. Das PS-Substrat wurde aus kommerziell verfügbaren, 1.2 mm dicken extrudierten Polystyrol-Platten geschnitten (GoodFellow GmbH, Bad Nauheim) und anschließend mehrmals mit Methanol (Sigma-Aldrich Chemical, Hamburg) gereinigt. Vor der Benutzung erfolgt eine Trocknung mit Stickstoff.

Um die bestmögliche Reproduzierbarkeit der Experimente und der Mikrostrukturierung zu gewährleisten, wird das anfängliche Tropfenvolumen konstant gehalten. Dazu wird der Kolben der Spritze mit einer Geschwindigkeit von 10 bis $100 \mu\text{m s}^{-1}$ zugefahren, um die Verdunstung des hängenden Tropfens an der Spitze der Spritze zu kompensieren.

Um die spätere Auswertung der so entstandenen Mikrokrater zu erleichtern, werden die Tropfen in Form einer Matrix (Kratermatrix) an definierten Punkten auf dem Substrat platziert. Abbildung 8.2 zeigt beispielhaft die Draufsicht auf eine Kratermatrix mit insgesamt 25 verschiedenen Kratern, die durch unterschiedliche Tropfengrößen erzeugt wurden.

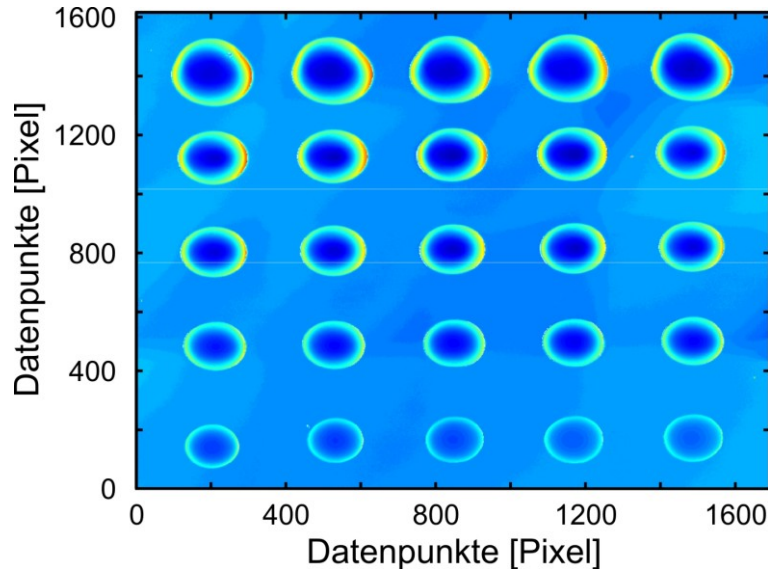


Abbildung 8.2 Draufsicht für ein beliebiges Substrat mit insgesamt 25 Mikrokratern. Um die Daten später (s. Kapitel 9) besser handhaben zu können, werden die x - und y -Koordinaten in die hier dargestellten Datenpunkte mit der Einheit Pixel konvertiert.

Für jede hier ausgewertete Versuchsreihe werden auf diese Weise 20 Toluol-Tropfen auf jeweils drei verschiedene Polystyrol-Substrat aufgebracht, um die lokalen Inhomogenitäten der einzelnen Polystyrol-Platten auszugleichen. In Kapitel 11 werden jedoch nur die Ergebnisse für je ein Substrat pro Serie gezeigt, da die Ergebnisse kaum Abweichungen aufweisen.

Nach einer Verdunstungsdauer von ca. vier Sekunden und einer Trocknungszeit von etwa zwei Stunden werden die erzeugten Mikrostrukturen in der Polymeroberfläche mit einem dreidimensionalen konfokalen Profilometers (μ surf, Nanofocus AG, Oberhausen) vermessen.

9. Modellierung

Wie bereits erwähnt, sollen die Rohdaten (*RD*) der Krater anhand eines geometrischen Modells beschrieben werden. Hierzu werden sogenannte B-Splines verwendet, die in der Lage sind, beliebige Profile detailgetreu abzubilden.

In einem ersten Ansatz wird zunächst davon ausgegangen, dass die Krater rotations-symmetrisch zu einer Achse durch den tiefsten Punkt des Kraters sind. Dieser tiefste Punkt ist zugleich der Schwerpunkt des Kraters und wird im Folgenden Zentroid genannt (s. Abbildung 9.3). Die ermittelten Parameter des mathematischen Modells beschreiben das Profil des synthetischen Kraters (*SC*), aus dem dann schließlich die globalen geometrischen Parameter (z. B. Radius, Höhe, Durchmesser) abgeleitet werden (s. Tabelle 9.1, Abbildung 9.3). Dazu werden die Rohdaten, die ursprünglich in kartesischen Koordinaten (x, y, z) vorliegen, in ein Polarkoordinatensystem mit Radius r und Höhe h überführt, in dem h gleichbedeutend mit z ist. Da die Krater, wie Abbildung 7.1B bereits gezeigt hat, durchaus leicht elliptisch sein können, wird das zunächst für rotations-symmetrische Krater hergeleitete Modell später auf elliptische Krater erweitert.

9.1 B-Splines

Unter der Annahme der Rotationssymmetrie kann das Profil eines Kraters sehr gut mit Hilfe sogenannter B-Splines [PRAUTZSCH *et al.* 2001] beschrieben werden. Ihren Ursprung haben B-Splines in der Computergrafik, wo sie zur Beschreibung von möglichst glatten Kurven durch beliebig definierte Punkte (Interpolationspunkte) verwendet werden (u. a. in CAD-Programmen). Da sie numerisch sehr einfach zu handhaben sind und dementsprechend ein sehr geringer Berechnungsaufwand erforderlich ist, finden sie immer mehr Anwendungsgebiete auch außerhalb der Computergrafik.

B-Splines sind parametrische Kurven, d. h., die Kurvenpunkte \vec{D} hängen von einem Pfadparameter τ , $\vec{D} = \vec{D}(\tau)$, sowie von Kontrollpunkten $\vec{D}_i = [r_i, h_i]$ und Interpolationspunkten $\vec{P}_i = [r_i, h_i]$ ab. Berechnet werden B-Splines stückweise aus Polynomen, den sogenannten Basisfunktionen $N_i^n(\tau)$. n ist hierbei der Grad der Polynome, so dass die Funktion eines B-Splines vom Grad n folgendermaßen definiert ist:

$$\vec{D}(\tau) = \sum_i \vec{D}_i N_i^n(\tau). \quad (9.1)$$

Der Grad n der Polynome bestimmt, wie glatt die Kurve wird. Je größer n ist, desto glatter wird die Kurve (vgl. Abbildung 9.1). Allerdings erhöht sich so auch der Aufwand zur Berechnung der Basisfunktionen und die Anzahl der Kontrollpunkte, die einen Einfluss auf ein Kurvenstück haben. Als Kompromiss bietet es sich daher an, Polynome vom Grad $n = 3$ zu verwenden, da die Kurve so ausreichend glatt ist und sich gleichzeitig der Berechnungsaufwand in Grenzen hält.

Nach Gleichung (9.1) definiert $\bar{D}(\tau)$ im hier vorliegenden Fall die Spline-Funktion, die den Pfadparameter τ auf die r - und h -Koordinate abbildet. t_k sind die Elemente des Knotenvektors $T = [t_0, t_1, \dots, t_{q+2n}]$ und q ist die Anzahl der Kontrollpunkte \bar{D}_i . Es gilt dabei

$$t_0 < t_1 < \dots < t_k. \quad (9.2)$$

Die Basisfunktionen werden rekursiv berechnet aus

$$N_i^{n+1}(\tau) = \omega_i^{L,n}(\tau)N_i^n(\tau) + \omega_{i+1}^{R,n}(\tau)N_{i+1}^n(\tau), \quad (9.3)$$

wobei gilt

$$N_i^0(\tau) = \begin{cases} 1, & t_{i-1} \leq \tau < t_i \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}, \quad \omega_i^{L,n}(\tau) = \frac{\tau - t_i}{t_{i+n+1} - t_i}, \quad \omega_{i+1}^{R,n}(\tau) = \frac{t_{i+n+1} - \tau}{t_{i+n+1} - t_i}. \quad (9.4)$$

Für die Berechnung des B-Splines muss τ im Intervall $[t_n, t_{q+n}]$ liegen, da nur in diesem Bereich die Summe der Basisfunktionen gleich 1 ist und damit eine sogenannte Affinkombination der Kontrollpunkte vorliegt. Wie Abbildung 9.2 zeigt, müssen die Kontrollpunkte jedoch nicht notwendigerweise auf der Kurve liegen.

Da die Basisfunktionen nur auf einem Intervall ungleich Null sind, verändert sich auch nur ein kleiner Teil der Kurve, wenn ein Kontrollpunkt verschoben wird. Dieser lokale Einfluss der Kontrollpunkte ist als großer Vorteil der B-Splines anzusehen und zeichnet sie daher für die vorliegende Aufgabe besonders aus (Abbildung 9.1).

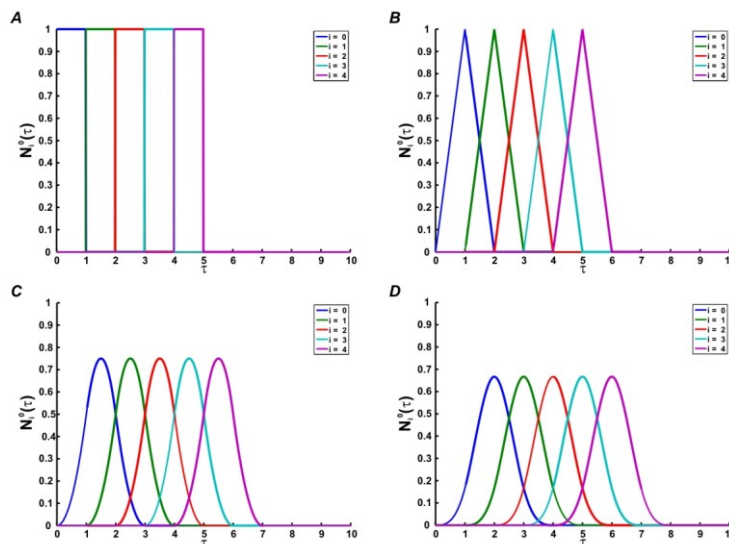


Abbildung 9.1 Basisfunktionen $N_i^0(\tau)$ in (A) bis $N_i^3(\tau)$ in (D) für $i = 0$ bis $i = 4$ nach Gleichung (9.3) bzw. Gleichung (9.4). Deutlich zu erkennen ist die immer stärkere Glättung mit steigendem Polynomgrad n .

Für die praktische Anwendung ist es oft sinnvoller, Interpolationspunkte \bar{P}_i anstelle der Kontrollpunkte \bar{D}_i zu verwenden. Im Gegensatz zu den Kontrollpunkten liegen diese dann direkt auf der Spline-Kurve (Abbildung 9.2). Zwar können die Interpolationspunkte

prinzipiell aufgrund der Entstehung der B-Splines zur Beschreibung von Kurven durch beliebige Punkte frei gewählt werden. Da sie jedoch gleichzeitig die Punkte vorgeben, die der B-Spline in jedem Fall durchlaufen muss, empfiehlt es sich für den hier betrachteten Anwendungsfall, mit Hilfe der Interpolationspunkte charakteristische Punkte der Kurve zu markieren (s. Kapitel 10.9). So wird eine möglichst genaue Abbildung der Originaldaten in diesen Bereich des Kraterprofils gewährleistet. Die Kontrollpunkte werden dann später aus den Interpolationspunkten berechnet.

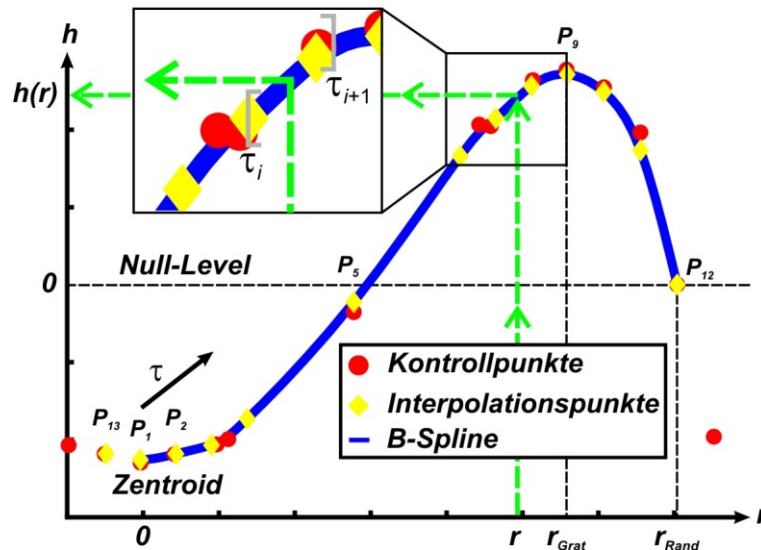


Abbildung 9.2 Skizze des B-Splines (—) mit dem Pfadparameter τ , den Kontrollpunkten (●) und Interpolationspunkten (◆). Die gesuchte Höhe $h(r)$ zu einem gegebenen Radius r wird im Intervall $[\tau_i, \tau_{i+1}]$ interpoliert. Eingezeichnet ist nur der betrachtete Teil der Kurve zwischen \bar{P}_1 und \bar{P}_{12} . Zu beachten ist, dass die Kontrollpunkte nicht unbedingt auf dem B-Spline liegen müssen. Der 13. Interpolationspunkt \bar{P}_{13} ergibt sich durch die Spiegelung des Punktes \bar{P}_2 an der y-Achse durch den Punkt \bar{P}_1 .

Wenn die p zu interpolierenden Punkte \bar{P}_i und die dazugehörige Koeffizienten-Matrix \mathbf{K} , in der sich der Einfluss der Kontrollpunkte auf die Kurve widerspiegelt, gegeben sind, lassen sich schließlich die $p + 2$ Kontrollpunkte \bar{D}_i des B-Splines, der die Punkte \bar{P}_i interpoliert, über ein lineares Gleichungssystem recht einfach berechnen. Am Beispiel eines uniformen Knotenvektors $t_k = k$ gilt dann:

$$\mathbf{K} \cdot \begin{pmatrix} D_0 \\ \vdots \\ D_{p+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (0,0) \\ P_1 \\ \vdots \\ P_p \\ (0,0) \end{pmatrix}. \quad (9.5)$$

Auf die genaue Verteilung der Interpolationspunkte \bar{P}_i wird in Kapitel 10.9 ausführlich eingegangen. Im vorliegenden Fall werden insgesamt $p = 13$ Interpolationspunkte verwendet, wobei der 13. Punkt durch die Spiegelung des zweiten Interpolationspunktes

an der y-Achse durch den ersten Punkt \bar{P}_1 erzeugt wird (vgl. Abbildung 9.2). Dadurch wird der Forderung nach einer waagerechten Tangente im Ursprung entsprochen, wobei die Spline-Kurve allerdings nur für die Punkte \bar{P}_1 bis \bar{P}_{12} betrachtet wird.

Um im gegebenen Intervall $[t_n, t_{q+n}]$ die beiden äußeren Interpolationspunkte $(\bar{P}_{13}, \bar{P}_{12})$ durch den Spline erreichen zu können, muss die Anzahl q der Kontrollpunkte wie oben erwähnt immer $p + 2$ betragen. Daher sind zwei zusätzliche Gleichungen notwendig, damit das lineare Gleichungssystem nicht unterbestimmt ist. Diese beiden fehlenden Gleichungen werden in Form der sogenannten natürlichen Randbedingungen eingefügt und beeinflussen den Verlauf des B-Splines an den Rändern. Daher liegen die beiden äußeren Kontrollpunkte bei \bar{P}_{13} bzw. \bar{P}_{12} auch nicht unmittelbar auf der Kurve.

9.2 Das Modell für synthetische Krater

Wie eingangs erwähnt worden ist, wird das geometrische Modell in diesem Abschnitt zunächst für eine einfache, radiale Symmetrie hergeleitet. Da jedoch die weiteren Untersuchungen gezeigt haben, dass die meisten Krater eine leichte Elliptizität aufweisen, wird dieses einfache Modell später auf elliptische Krater erweitert (Kapitel 9.3).

Um das radialsymmetrische Kraterprofil anhand einer Formfunktion beschreiben zu können, wird als erstes der normalisierte Radius \bar{r} eingeführt

$$\bar{r} = r / r_{\text{Grat}} \quad \text{mit } 0 \leq \bar{r} \leq \bar{r}_{\text{Rand}} = \frac{r_{\text{Rand}}}{r_{\text{Grat}}}. \quad (9.6)$$

Damit ist der höchste Punkt des Kraters bzw. des B-Splines immer mit $\bar{r} = 1$ gegeben. r_{Grat} ist hier der Radius des Kratergrates und $r_{\text{Rand}} > r_{\text{Grat}}$ ist der Radius des Kraterrandes am Übergang der äußeren Flanke des Kraterwalls zum unveränderten Substrat (Null-Level, s. Abbildung 9.2).

Die Zwei-Komponenten Funktion des B-Splines $\bar{D}(\tau) = (D_{\bar{r}}(\tau), D_h(\tau))$ definiert damit implizit die gesuchte Relation zwischen der Substrathöhe h und dem normalisierten Radius \bar{r} (s. auch Abbildung 9.2). Diese Beziehung ist explizit gegeben, wenn man die Funktion der Radiuskomponente $D_{\bar{r}}(\tau)$ invertiert:

$$\tau = D_{\bar{r}}^{-1}(\bar{r}) \quad \Rightarrow \quad h(\bar{r}) = D_h(D_{\bar{r}}^{-1}(\bar{r})). \quad (9.7)$$

Die Rotation des Profils $h(\bar{r})$ um den Schwerpunkt des Kraters (Zentroid) liefert dann den rotationssymmetrischen synthetischen Krater (SC) im x -, y -, z -Koordinatensystem. Die Höhe z des synthetischen Kraters an einer beliebigen Stelle ist gegeben durch

$$z = SC(x, y) = h\left(\sqrt{x^2 + y^2} / r_{\text{Grat}}\right) \stackrel{\text{def}}{=} h(\bar{r}). \quad (9.8)$$

Es wird angenommen, dass der Schwerpunkt des Kraters nicht nur der tiefste Punkt der Struktur, sondern gleichzeitig auch der Ursprung des Koordinatensystems ist, d. h. $[x_0, y_0] = [0, 0]$. Weitere Parameter der Funktion $SC(x, y)$ sind nach Gleichung (9.5) die Interpolationspunkte \bar{P}_i , die später adaptiv für eine optimale Abbildung der Rohdaten gewählt werden können (s. Abschnitt 10.9 und 10.10).

Da die Höhe h eine Funktion des Pfadparameters τ ist, wird für Berechnungszwecke eine Tabelle von r - und h -Werten angelegt (Look-Up-Table). Aus diesen gespeicherten Werten wird dann zu einem gegebenen Radius r die gesuchte Höhe $h(r)$ im Intervall $[\tau_i, \tau_{i+1}]$ interpoliert (s. ebenfalls wieder Abbildung 9.2).

9.3 Elliptische Krater

Um die festgestellte leichte Elliptizität der ausgewerteten Krater in der Modellierung zu berücksichtigen, wird das radialsymmetrische Modell aus Abschnitt 9.2 erweitert. Dazu wird der Parameter r_{Grat} in Gleichung (9.8) durch die Parameter r_{max} und r_{min} ersetzt, die für die Längen der beiden Hauptachsen der Ellipse stehen (s. Abbildung 9.3). Ein weiterer notwendiger Parameter ist der Drehwinkel ϑ , der den Winkel der ersten Hauptachse mit der x -Achse beschreibt (s. ebenfalls Abbildung 9.3). Mit diesen neuen Parametern wird r_{Grat} nun als Funktion des Winkels $\varphi = \angle(x, y)$ definiert als

$$r_{Grat} = \frac{r_{min}}{\sqrt{1 - (1 - (r_{min}/r_{max})^2) \cos^2(\varphi - \vartheta)}} \quad (9.9)$$

Für $\varphi = \vartheta$ folgt wie schon für das rotationssymmetrische Modell in Gleichung (9.7) $\bar{r} = r/r_{Grat} = r/r_{max}$. Für $\varphi = \vartheta + \pi/2$ wird der Kraterrand r_{Grat} dann entsprechend bereits mit dem Radius der kurzen Ellipsenhalbachse erreicht ($\bar{r} = r/r_{Grat} = r/r_{min}$). Damit erhöht sich die Anzahl der Parameter um zwei, da r_{Grat} durch r_{max} , r_{min} und ϑ ersetzt wird.

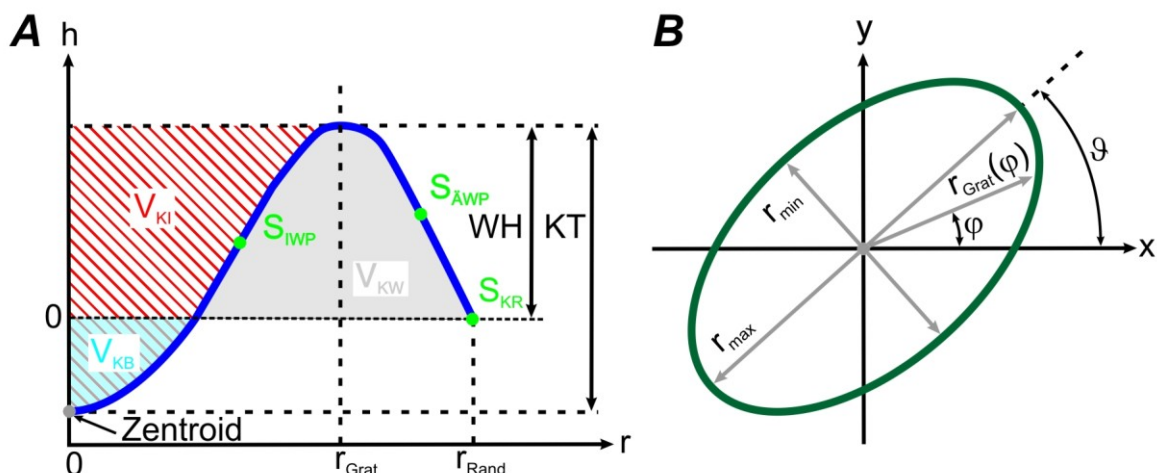


Abbildung 9.3 Skizze mit den eingeführten globalen geometrischen Parametern für den resultierenden B-Spline (—) des synthetischen Kraters (A) und des Ellipsenprofils (B). Die einzelnen Parameter werden in Tabelle 9.1 erläutert.

9.4 Globale geometrische Parameter

Die Beschreibung der Rohdaten durch das mathematische Modell bewirkt bereits eine erste Datenkompression, da der gesamte Krater über die insgesamt 29 Parameter des B-Splines beschrieben werden kann. Diese sind im Einzelnen

- die Koordinaten der ersten 12 Interpolationspunkte \vec{P}_i
- die Koordinaten des Kraterschwerpunktes (x_0, y_0)
- die Kenngrößen der Ellipse $(r_{max}, r_{min}, \vartheta)$.

Da der 13. Interpolationspunkt durch Spiegelung des zweiten Punktes erzeugt wird (Abbildung 9.2; vgl. Abschnitt 9.2), ist seine Position eindeutig aus den anderen Punkten bestimmbar. Er zählt daher nicht zu den Parametern des B-Splines, die später durch die Optimierung angepasst werden.

Allerdings sind die gerade genannten 29 Parameter, abgesehen von den Hauptachsen der Ellipse und der Position des Schwerpunktes, schwer zu interpretieren und damit nicht für eine statistische Analyse geeignet. Aus diesem Grund werden die Originaldaten noch weiter komprimiert und durch aussagekräftige, globale geometrische Parameter ersetzt (Tabelle 9.1, Abbildung 9.3).

Die so definierten globalen geometrischen Parameter werden auch für die statistische Analyse verwendet, die im Anschluss an die Optimierung automatisch durchgeführt wird. Dabei ist sowohl die Auswertung für einzelne Krater als auch für große Serien von Kratern möglich. Die Ergebnisse werden wiederum im für die weitere Auswertung gewünschten Format als Excel- oder Textdateien (*.xls, *.txt) gespeichert (vgl. Teil 1 der Arbeit; Kapitel 5).

| Abk. | Globale geometrische Parameter | Beschreibung |
|------------------------|---|---|
| | Charakteristische Punkte | |
| r_{Grat} | <ul style="list-style-type: none"> Grat des Kraters | Radius am Kratergrat (höchster Punkt) |
| r_{Rand} | <ul style="list-style-type: none"> Rand des Kraters | Radius am Übergang des Kraterwalls zum unveränderten Substrat |
| <i>Zentroid</i> | <ul style="list-style-type: none"> Schwerpunkt des Kraters | Tiefster Punkt des synthetischen Kraters; gleichzeitig Koordinatenursprung |
| <i>Null-Level</i> | <ul style="list-style-type: none"> Ursprüngliche Oberfläche des Substrates | Höhe des unveränderten Substrates zwischen den verschiedenen Kratern |
| | Kraterabmessungen | |
| r_{max} r_{min} | <ul style="list-style-type: none"> Länge der Hauptachsen | Große (r_{max}) und kleine (r_{min}) Hauptachse der Ellipse |
| ϱ | <ul style="list-style-type: none"> Drehwinkel | Winkel von r_{max} mit der x -Achse |
| <i>WH</i> | <ul style="list-style-type: none"> Wallhöhe | Höhenunterschied zwischen der maximalen Kraterhöhe und dem Null-Level |
| <i>KT</i> | <ul style="list-style-type: none"> Kratertiefe | Höhenunterschied zwischen der maximalen Kraterhöhe und dem Schwerpunkt (Zentroid) |
| <i>AR</i> | <ul style="list-style-type: none"> Aspect Ratio | Quotient aus Kratertiefe und der gemittelten Länge der Hauptachsen |
| | Volumen | |
| V_{KI} | <ul style="list-style-type: none"> Innenvolumen | Volumen des Kraterinneren; ermittelt durch numerische Integration eines Rotationskörpers, der durch den B-Spline beschrieben wird |
| V_{KW} | <ul style="list-style-type: none"> Kraterwall | Volumen oberhalb des Null-Levels innerhalb des Kraterwalls; bestimmt durch numerische Integration |
| V_{KB} | <ul style="list-style-type: none"> Kraterboden | Volumen unterhalb des Null-Levels innerhalb des Kraters; bestimmt durch numerische Integration |
| | Steigungen | |
| S_{KR} | <ul style="list-style-type: none"> Kraterrand | Steigung der Tangente an der Außenflanke des Kraters am Kraterrand (als Winkel zur Horizontalen) |
| $S_{ÄWP}$ | <ul style="list-style-type: none"> Äußerer Wendepunkt | Steigung der Tangenten im Wendepunkt der äußeren Kraterflanke (als Winkel zur Horizontalen) |
| S_{IWP} | <ul style="list-style-type: none"> Innerer Wendepunkt | Steigung der Tangenten im Wendepunkt der inneren Kraterflanke (als Winkel zur Horizontalen) |

Tabelle 9.1 Globale geometrische Parameter und ihre Beschreibung.

10. Modellbasierte Datenauswertung

Aufbauend auf das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte mathematische Modell zur Beschreibung der Originaldaten (RD) soll in diesem Kapitel die Vorgehensweise bei der Ermittlung der synthetischen Krater beschrieben werden. Dazu wird zunächst der Ablauf der modellbasierten Datenauswertung grob skizziert, bevor die einzelnen Schritte ausführlicher beschrieben werden.

10.1 Anpassung an die Rohdaten

Um die Güte der Reproduktion der Rohdaten RD durch den synthetischen Krater SC beurteilen zu können, wird die Abweichung zwischen den beiden Kratern im Sinne der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (FQS) minimiert (Abschnitt 10.10). Die Fehlerquadratsumme berechnet sich aus der quadrierten Höhendifferenz zwischen Simulations- und Originaldaten zu gegebenen Punkten (x_i, y_i) :

$$\min_{\substack{\bar{P}_i(x_0, y_0), \\ r_{\max}, r_{\min}, \vartheta}} \left(\underbrace{\sum_{i=1}^n |RD(x_i, y_i) - SC(x_i, y_i)|^2}_{FQS} \right). \quad (10.1)$$

Um die angenommene Rotationssymmetrie auszunutzen und eine gleich dichte Abtastung des Gebietes vorzunehmen, werden die Punkte (x_i, y_i) , an denen der Vergleich vorgenommen wird, auf insgesamt 50 konzentrischen Kreisen um den Schwerpunkt des Kraters verteilt. Der Abstand zwischen benachbarten Kreisringen und benachbarten Punkten auf einem Kreisring wird daher etwa konstant gehalten ($\Delta \approx r_{Rand} / 50$), so dass sich von innen nach außen eine steigende Anzahl von Punkten ergibt (Abbildung 10.1). Daraus resultiert bei den hier untersuchten Kratern eine Anzahl von jeweils ca. 7400, in der Ebene annähernd gleichverteilten Punkten pro Krater.

Obwohl mit dem vorgestellten geometrischen Modell die Höhe des synthetischen Kraters zu jedem Punkt bestimmt werden kann, der auch bei der Vermessung der Originalkrater ausgewertet wurde, ist diese Beschränkung auf ca. 7400 Punkte auch notwendig, um die Rechenzeit möglichst gering zu halten. Da insgesamt pro Datensatz etwa 52.500 Höheninformationen vorliegen, die allein den Krater ohne das umgebende Null-Level des Substrates beschreiben, würde sich dementsprechend die Rechenzeit bei einem Vergleich aller zur Verfügung stehender Punkte um das ca. 7-fache erhöhen.

Die Koordinaten der ausgewählten Punkte werden in einem anschließenden Schritt so gerundet, dass sie mit Koordinaten benachbarter Rohdaten übereinstimmen und anschließend die Berechnung der Fehlerquadratsumme nach Gleichung (10.1) durchgeführt werden kann.

Die Höhe des synthetischen Kraters an diesen 7400 Punkten (x_i, y_i) wird nach Gleichung (9.8) ermittelt. Bei den elliptischen Kratern muss dazu der jeweilige winkelabhängige Ellipsenradius berechnet werden. Hierzu wird der Winkel des Punktes (x_i, y_i) mit der x -

Achse und der dazugehörige Radius \bar{r} nach Gleichung (9.9) bestimmt (vgl. Abbildung 9.3).

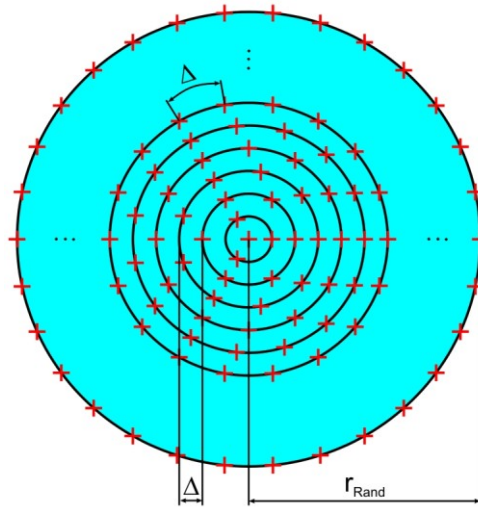


Abbildung 10.1 Um die Fehlerquadratsumme als Fehlermaß berechnen zu können, wird die Höhendifferenz zwischen beiden Kratern (RD , SC) an ca. 7400, in der Ebene annähernd gleichverteilten Punkten (+) pro Krater ausgewertet. Dazu werden 50 konzentrische Kreise im Abstand von $\Delta \approx r_{Rand} / 50$ um den Schwerpunkt bis zum Kraterinneren gelegt. Der Abstand der Punkte auf jedem Kreis ist ebenfalls gleich Δ , so dass sich mit steigendem Radius eine steigende Anzahl an Punkten pro Kreisring ergibt.

10.2 Vorgehensweise bei der Profilanalyse

Die im Vergleich zur relativ geringen Anzahl von Parametern (29; s. Kapitel 9.4) extrem hohe Anzahl von Datenpunkten (ca. 7400) hat zur Folge, dass die direkte Lösung des in Gleichung (10.1) definierten Optimierungsproblems durch lokale Optima, schlechte Konvergenz und lange Rechenzeiten beeinträchtigt wird.

Aus diesem Grund wurde eine mehrstufige Optimierungsroutine implementiert, die in der Lage ist, das Problem sehr viel schneller und zuverlässiger zu lösen. Die Hauptideen dahinter sind,

- mit Hilfe einer heuristischen Methode gute Startwerte für das Optimierungsproblem (Gleichung (10.1)) auf Grundlage der Rohdaten zu finden
- mit einer weiteren heuristischen Methode adaptiv gute Kontrollpunkte für die B-Splines auszuwählen
- einen stabilen Genetischen Algorithmus [CHIPPERFIELD *et al.* 1999] zu verwenden, der lokale Optima in der Nähe der Startwerte umgeht.

Die aus diesen Überlegungen entstandene Methode zur Profilanalyse wurde in Matlab [THE MATHWORKS INC. 2007] implementiert und umfasst insgesamt zehn Schritte, die in den folgenden Abschnitten ausführlicher beschrieben werden:

I. Preprocessing und Bestimmen der Startwerte für die Optimierungsprozedur:

1. Identifizieren der einzelnen Krater innerhalb der Kratermatrix
2. Glätten von verrauschten Strukturen
3. Bestimmen des Kraterschwerpunktes
4. Ausschneiden definierter radialer Profile
5. Bestimmen der Ellipsenhauptachsen
6. Skalierung der Profile
7. Definition der Interpolationspunkte
- ➔ Abbildung der Rohdaten durch einen ersten B-Spline
(B-Spline Parameter sind die Startwerte für die folgende Optimierung)

II. Parameteranpassung (Optimierung):

8. Vergleich der Rohdaten (RD) mit dem synthetischen Krater (SC)
(mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; s. Gleichung (10.1))
9. Iterationsschritt zur Neubestimmung der B-Spline Parameter
(Optimierung mit Hilfe des Genetischen Algorithmus)
Wiederholen von Schritt 8 (bis eine Abbruchbedingung erreicht wird)
- ➔ Resultat ist der „optimale“ synthetische Krater
(B-Spline Parameter sind die Basis für die folgenden statistische Auswertung)

III. Postprocessing:

10. Datenreduktion (Ermitteln der globalen geometrischen Parameter)

10.3 Identifizieren der einzelnen Krater innerhalb der Kratermatrix

Üblicherweise werden während eines Experimentes zwischen 20 und 30 Mikrokrater auf einem einzelnen Substrat erzeugt. Um eine einfachere Durchführung der Experimente und später eine leichtere Auswertung zu gewährleisten, werden die Krater auf dem Substrat grob in Form einer Kratermatrix angeordnet (s. Abbildung 8.2). Da das gesamte Substrat beispielsweise mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) oder einem konfokalen Mikroskop (μ surf) mit einer äquidistanten Schrittweite abgetastet wird, erhält man einen entsprechend großen Datensatz, in dem alle Krater enthalten sind. Dieser Datensatz liegt in Form einer dreispaltigen Tabelle vor und listet nacheinander die x-, y- und z-Koordinaten (Höheninformationen) aller ausgewerteten Punkte auf.

Da für die weitere Verarbeitung die Rohdaten für jeden Krater separiert vorliegen müssen, sind die einzelnen Krater zunächst innerhalb der Kratermatrix zu identifizieren und die entsprechenden Daten zu extrahieren. Aus einer Kratermatrix mit 25 Kratern werden so 25 einzelne Dateien, die die x- und y-Koordinaten des jeweiligen Ausschnitts sowie eine dazugehörige Matrix mit z-Werten (Höhen) enthalten. Um die Daten anschließend besser handhaben zu können, werden diese in eine Datenmatrix (Pixelmatrix) umgewandelt. Die Umrechnung auf metrische Koordinaten ist mit dem bekannten Abstand zweier benachbarter Punkte jederzeit möglich.

Der Algorithmus arbeitet dabei wie folgt:

- Es wird angenommen, dass die am häufigsten vorkommende z-Koordinate zum Hintergrund, d. h. dem Null-Level des Substrates zugeordnet werden kann. Ein Histogramm gibt daher Aufschluss, um welche Höhe es sich dabei handelt.
- Anschließend werden alle z-Koordinaten der Kratermatrix in Binärdaten umgewandelt: Alle Höhen unterhalb des zuvor identifizierten Null-Levels bekommen den Wert 0 zugewiesen, alle z-Koordinaten oberhalb den Wert 1, so dass die Krater danach durch Ringe dargestellt werden.
- Die Fläche der konvexen Hülle eines jeden einzelnen Ringes wird als Schwellenwert für die Entscheidung verwendet, ob es sich um einen Krater oder um kleinere, verbrauchte Strukturen handelt. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, diesen Schwellenwert auf ein Millionstel der gesamten durch den Null-Level repräsentierten Fläche zu setzen. Ist die betrachtete Fläche größer, handelt es sich um einen Mikrokrater, anderenfalls wird die Fläche verworfen.
- Da angenommen werden kann, dass die Krater sich nicht überlappen, entspricht der Schwerpunkt der konvexen Hüllen auch mehr oder weniger dem Mittelpunkt des Kraters. Daher wird um diesen Schwerpunkt herum die z-Matrix ausgeschnitten.

Abbildung 10.2 zeigt die Draufsicht auf die in Abbildung 8.2 dargestellte Kratermatrix mit den identifizierten Kratern (—), den entsprechenden konvexen Hüllen (—) und Schwerpunkten (●).

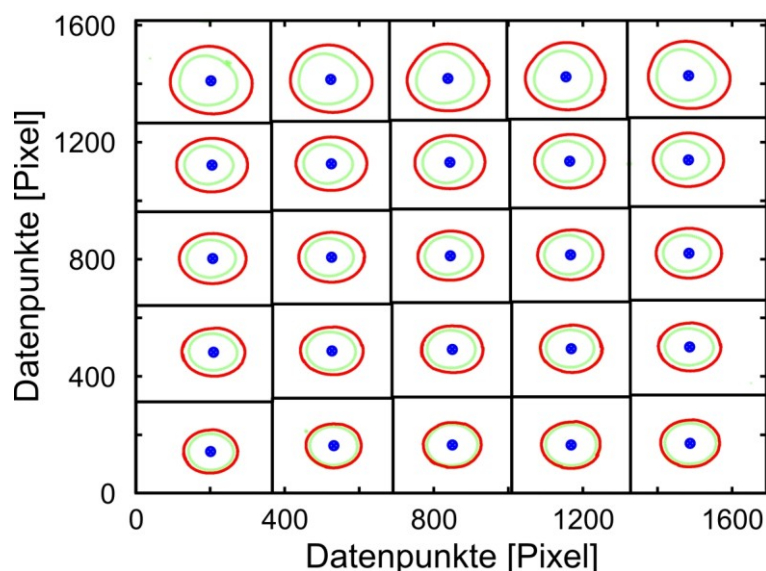


Abbildung 10.2 Draufsicht auf die in Abbildung 8.2 dargestellte Kratermatrix mit den identifizierten Kratern (—), den entsprechenden konvexen Hüllen (—) und Schwerpunkten (●). Die schwarzen Linien kennzeichnen das Gebiet, das jeweils zu einem Krater gehört, ausgeschnitten und in der dazugehörigen Matrix gespeichert wird. Zu beachten ist, dass wieder Pixelkoordinaten und nicht kartesische Koordinaten gezeigt werden.

10.4 Glätten von verrauschten Strukturen

Die experimentellen Daten (*RD*) enthalten meistens verrauschte Strukturen, wie z. B. nadelförmige Spitzen (Peaks; s. Abbildung 10.3A). Diese Peaks können verschiedene Ursprünge haben, von Unreinheiten im Substrat bis hin zu experimentellen Artefakten. Aufgrund der Annahme, dass die symmetrischen Krater durch einen gemittelten B-Spline beschrieben werden sollen, werden diese Peaks im Kraterinneren als Ausreißer behandelt und verworfen. Damit wird sichergestellt, dass die später für die Bestimmung des ersten B-Splines ausgeschnittenen Profile keine größeren Peaks enthalten und so entsprechend gute Startwerte für die Optimierung am Ende des Preprocessings vorliegen.

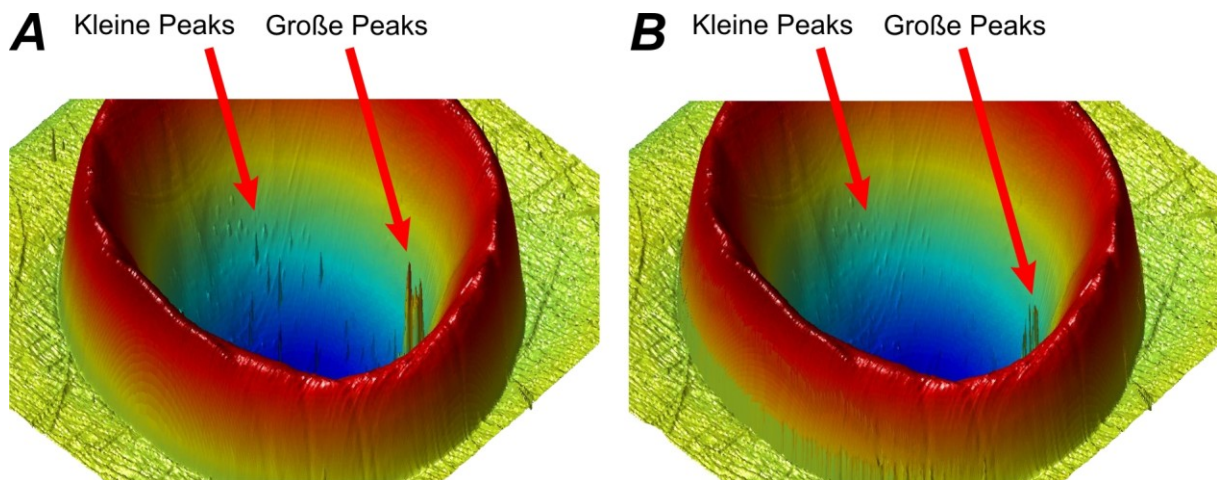


Abbildung 10.3 Mikrokrater mit optischen Artefakten vor (A) und nach dem Glätten mit einem Medianfilter (B). Durch die Glättung werden kleine Peaks komplett eliminiert, während größere Spitzen mit deutlich geringerer Höhe erhalten bleiben (s. große Peaks rechts unten)

Dazu wird die Pixelmatrix jedes einzelnen Kraters mit Hilfe eines lokalen Medianfilters geglättet. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, den Radius des Filters auf vier Pixel zu beschränken und nur Datenpunkte zu berücksichtigen, die komplett innerhalb der kreisförmigen Maske liegen (s. Abbildung 10.4).

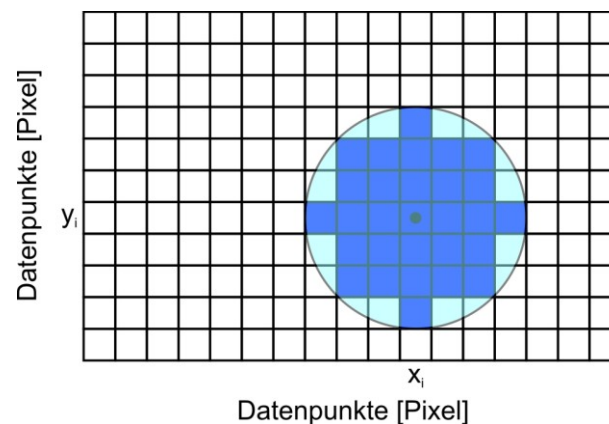


Abbildung 10.4 Scannen der Pixelmatrix mit einem kreisförmigen Fenster mit einem Radius von vier Pixeln. Berücksichtigt werden nur die Datenpunkte, die komplett innerhalb des Fensters um den aktuellen Punkt (x_i, y_i) liegen (■). Dargestellt ist nur ein Ausschnitt der Pixelmatrix.

Die Glättung mit Hilfe des Medianfilters erfolgt dabei wie folgt:

- Für jeden Datenpunkt der Pixelmatrix wird der Mittelwert aller Datenpunkte innerhalb dieser Maske bestimmt und an die entsprechende Stelle in eine temporäre Matrix geschrieben.
- Anschließend werden die Originaldaten und die temporäre Matrix mit den geglätteten Werten miteinander verglichen und alle Punkte markiert, die um einen bestimmten Schwellenwert abweichen.
- Abschließend werden die zuvor markierten Datenpunkte durch lineare Regression neu berechnet. Dazu werden alle nicht markierten Punkte in einem n mal n Pixel großen Ausschnitt um den betrachteten Punkt herum herangezogen.
- Für die weiteren Prozessschritte wird dann die Pixelmatrix mit den neu berechneten, geglätteten Werten verwendet.

Als Schwellenwert hat sich ein Wert von 2 % der Gesamthöhe des Kraters (KT) im Verlauf der Arbeit ebenso als sinnvolle Größen herausgestellt, wie auch ein Ausschnitt von 21 mal 21 Pixeln, da so die Balance zwischen zu starker und zu schwacher Glättung gegeben ist.

Abbildung 10.3B zeigt das Ergebnis der durchgeführten Glättung: Während kleinere Peaks (s. Bereich oben links) nahezu vollkommen eliminiert werden, bleiben größere Spitzen mit deutlich reduzierter Höhe erhalten (s. Bereich unten rechts).

10.5 Bestimmen des Kraterschwerpunktes

Da der synthetische Krater rotationssymmetrisch zu einer Achse durch seinen Schwerpunkt (x_0, y_0) (vgl. Abbildung 9.3) sein soll, muss dieser Punkt innerhalb der Pixelmatrix mit den neu berechneten, geglätteten Werten bestimmt werden.

Ein guter Startwert für diese Bestimmung des Schwerpunktes ist der tiefste Punkt der Datenmatrix, von dem aus daher entlang der x_i -ten Zeile (x -Richtung) und y_i -ten Spalte (y -Richtung) jeweils in beide Richtungen der Kraterrand über den maximalen z -Wert (■ in Abbildung 10.5) gesucht wird. Der vorläufige Kraterschwerpunkt (x_0, y_0) liegt dann in jeder Richtung entsprechend in der Mitte zwischen den gefundenen Maxima.

Diese Vorgehensweise ist sehr sensitiv gegenüber Messrauschen, so dass man die Prozedur natürlich auch mehrfach durchführen könnte, um einen möglichst genauen Wert für die Position des Schwerpunktes zu bestimmen. Da jedoch die Koordinaten des Schwerpunktes (x_0, y_0) als Parameter in die Optimierung eingehen, kommt es hier lediglich auf die Ermittlung eines guten Startwertes an, so dass ein Durchlauf ausreichend ist (Abschnitt 10.11).

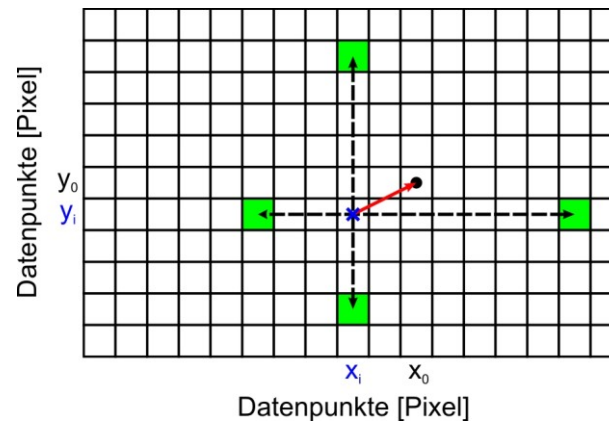


Abbildung 10.5 Suche des vorläufigen Kraterschwerpunktes (x_0, y_0) : Ausgangspunkt ist der tiefste Punkt (\times) in der Pixelmatrix mit den Koordinaten (x_i, y_i) , von dem aus entlang der x_i -ten Zeile (x -Richtung) und y_i -ten Spalte (y -Richtung) jeweils in beide Richtungen der Kraterrand über den maximalen z -Wert (■) gesucht wird. Der vorläufige Kraterschwerpunkt (●) liegt dann in jeder Richtung entsprechend in der Mitte zwischen den gefundenen Maxima. Dargestellt ist nur ein Ausschnitt der Pixelmatrix.

10.6 Ausschneiden definierter radialer Profile

Zur Berechnung der Ellipsenform und der Anpassung der Krater an die Kurve werden insgesamt acht Profile aus der Pixelmatrix geschnitten. Ausgangspunkt der Profile ist der zuvor ermittelte Schwerpunkt des Kraters. Das erste Profil liegt auf der x -Achse, die weiteren Profile folgen entsprechend in einem Winkel von je 45° zueinander (Abbildung 10.6).

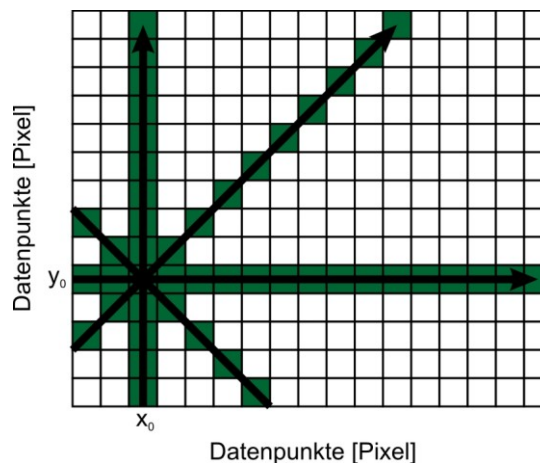


Abbildung 10.6 Ausschneiden der acht Profile aus der Pixelmatrix, ausgehend vom Schwerpunkt (x_0, y_0) bis zum Rand der Pixelmatrix. Dargestellt ist wiederum nur ein Teil der Pixelmatrix.

Um zu verhindern, dass innerhalb eines Profils Datenpunkte mehrfach vorkommen, werden zunächst für jedes Profil die Steigungskomponenten dx und dy ermittelt und die größere Komponente auf 1 normiert. Damit wird sichergestellt, dass die Auflösung der Schnitte in etwa der Auflösung der Datenmatrix entspricht und somit bei jedem Schritt ein neuer Datenpunkt erreicht wird.

10.7 Bestimmen der Ellipsenhauptachsen

Da das geometrische Modell, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, von rotationssymmetrischen auf elliptische Krater erweitert wurde, müssen nun die Hauptachsen der Ellipse ermittelt werden. Um die gewünschte Ellipsenform annähernd berechnen zu können, werden daher von den acht Profilen die jeweils sich gegenüberliegenden gemeinsam betrachtet. Zu jedem Profil wird der Abstand von r_{Grat} (maximale Höhe eines Profils) zum Ursprung (x_0, y_0) bestimmt, so dass die Abstände der sich gegenüberliegenden Profile einen Durchmesser ergeben. Der größte und kleinste Durchmesser repräsentiert dann entsprechend die große und kleine Hauptachse der Ellipse r_{max} bzw. r_{min} .

In den meisten Fällen stehen die beiden empirisch ermittelten Hauptachsen senkrecht aufeinander. Wenn dies nicht der Fall sein sollte, müssen die für r_{max} und r_{min} berechneten Werte dennoch übernommen werden, da sie bei den folgenden Optimierungsläufen durch den Genetischen Algorithmus (GA) auch die Grenzen des Parameterraumes beeinflussen. Damit wird sichergestellt, dass die ursprünglich bestimmten Hauptachsen vom Genetischen Algorithmus auch als gültige Lösungsparameter akzeptiert werden (s. Abschnitt 10.11).

Als Folge der empirischen Ermittlung und der folgenden Anpassung von Lage und Länge der beiden Ellipsenhauptachsen durch den GA im Verlauf der Optimierung muss die längste Hauptachse r_{max} nicht unbedingt mit der x -Achse des Koordinatensystems übereinstimmen. Sollte dies der Fall sein, beschreibt der resultierende Winkel zwischen r_{max} und der x -Achse den zuvor definierten Drehwinkel ϑ der Ellipse (vgl. Abbildung 9.3).

10.8 Skalierung der Profile

Das Profil der acht Schnitte soll nun durch einen ersten B-Spline beschrieben werden, der durch Rotation um 360° den gesamten synthetischen Krater beschreibt. Dazu werden zunächst alle acht Profile so normiert, dass die maximale Höhe (entspricht r_{Grat} in Abbildung 9.3) jeweils bei 1 liegt (Abbildung 10.7A). Damit entfallen die Unterschiede zwischen den Radien der einzelnen Schnitte.

Als nächstes muss für jedes Profil der Rand des Kraters (r_{Rand}), also der Übergang vom Null-Level zur steil aufsteigenden äußeren Flanke des Kraterwalls, gefunden werden („change detection“). Dazu wird von außen beginnend durch Regression jeweils eine Gerade durch zehn benachbarte Datenpunkte gelegt und der Wert des nächsten Datenpunktes mit der Geraden verglichen. Liegt der nächste Wert innerhalb einer definierten Grenze um die Gerade, wird dieser Punkt als neuer Wert in die Liste aufgenommen und der letzte Wert aus dieser gestrichen. Mit den aktuellen zehn Werten wird dann erneut eine Regressionsgerade berechnet, mit dem nächsten Datenpunkt verglichen usw. Auf diese Weise erhält man einen gleitenden Regressions-Prediktor.

Liegt die Höhe des betrachteten Punktes außerhalb der definierten Grenze, so ist der Rand des Kraters (r_{Rand}) für das betrachtete Profil gefunden (Abbildung 10.7B). Auch hier hat sich ein Grenzwert von $\pm 2\%$ der Gesamttiefe des Kraters (KT) als sinnvoll erwiesen (vgl. Abschnitt 10.4), da die Rauigkeit des Substrates (Null-Level) deutlich unter diesem Wert liegt.

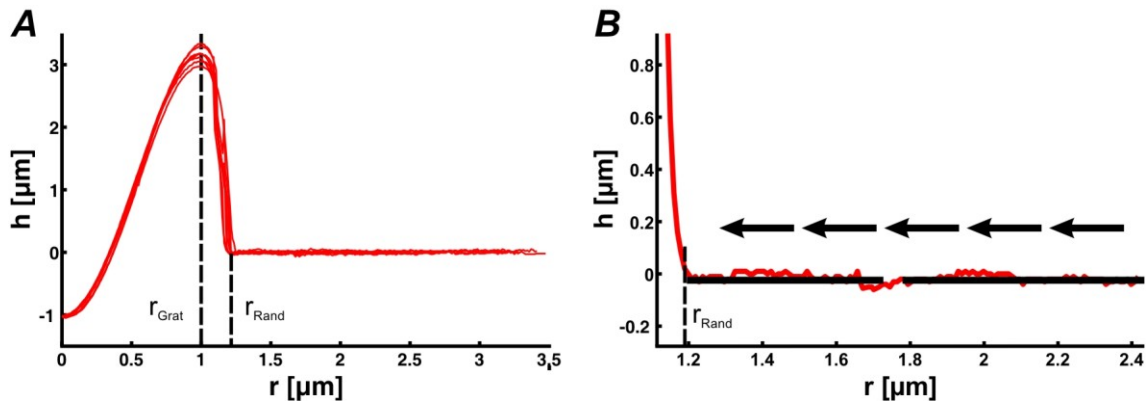


Abbildung 10.7 A) Um den Kraterrand r_{Rand} bestimmen zu können, werden zunächst die acht ausgeschnittenen Profile (vgl. Abschnitt 10.6) so skaliert, dass r_{Grat} immer gleich 1 ist. B) Der Rand des Kraters wird mit Hilfe eines gleitenden Regressions-Prediktors bestimmt. (Die Auswertung startet für jedes Profil jeweils rechts.)

10.9 Definition der Interpolationspunkte

Nachdem die charakteristischen Punkte r_{Grat} und r_{Rand} für jedes Profil gefunden worden sind, müssen im nächsten Schritt die Interpolationspunkte \bar{P}_i definiert werden, die der B-Spline in jedem Fall durchlaufen muss (vgl. Kapitel 9.1; Abbildung 9.2). Insgesamt werden 13 Punkte verteilt (vgl. Abbildung 9.2):

- Der Schwerpunkt (Zentroid) und der Kratergrat bei r_{Grat} sowie die Mitte der Strecke zwischen beiden erhalten je einen Interpolationspunkt ($\bar{P}_1, \bar{P}_9, \bar{P}_5$).
- Drei Punkte werden, bezogen auf den Radius, gleichmäßig auf der äußeren Flanke des Kraterwalls verteilt ($\bar{P}_{10}, \bar{P}_{11}, \bar{P}_{12}$).
- Die übrigen Punkte werden, bezogen auf den Radius, jeweils gleichmäßig im ersten ($\bar{P}_2, \bar{P}_3, \bar{P}_4$) und letzten ($\bar{P}_6, \bar{P}_7, \bar{P}_8$) Viertel der Innenflanke des Kraterwalls verteilt.
- Der 13. Interpolationspunkt \bar{P}_{13} ergibt sich, wie erwähnt, durch Spiegelung des Punktes \bar{P}_2 an der y-Achse durch den ersten Punkt \bar{P}_1 .

Auf diese Weise wird sichergestellt, dass in den Bereichen, in denen sich das Profil sehr stark ändert (Schwerpunkt, Kratergrat), mehr Interpolationspunkte liegen und sich der B-Spline dort entsprechend genauer verändern lässt als in den übrigen Bereichen, in denen kaum Änderungen vorkommen (Innen- und Außenflanke). Darüber hinaus wird

durch den 13. Interpolationspunkt, wie in Kapitel 9 bereits erwähnt wurde, sichergestellt, dass eine waagerechte Tangente im Ursprung (x_0, y_0) vorliegt (vgl. Abbildung 9.2).

Nachdem für alle acht Schnitte die Interpolationspunkte \bar{P}_i auf die gleiche Weise verteilt wurden, wird durch Mittelwertbildung über alle Profile jeweils die Position der 13 Interpolationspunkte bestimmt, so dass am Ende ein einziger Satz von Interpolationspunkten die acht Schnitte beschreibt. Durch Lösen des in Gleichung (9.5) definierten linearen Gleichungssystems werden dann aus diesen Interpolationspunkten die Kontrollpunkte \bar{D}_i des B-Splines berechnet, mit dessen Hilfe das Profil des Originalkraters in guter Näherung wiedergegeben wird. Durch Rotation des so bestimmten B-Splines entsteht dann nach den Gleichungen (9.8) bzw. (9.9) der erste synthetische Krater, der für den Vergleich mit den Rohdaten verwendet wird (s. Abschnitt 10.10).

Obwohl für die Ermittlung des ersten B-Splines nur acht Schnitte durch den Krater verwendet werden, beschreibt der B-Spline das Profil des Kraters bereits mit zufriedenstellender Genauigkeit. Daher werden die ermittelten Parameter als Startwerte für die in Abschnitt 10.11 beschriebene Optimierungsprozedur verwendet. Der erste Teil der Profilanalyse („Preprocessing und Bestimmen der Startwerte für die Optimierungsprozedur“) ist damit abgeschlossen.

10.10 Vergleich der Rohdaten mit dem synthetischen Krater

Mit dem Vergleich des synthetischen Kraters mit den Rohdaten beginnt der zweite Teil der Profilanalyse („Parameteranpassung (Optimierung)“).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden im ersten Teil der Profilanalyse hält sich der Rechenaufwand für die nun folgenden Schritte deutlich in Grenzen. Wie in Kapitel 10.1 beschrieben, werden die beiden Krater an ca. 7400 Positionen ausgewertet und miteinander verglichen. Die Höhendifferenzen zwischen beiden Kratern entlang der konzentrischen Kreise um den Kraterschwerpunkt (vgl. Abbildung 10.1) werden quadriert und aufsummiert, so dass nach Gleichung (10.1) die Fehlerquadratsumme berechnet werden kann.

Ziel ist es nun, diese Fehlerquadratsumme zu minimieren. Dazu werden die insgesamt 29 Parameter des geometrischen Modells (12 Interpolationspunkte $P(x_i, y_i)$, Position des Schwerpunktes (x_0, y_0) , r_{max} , r_{min} und ϑ ; vgl. Kapitel 9.4) mit Hilfe eines genetischen Algorithmus (GA) so lange modifiziert, bis ein definiertes Abbruchkriterium erreicht wird. Diese Vorgehensweise wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

10.11 Iterationsschritt zur Neubestimmung der B-Spline Parameter

Um das in Gleichung (10.1) beschriebene Optimierungsproblem lösen zu können, wird die „Genetic Algorithm Toolbox“ für Matlab von [CHIPPERFIELD *et al.* 1999] verwendet.

Daher werden im folgenden Abschnitt klassische Genetische Algorithmen kurz vorgestellt, um die Grundlage für die anschließend beschriebenen Optimierungen zu legen.

10.11.1 Genetische Algorithmen

Genetische Algorithmen (GAs) sind heuristische Optimierungsverfahren, die zu einem analytisch nicht lösbaeren Problem Lösungen finden, „in dem sie „Lösungsvorschläge“ solange verändern und miteinander kombinieren, bis einer dieser Vorschläge den gestellten Anforderungen entspricht“ [WIKIPEDIA 2007]. GAs zählen wie die Evolutionsstrategien zu den Evolutionären Algorithmen und stehen damit in Konkurrenz zu klassischen Suchstrategien wie dem Gradientenverfahren, dem Simulated Annealing oder der Tabu-Suche.

Wie der Name schon andeutet, basiert die Grundidee genetischer Algorithmen auf der Lehre der biologischen Evolution (vgl. Evolutionstheorie nach Charles Darwin; [DARWIN 2006]): Eine Anzahl von Individuen einer „Start-Generation“ („Lösungsvorschläge“) wird zufällig erzeugt, um die Individuen auszuwählen, die ein bestimmtes Gütekriterium („Zielfunktion“) am besten erfüllen. Die Eigenschaften der Individuen („Parameter“) werden dann leicht verändert („mutiert“) und miteinander kombiniert, um neue Individuen der nächsten Generation zu erzeugen („Vermehrung“). Die Zielfunktion wird auch oft als „Fitnesswert“ bezeichnet, so dass entsprechend der Evolutionslehre Individuen mit geringerer Fitness aus der jeweiligen Population verschwinden und nur Individuen mit hohem Fitnesswert ihre („Erb-“) Informationen an die neue Generation weitergeben dürfen.

Im Gegensatz zu gradientenbasierten Optimierungsverfahren ist der GA sehr robust, so dass er normalerweise keine lokalen Optima als Ergebnis liefert. Weitere Vorteile sind, dass der Suchraum global abgetastet und Rauschen meist problemlos gemeistert wird. Obwohl die Genetischen Algorithmen im Allgemeinen frei konfigurierbar sind, wird die „Genetic Algorithm Toolbox“ hier als „black box“ mit den Standardeinstellungen verwendet.

Nachteilig wirkt sich dagegen aus, dass man, wie bei allen evolutionären Optimierungsverfahren, nicht genau weiß, ob das erhaltene Ergebnis wirklich das globale Optimum der Fitnessfunktion darstellt. Darüber hinaus fehlt bei den GAs auch eine Konvergenz-Theorie. In der Praxis ist es sehr schwer, geeignete Mutations- und Rekombinationsoperatoren zu finden, die für das jeweilige Optimierungsproblem geeignet sind. Aus diesem Grund werden oft, wie auch in diesem Fall, Standard-Operatoren („black-box“ Ansatz) verwendet, die zu einer längeren Laufzeit der Algorithmen führen.

Für detailliertere Informationen zu Genetischen Algorithmen sei z. B. auf weiterführende Literatur von [GOLDBERG 1989] verwiesen.

10.11.2 Ablauf der Iterationsschritte

Die 29 Parameter (vgl. Kapitel 9.4) des B-Splines werden vom Genetischen Algorithmus in ihren definierten Grenzen durch Kombination und Mutation innerhalb einer Generation verändert. Insgesamt werden pro Generation 300 Parametersätze (Individuen) erzeugt, aus denen anschließend durch Rotation synthetische Krater erzeugt werden, die wiederum mit den Rohdaten verglichen werden (s. Abschnitt 10.10). Die Individuen mit dem besten Fitnesswert (entspricht der kleinsten Fehlerquadratsumme) werden vom GA im folgenden Schritt als „Eltern“ für die nächste Generation verwendet.

Nach einer definierten Anzahl von Generationen (hier 100) wird die Optimierung abgebrochen und der Parametersatz (das Individuum) mit dem besten Fitnesswert wird als optimale Lösung angenommen. Das so berechnete Minimum des Optimierungsproblems aus Gleichung (10.1) liefert die Parameter des B-Splines bzw. des synthetischen Kraters, die den Originalkrater in bestmöglicher Näherung beschreiben. Von diesem optimalen synthetischen Krater werden im letzten Schritt der Profilanalyse die globalen geometrischen Parameter berechnet, mit denen dann die statistische Auswertung vorgenommen wird (s. Abschnitt 10.12).

Die relativ hohe Anzahl von 300 Individuen pro Generation bzw. 100 Generationen pro Krater wurde gewählt, weil sie in allen Fällen eine konvergierte Lösung garantieren (Abbildung 10.8A). Der Parameterplot in Abbildung 10.8B zeigt zwei exemplarisch ausgewählte Parametersätze für die beiden Ellipsenhauptachsen (r_{max} , r_{min}) mit jeweils im Rahmen des Preprocessing (vgl. Kapitel 10) gut bzw. schlecht bestimmten Startwerten für die nachfolgende Optimierung. In beiden Fällen ist jedoch die Konvergenz der Lösung innerhalb der 100 Generationen zu erkennen.

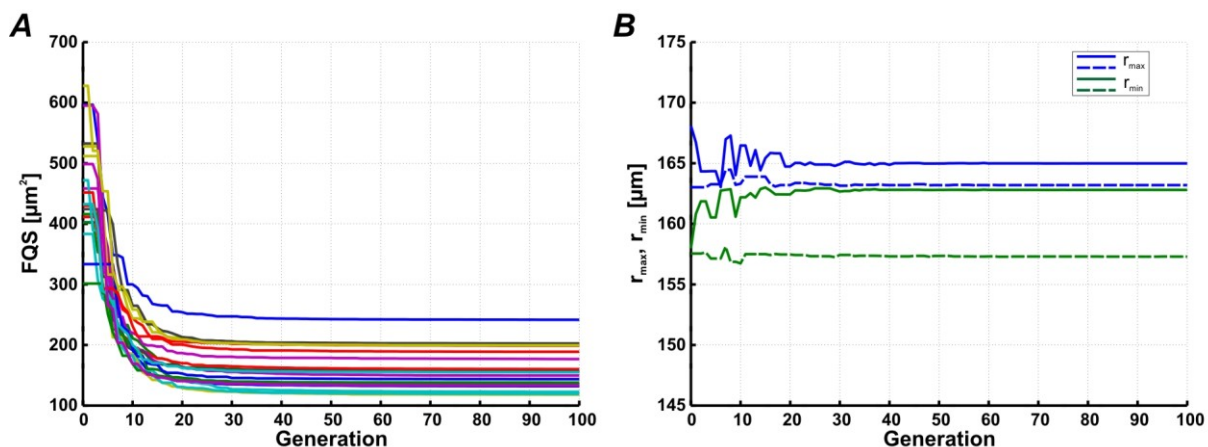


Abbildung 10.8 A) Verlauf der Fehlerquadratsumme aufgetragen über die Generationen für Experimentreihe 1. B) Parameterplot der beiden Hauptachsen r_{max} bzw. r_{min} aufgetragen über die Generationen. Gezeigt wird jeweils ein exemplarisch ausgewählter Verlauf für im Rahmen des Preprocessing gut (—) bzw. schlecht (—) bestimmten Startwerten für die nachfolgende Optimierung (vgl. Kapitel 10).

10.12 Datenreduktion

Nachdem der optimale synthetische Krater bzw. B-Spline mit Hilfe der Optimierungsroutine gefunden wurde, folgt automatisch im Anschluss daran der dritte Teil der Profilanalyse, die statistische Auswertung (vgl. Abschnitt 10.2). Dazu werden die in Tabelle 9.1 definierten globalen geometrischen Parameter berechnet (s. auch Abbildung 9.3). Diese werden in geeigneter Form in einer Excel-Tabelle oder Textdatei gespeichert, so dass eine darüber hinausgehende Verarbeitung problemlos gewährleistet ist.

Die Ermittlung der Ellipsenhauptachsen (r_{max} , r_{min}) geht durch Auslesen aus dem Parametersatz ebenso einfach vonstatten wie die Bestimmung der Wallhöhe ($h(r_{Grat}) - h(r_{Rand})$), der Kratertiefe ($h(r_{Grat}) - h(Zentroid)$) sowie des Aspect Ratios aus der Kratertiefe und dem gemittelten Durchmesser der beiden Ellipsenachsen \bar{D} (KT/\bar{D}). Daher wird im Folgenden nur näher auf die Berechnung der Kratervolumina und Steigungen eingegangen.

10.12.1 Berechnung der Kratervolumina

Die Berechnung der Kratervolumina (V_{KB} , V_{KI} , V_{KW}) erfolgt, wie in Tabelle 9.1 bereits angedeutet, durch numerische Integration. Die allgemeine Formel zur Berechnung eines Volumens V_h , das durch Rotation einer Kurve um die h -Achse gegeben ist, lautet [BRONSTEIN *et al.* 2005]

$$V_h = \pi \int_u^o r^2 f'(r) dr. \quad (10.2)$$

u und o sind hier die untere bzw. obere Grenze des Integrationsgebietes. $f'(r)$ ist die Ableitung der in Kapitel 9 definierten B-Spline-Funktion nach dem Radius r . Da die B-Splines zwischen den Interpolationspunkten \bar{P}_i stückweise definiert sind, handelt es sich genauer gesagt um eine Summe von Integralen, aus denen das gesuchte Volumen berechnet wird.

Mit der in Abbildung 10.9 eingeführten Variablen r_{NL} , die den Radius kennzeichnet, an der ausgehend vom Schwerpunkt des Kraters entlang der Kraterinnenflanke erstmals die Höhe des unveränderten Substrates (Null-Level) erreicht wird, ergeben sich aus Gleichung (10.2) für die drei gesuchten Volumina folgende Beziehungen für die untere bzw. obere Integrationsgrenze u , o (Tabelle 10.1)

| | Untere Grenze u | Obere Grenze o |
|----------|-------------------|------------------|
| V_{KI} | 0 | r_{Grat} |
| V_{KB} | 0 | r_{NL} |
| V_{KW} | r_{NL} | r_{Rand} |

Tabelle 10.1 Untere und obere Integrationsgrenzen gemäß Gleichung (10.2) für die numerische Berechnung der Kratervolumina V_{KB} , V_{KI} und V_{KW} (vgl. Tabelle 9.1 und Abbildung 10.9).

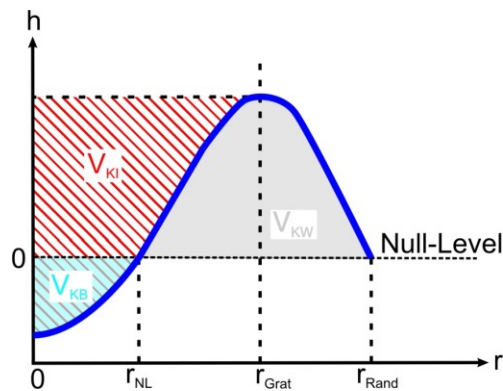


Abbildung 10.9 Skizze mit der neu eingeführten Variablen r_{NL} zur Berechnung der Kratervolumina (V_{KB} , V_{KI} , V_{KW}) durch numerische Integration (vgl. Abbildung 9.3). Die eingezeichneten Radien (0 , r_{NL} , r_{Grat} , r_{Rand}) sind für die einzelnen Volumenberechnungen gemäß Tabelle 10.1 als untere bzw. obere Integrationsgrenze einzusetzen.

10.12.2 Berechnung der Steigungen

Die drei Steigungen (S_{IWP} , $S_{ÄWP}$, S_{KR}) werden ebenfalls numerisch bestimmt. Hierzu wird zunächst eine Liste von Kurvenpunkten erstellt, die durch dichtes Abtasten (100 Schritte zwischen zwei Knoten t_k) entsteht (vgl. Abbildung 10.1 und Abschnitt 10.1). Anschließend durchläuft ein Fenster von je zehn Kurvenpunkten diese Liste und bestimmt in jedem Punkt eine Regressionsgerade. Die Steigung dieser Regressionsgeraden wird in einer Liste gespeichert.

Ausgehend vom Kraterrand werden nun die Steigungen untersucht. Die Steigung am Kraterrand S_{KR} ist sehr einfach zu bestimmen, da sie der ersten Steigung in der Liste entspricht.

Die Steigung im Wendepunkt an der äußeren Kraterflanke ($S_{ÄWP}$) ist gefunden, sobald die Differenz zweier aufeinanderfolgender Steigungen das Vorzeichen wechselt. Sollte bis zum Kratergrat kein Wendepunkt gefunden werden, kann der Wendepunkt nach eingehenden Untersuchungen näherungsweise in einem festen Punkt angenommen werden. Dieser wird nach 40 % der Strecke zwischen Null-Level und Kratergrat erreicht, gemessen vom äußeren Ende des Kraters (r_{Rand}) hin zum Kratergrat (r_{Grat}).

Die Steigung im inneren Wendepunkt (S_{IWP}) wird jedoch anders behandelt, da hier aufgrund der vielen Interpolationspunkte mehrere Wendepunkte auftreten können. Ausgehend von der mittleren Höhe zwischen Schwerpunkt und Grat des Kraters wird nach beiden Seiten der erste Wendepunkt gesucht, an dem die Steigung im Vergleich zur vorherigen kleiner wird. Die größte der beiden Steigungen in diesen Punkten ist dann die gesuchte Steigung S_{IWP} .

11. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer Serienauswertung für die beiden in Kapitel 8 beschriebenen Experimentreihen vorgestellt (Abbildung 11.1; Tabelle 11.1). Zunächst erfolgt eine allgemeine Auswertung der beiden Experimentreihen, bevor die Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Um die insgesamt 40 mit identischem experimentellen Setup erzeugten Krater auswerten zu können, wurde die Software für die Nutzung auf einem Rechencluster erweitert.

11.1 Allgemeine Auswertung der beiden Experimentreihen

Ein Vergleich eines jeden einzelnen synthetischen Kraters mit dem zugehörigen Originalkrater wurde mit Hilfe eines χ^2 -Tests durchgeführt. Für die Berechnung des Konfidenzintervalls wurde ein Fehler von jeweils fünf Prozent der maximalen Wallhöhe einer Experimentreihe angenommen.

Insgesamt liegen für beide Serien mindestens 85 % der synthetischen Krater im geforderten 90 %-Konfidenzintervall. Da bei diesem Test eine Fehlerquote von 10 % („False Negatives“) erwartet wird, bestätigt dieses Ergebnis die ausgezeichnete Nachbildung der Originalkrater durch die synthetischen Krater.

Darüber hinaus belegt das Ergebnis auch, dass die Annahme einer leichten Elliptizität der Krater gerechtfertigt ist: Normalerweise erlauben die insgesamt 29 Parameter des B-Splines eine sehr detaillierte Beschreibung des Kraterprofils in beiden Raumrichtungen mit einem konstanten Kraterradius (vgl. Kapitel 9.2; Abbildung 10.7A). Nach der Rotation des ermittelten B-Splines unter Berücksichtigung der Ellipsenform mit großer und kleiner Hauptachse müssen die Rohdaten aber in allen drei Raumrichtungen sehr genau beschrieben werden. Das hier erzielte Ergebnis wäre demnach nicht so gut, wenn die Annahme einer leichten Elliptizität nicht gerechtfertigt wäre.

11.2 Vergleich der beiden Experimentreihen

Wie Abbildung 11.1 und Tabelle 11.1 zeigen, sind die Krater der zweiten Experimentreihe deutlich höher als die der ersten, weisen aber gleichzeitig auch einen kleineren Durchmesser auf. Trotzdem stimmt der mittlere Radius in beiden Reihen sehr gut mit dem Radius der aufgesetzten Tropfen von $R = 180 \pm (5) \mu\text{m}$ überein (vgl. Kapitel 8).

Die beiden Ellipsenhauptachsen der ersten Serie sind jeweils ca. $15 \mu\text{m}$ größer ($r_{\text{max}} = 15.2 \mu\text{m}$, $r_{\text{min}} = 14.4 \mu\text{m}$) als die der zweiten, dafür sind in der zweiten Serie aber die Wallhöhe des Kraters um $1 \mu\text{m}$ bzw. die Kratertiefe um $0.7 \mu\text{m}$ größer. Daher sind die Ränder der Krater in der zweiten Experimentreihe vertikal nach innen verschoben.

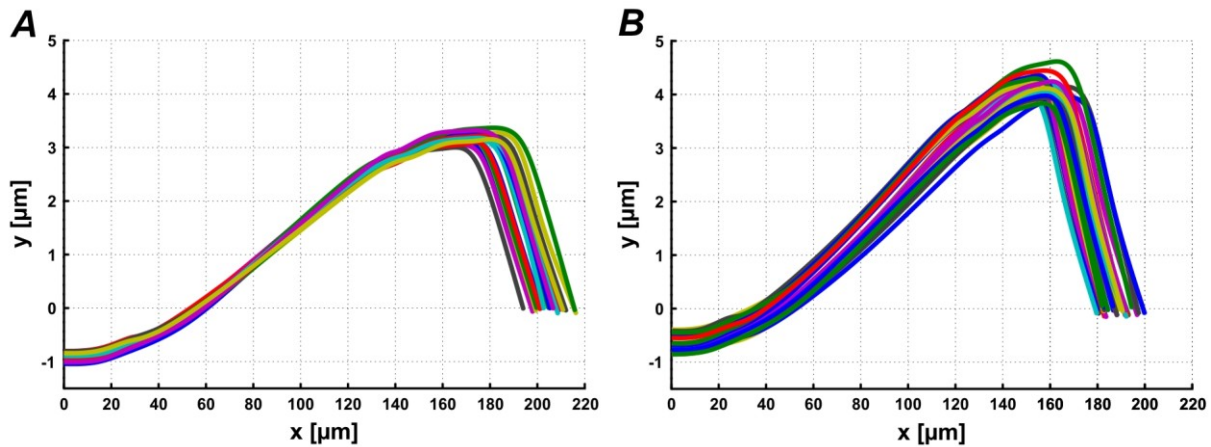


Abbildung 11.1 Ergebnis der Serienauswertung in Form der synthetischen Krater der in Kapitel 8 beschriebenen Experimente (A) Experimentreihe 1; B) Experimentreihe 2).

Der subjektive Eindruck, dass die Krater der ersten Serie aufgrund der größeren Ellipsenradien und der geringfügig tieferen Position des Schwerpunktes ein größeres Volumen aufweisen, wird zunächst durch das Volumen des Kraterbodens V_{KB} bestätigt, das im ersten Experiment fast um das Doppelte größer ist. Interessanterweise sind aber die gemittelten Volumina der Kraterwalle annähernd gleich und auch die Innenvolumina unterscheiden sich nur um ca. $13.000 \mu\text{m}^3$, wobei hier allerdings die Krater der zweiten Serie ein größeres Volumen besitzen (s. Tabelle 11.1).

Während sich die Steigungen am Kraterrand S_{KR} bzw. im inneren Wendepunkt S_{IWP} nur geringfügig unterscheiden, deutet die größere Steigung im äußeren Wendepunkt $S_{ÄWP}$ auf eine deutlich steilere Kraterflanke in der zweiten Experimentreihe hin. Diese Tatsache wird auch deutlich durch Abbildung 11.1 belegt.

Der Aspect Ratio von 0.012 (Experiment 1) bzw. 0.015 (Experiment 2) für beide Serien ist typisch für das experimentell ermittelte Verhältnis von Kratertiefe zu Radius bei dieser verwendeten Methode der Tropfenpositionierung [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007b]. Die geringen Unterschiede zwischen beiden Experimentreihen zeigen erneut, dass die Krater sehr reproduzierbar sind, auch wenn sie sich leicht in Wallhöhe, Kratertiefe und Durchmesser unterscheiden.

Einen Hinweis auf die Ursache der gefundenen Unterschiede können ggf. die leicht unterschiedlichen Steigungswinkel geben, besonders der an der äußeren Kraterflanke ($S_{ÄWP}$). Wenn man annimmt, dass dieser Winkel der Kontaktwinkel des Tropfens am Ende des Verdunstungsprozesses ist, würde dieser steilere Winkel zu einer höheren vertikalen Komponente der Oberflächenspannung des Tropfens führen, die auf das weiche, aufgequollene Substrat wirkt (vgl. Kapitel 2.2.1; Abbildung 2.4). Das wiederum würde zu einem höheren Kraterwall führen und damit die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Experimentreihen erklären.

Die Ursache für die unterschiedlichen Kontaktwinkel können durch die Verwendung von kommerziell hergestellten Substraten erklärt werden, die in ihrer molaren Masse bekanntermaßen durchaus größere Schwankungen aufweisen.

In beiden Experimentreihen ist zudem das Volumen des Kraterwalls V_{KW} um ein Vielfaches höher als das Volumen des Kraterbodens V_{KB} . Das bedeutet, dass nicht nur das Material aus der Mitte zum Rand bewegt wurde, sondern dass das gequollene Substrat auch dauerhaft Toluol-Moleküle aufgenommen hat. Anderenfalls müsste hier das Gesetz der Massenerhaltung gelten und damit V_{KB} gleich V_{KW} sein. Dieses Phänomen der dauerhaften Lösung von Lösungsmittelmolekülen im Substrat wurde schon von [Li *et al.* 2006b] beobachtet.

| | Experiment 1 | | Experiment 2 | |
|------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
| | Mittelwert | Abweichung | Mittelwert | Abweichung |
| r_{max} | 172.2 μm | ± 7 % | 157.0 μm | ± 8 % |
| r_{min} | 166.9 μm | ± 5 % | 152.5 μm | ± 7 % |
| WH | 3.2 μm | ± 6 % | 4.2 μm | ± 9 % |
| KT | 4.1 μm | ± 6 % | 4.8 μm | ± 9 % |
| AR | 0.012 | ± 7 % | 0.015 | ± 9 % |
| V_{KI} | 119591 μm^3 | ± 14 % | 132543 μm^3 | ± 14 % |
| V_{KW} | 262922 μm^3 | ± 19 % | 268560 μm^3 | ± 26 % |
| V_{KB} | 4893 μm^3 | ± 24 % | 2653 μm^3 | ± 69 % |
| S_{KR} | -8.3 ° | ± 28 % | -8.3 ° | ± 35 % |
| $S_{\text{ÄWP}}$ | -8.6 ° | ± 11 % | -11.7 ° | ± 12 % |
| S_{IWP} | 2.1 ° | ± 8 % | 2.6 ° | ± 9 % |

Tabelle 11.1 Ergebnisse der statistischen Auswertung der beiden Experimentreihen (vgl. auch Abbildung 11.1).

Die in Tabelle 11.1 gezeigten Abweichungen sind jeweils die größten Abweichungen vom Mittelwert aller 20 Krater einer Experimentreihe. Es ist offensichtlich, dass alle globalen geometrischen Parameter, die die Kraterabmessungen beschreiben (oberer Teil von Tabelle 11.1), Abweichungen von kleiner oder gleich 10 % besitzen und damit im Bereich des angenommenen experimentellen Fehlers liegen. Gleiches gilt für die beiden Steigungen im äußeren und inneren Wendepunkt.

Die etwas größeren Abweichungen der Kraterwall- bzw. Kraterinnenvolumina kann dadurch erklärt werden, dass Fehler in den zuvor bestimmten Halbachsen mit dem Faktor 3 in die Volumenberechnung eingehen. Daher ist ein Fehler von etwa 15 % durchaus akzeptabel und die Abweichungen vor allem von V_{KI} liegen somit in einem tolerierbaren Bereich. Die etwas größere Abweichung bei V_{KW} für die zweite Experimentreihe von

24 % ist auf einen Ausreißer zurückzuführen. Ohne diesen liegt die Schwankung wie für die erste Serie bei 19 % und damit ebenfalls in einem tolerierbaren Bereich.

Die deutlich größeren Abweichungen im Volumen des Kraterbodens V_{KB} mit bis zu 69 % sind auf Ausreißer für je einen Krater der Serie zurückzuführen. Da sich bis auf diesen einen Wert bei den betreffenden Kratern alle übrigen globalen geometrischen Parameter im Bereich der üblichen Abweichungen bewegen, kann für diesen Ausreißer keine Erklärung gegeben werden.

Die relativ große Schwankung des Fehlers der Steigung am Kraterrand (S_{KR}) von $31 \pm (4)$ % in beiden Experimentreihen kann mit der Rauigkeit des Substrates (Null-Level; vgl. Abbildung 10.7B) erklärt werden. Die Übergänge vom Null-Level zur äußeren Kraterflanke und damit die Tangenten in diesem Punkt können, trotz des gleitenden Regressions-Prediktors, nicht für alle Krater unter den gleichen Bedingungen bestimmt werden. Die Abweichungen des Parameters sind daher unter diesem Gesichtspunkt ebenfalls noch in einem akzeptablen Bereich, zumal diese Größe keine so große Aussagekraft besitzt wie zum Beispiel die Steigung im Wendepunkt der äußeren Kraterflanke (s. o.).

Teil 3 Tropfenverdunstung

12. Grundlagen

Sowohl der Verdunstungsprozess von Tropfen auf der Mikro- und Nanometerskala (vgl. Teil 1) als auch die Mikrostrukturierung von Oberflächen (vgl. Teil 2) spielen in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eine bedeutende Rolle. Eine Möglichkeit, gleichzeitig den Verdunstungsprozess und die Entstehung mikrostrukturierter Oberflächen zu untersuchen, bietet das System aus einem Toluol-Tropfen und einem Polystyrol-Substrat (vgl. Kapitel 1), das im Folgenden näher untersucht wird.

Vereinfachend kann man die Kraterentstehung bei der Tropfenverdunstung mit einem alltäglichen Phänomen vergleichen, dem sogenannten „Kaffeeleck-Effekt“ [DEEGAN 2000; DEEGAN *et al.* 1997; DEEGAN *et al.* 2000]: Nachdem ein Kaffeetropfen vollkommen verdunstet ist, verbleiben feste Bestandteile der Lösung als ausgeprägte braune Linien an den Rändern, während in der Mitte des Tropfens kaum Rückstände zu finden sind (Abbildung 12.1).

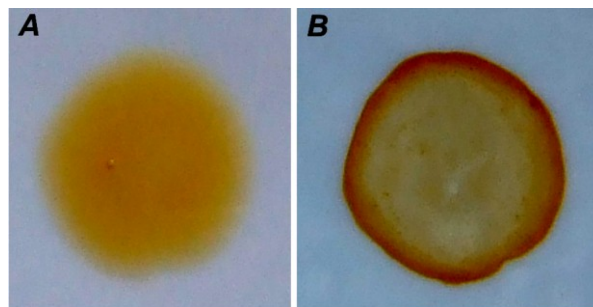


Abbildung 12.1 A) Kaffeetropfen und der nach der Verdunstung des Tropfens auf der Oberfläche verbleibende Kaffeeleck (B). Deutlich zu erkennen sind die ausgeprägten Linien fester Bestandteile der Lösung am Rand, während in der Mitte kaum Rückstände zu finden sind.

Ursache für diese Ablagerungen ist ein komplexes Zusammenspiel von physikalisch-chemischen Effekten, auf die detailliert in Kapitel 14 eingegangen wird. Abbildung 12.2 zeigt eine Auswahl der möglichen Effekte, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

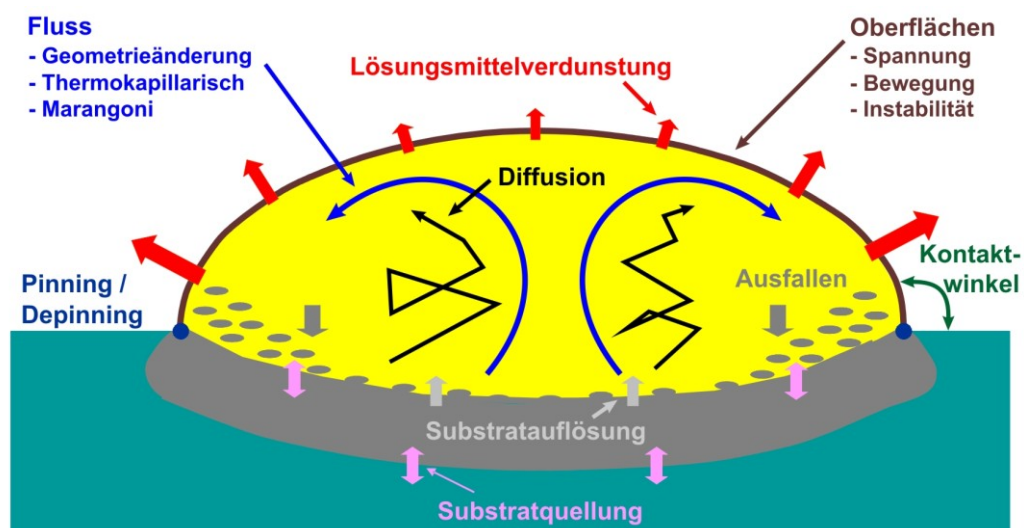


Abbildung 12.2 Übersicht über mögliche physikalisch-chemische Effekte im Kontext verdunstender Mikrotröpfchen.

Da die während der Tropfenverdunstung ablaufenden Prozesse ausführlich in Kapitel 14 behandelt werden, wird ihr Ablauf an dieser Stelle nur stark vereinfacht beschrieben: Im Vordergrund steht natürlich der Verdunstungsprozess der Flüssigkeit, bzw. im hier betrachteten Fall die Verdunstung des Lösungsmittels Toluol. Aufgrund einer Singularität des Verdunstungsflusses an der 3-Phasengrenzlinie (TPL) bewirkt der resultierende Flüssigkeitsverlust einen konvektiven Transportfluss im Tropfen. Dieser Fluss kann sich ausbilden, wenn der Tropfen an der TPL gepinnt bleibt, d. h. während der Verdunstung ist der Durchmesser des Tropfens konstant und der Kontaktwinkel mit dem Substrat an der TPL nimmt kontinuierlich ab (vgl. Teil 1, AFM-Cantilever). Durch die Benetzung des Substrates mit dem Lösungsmittel kommt es zur Substratquellung und zusätzlich, da Toluol in der Lage ist, Polystyrol aufzulösen, zur Substratauflösung. Die dadurch im Tropfen hervorgerufenen Konzentrationsunterschiede werden vor allem durch Diffusion, aber auch durch Konvektion ausgeglichen, so dass letzten Endes nach der Verdunstung des Toluol-Tropfens ein Mikrokrater entsteht (vgl. Abbildung 7.1). Der Kraterwall wird dabei überwiegend aus dem gelösten Substrat aufgeschüttet, aber auch die Substratquellung trägt hierzu bei. Im Fall des Kaffeetropfens ist der Untergrund zwar nicht löslich, aber der Tropfen an sich ist schon eine Lösung aus Flüssigkeit (Wasser) und Feststoff (Kaffeepulver), so dass die nach der Verdunstung des Wasser entstandenen Ränder aus Kaffeepulver bestehen (vgl. Abbildung 12.1B).

Die Vielzahl an physikalisch-chemischen Effekten, die im Zusammenhang mit Tropfen und ihrem Verdunstungsprozess auf der Mikro- und Nanometerskala ablaufen, machen die Tropfen (-verdunstung) für die Grundlagenforschung, gerade auch für Lab-on-Microchip Anwendungen, überaus interessant. Abbildung 12.3 zeigt exemplarisch einige Forschungsarbeiten aus den letzten Jahren.

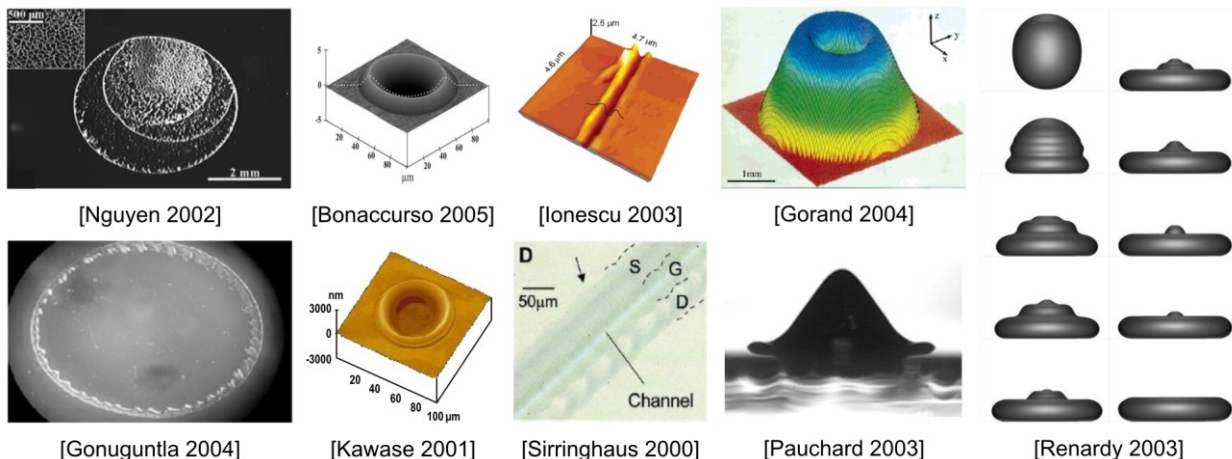


Abbildung 12.3 Exemplarisch ausgewählte Forschungsarbeiten der letzten Jahre im Zusammenhang mit Mikrotropfen und ihrem Verdunstungsprozess. Die einzelnen Themengebiete werden im folgenden Text ausführlicher behandelt.

Das Hauptaugenmerk der Forschungsarbeiten liegt dabei oft auf einem bestimmten Phänomen, das weitestgehend entkoppelt von anderen Effekten untersucht werden

kann. [NGUYEN und STEBE 2002] und [GONUGUNTLA und SHARMA 2004] untersuchten z. B. die Struktur der abgelagerten Ränder nach dem Verdunstungsprozess, die teilweise auf Marangoni-Konvektion im Tropfen zurückgeführt werden können [NGUYEN und STEBE 2002]. Andere Forscher versuchen die Möglichkeit der Substratauflösung durch die Flüssigkeit zu nutzen, um durch den Verdunstungsprozess Kanäle in das Substrat zu schreiben, die ggf. in Lab-on-Microchips Verwendung finden können [IONESCU *et al.* 2003; SIRRINGHAUS *et al.* 2000]. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen z. B. auch [CUK *et al.* 2000], die durch die Verdunstung einer Kupferlösung und anschließendem Härtingsprozess feine Kupferlinien auf Substrate schreiben.

Während [RENARDY *et al.* 2003] die Bewegung des Tropfens beim Aufprall auf eine feste Oberfläche mit Hilfe eines mathematischen Modells im Computer abbildeten, liegt der Schwerpunkt der Arbeiten von [GORAND *et al.* 2004] und [PAUCHARD und ALLAIN 2003] auf der Beschreibung der Tropfenoberfläche während des Verdunstungsprozesses. Die als Resultat des Zusammenspiels verschiedener physikalisch-chemischer Effekte entstandenen Mikrokratern werden von [KAWASE *et al.* 2001] als Methode zur Herstellung von Transistoren verwendet oder finden als Kompartimente für Mikroreaktionen bzw. Masken zur Herstellung von Mikrolinsen Anwendung bei [BONACCURSO *et al.* 2005a].

Der gezielten Untersuchung einzelner, entkoppelt betrachteter Effekte stehen einige Arbeiten gegenüber, die das komplexe Zusammenspiel mehrerer Phänomene untersuchen [CORDEIRO und PAKULA 2005; MOLLARET *et al.* 2004; MOROZUMI *et al.* 2004; ULRICH *et al.* 2003]. Hier werden meistens zwei oder drei eng gekoppelte Effekte untersucht, mit einem mathematischen Modell beschrieben und mit unterschiedlichen numerischen Ansätzen simuliert.

In seiner Komplexität deutlich darüber hinaus geht der Ansatz von Stupperich [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006], der in seinem Modell zur Beschreibung der Tropfenverdunstung sechs verschiedene physikalisch-chemische Prozesse mit einem mathematischen Modell beschreibt und unter Verwendung von Matlab [THE MATHWORKS INC. 2007] simuliert. Betrachtet wird hier das eingangs erwähnte System Toluol-Polystyrol, bei dem durch den Verdunstungsprozess von Toluol Mikrokrater auf dem Substrat entstehen.

Diese beiden Arbeiten entstanden ebenfalls durch die enge Kooperation der Polymerphysik-Gruppe des Mainzer Max-Planck-Instituts für Polymerforschung und dem Lehrstuhl für Simulationstechnik an der Universität Siegen. Unter der Annahme eines rotationssymmetrischen Tropfens gelang es, durch die Beschreibung

- des Tropfenwachstums bei der Platzierung des Toluols auf dem Substrat,
- des Verdunstungsprozesses des Lösungsmittels,
- des Pinnings der 3-Phasengrenzlinie,

- der Substratauflösung durch das Toluol,
- des Ausfallsprozesses gelöster Substratbestandteile nach dem Überschreiten der maximalen Löslichkeit von Polystyrol in Toluol,
- der Diffusions- und
- Strömungsvorgänge innerhalb des Tropfens

ein Modell zu entwickeln, dass die entstehenden Mikrokrater in guter Näherung zu den im Experiment entstandenen Kratern beschreibt [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006]. Abbildung 12.4 zeigt einen Screenshot aus der Simulation und die Gegenüberstellung des gemittelten Profils des Originalkraters (—) und des Profils des simulierten Kraters (—).

Die oben genannten sechs Effekte (Verdunstung, Substratauflösung, Pinning, Ausfallen gelöster Bestandteile, Diffusion und Konvektion) haben sich nach eingehendem Literaturstudium als Phänomene herausgestellt, die den Verdunstungsprozess entscheidend beeinflussen. Andere Effekte können dagegen (zumindest vorerst) vernachlässigt werden. Hierzu zählt z. B. die Marangoni-Konvektion (vgl. [NGUYEN und STEBE 2002]), die aufgrund der geringen Tropfengröße und der daraus resultierenden geringen Dichteunterschiede im Tropfen eine untergeordnete Rolle spielen [SCHÖNFELD 2007]. Die Substratquellung wurde aufgrund der hohen Komplexität dieses Vorgangs ebenfalls nicht berücksichtigt, sollte aber nach heutigem Kenntnisstand in ein solches Modell einbezogen werden (s. dazu Anmerkungen in Kapitel 14 oder im vierten Teil der Arbeit; vgl. auch Abbildung 1.1).

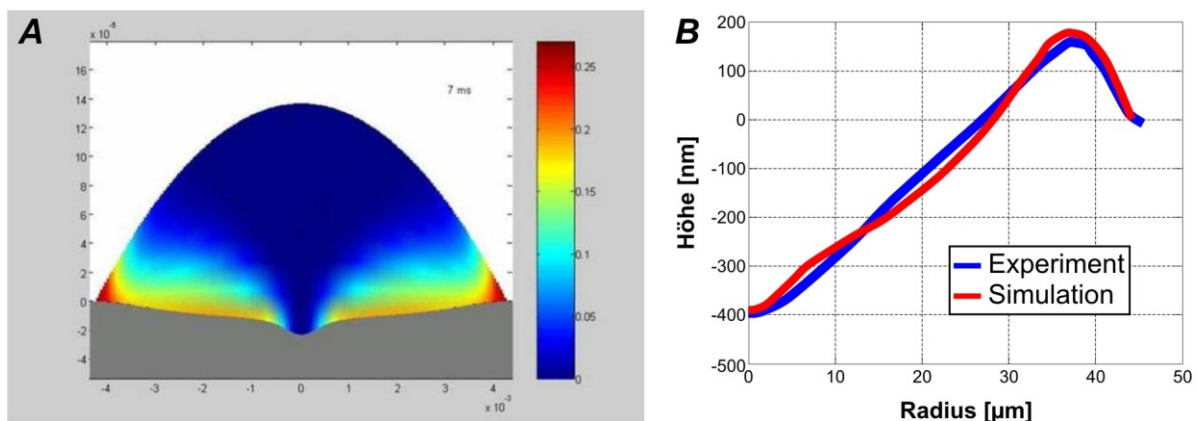


Abbildung 12.4 A) Screenshot aus der Stupperich-Simulation. B) Vergleich zwischen dem gemittelten Profil des Originalkraters (—) und des Profils des simulierten Kraters (—). Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Achsen, die die flache linsenähnliche Struktur des Kraters verdeutlichen.

Insgesamt ermöglicht die Implementierung des mathematischen Modells von Stupperich die Beschreibung von drei verschiedenen Platzierungsmethoden der Tropfen auf dem Substrat, auf die näher in Kapitel 13 eingegangen wird. Der Vergleich dieser drei Platzierungsmethoden in Experiment und Simulation sowie die mit dem Stuppe-

rich'schen Modell durchgeführten Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen bilden einen Schwerpunkt der vorgestellten Ergebnisse im dritten Teil der Arbeit.

Das Hauptaugenmerk dieses Teils der Arbeit soll aber auf der Vorstellung eines neuen, auf dem Stupperich'schen Modell aufbauenden Modellierungsansatzes für die Tropfenverdunstung liegen. Dieser Schritt ist aufgrund der Vereinfachungen in der Modellierung (s. Kapitel 14) und der relativ langen Simulationszeiten sinnvoll, zumal das „alte“ Modell unflexibel für Erweiterungen ist. Gerade im Hinblick auf die bereits angesprochene Substratquellung, aber auch weitere Effekte mit Fokus auf Lab-on-Microchip Anwendungen (z. B. chemische Reaktionen innerhalb der Krater) ist dieser Punkt sehr wichtig.

Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe für Wissenschaftliches Rechnen (WiR AG, Fachbereich 6, Universität Siegen) einer neuer Modellierungsansatz auf Basis der Finiten Elemente entwickelt, der teilweise über den Stupperich'schen Ansatz hinausgeht. Die Implementierung erfolgt mit der in der Arbeitsgruppe etablierten Finite Elemente Bibliothek DEAL (Differential Equation Analysis Library; [SUTTMEIER 2007; SUTTMEIER und KANSCHAT 1992; SUTTMEIER und KANSCHAT 2007]).

Die Vorteile des neuen Ansatzes sind

- eine mathematisch rigorose Formulierung in Form partieller Differentialgleichungen.
- ein sich adaptiv verfeinerndes Rechengitter.
- eine erhöhte numerische Stabilität.
- die Möglichkeit zur (einfachen) Erweiterung des bestehenden Modells durch ein Baukasten-Prinzip.

Bei der ausführlichen Beschreibung des neuen Modellansatzes in Kapitel 14 wird das Stupperich'sche Modell ebenfalls soweit erläutert, wie es für das Verständnis der Arbeit wichtig ist. Zusammen mit den oben angesprochenen Ergebnissen der Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen mit dem alten Modell werden die ersten Ergebnisse der neuen DEAL-Implementierung in Kapitel 16 gezeigt.

Die Ergebnisse der Simulationsstudien mit dem Stupperich'schen Modell und der neue Modellierungsansatz sind bereits auszugsweise veröffentlicht worden ([HASCHKE 2004; HASCHKE 2005a; HASCHKE 2006; HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2004; HASCHKE *et al.* 2005b; HASCHKE *et al.* 2007a; HASCHKE und WIECHERT 2005; HASCHKE *et al.* 2007b]). Allerdings wird der neue Modellansatz hier erstmals ausführlich und mit allen berücksichtigten Effekten vorgestellt.

13. Experimente

Die Platzierung der Toluol-Tropfen auf dem Polystyrol-Substrat erfolgt mit drei verschiedenen Methoden, die wie folgt unterschieden werden:

1. Aufsitzende Tropfen (englisch: sessile drops).
2. Aufkondensierte Tropfen (englisch: condensing drops).
3. Aufgeschossene Tropfen (englisch: falling drops; vgl. Kapitel 3).

Bei allen drei Methoden wird in den Experimenten in Mainz Toluol als Lösungsmittel (Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) und ein 1.2 mm dickes, extrudiertes Polystyrol-Substrat (Fa. Goodfellow Ltd., Cambridge, UK) verwendet. Die resultierenden Mikrokrater werden im Anschluss an das Experiment entweder mit einem AFM oder einem konfokalen Mikroskop (Profilometer) vermessen (vgl. Teil 1, AFM-Cantilever).

Den drei Platzierungstechniken liegen unterschiedliche experimentelle Aufbauten zugrunde, aus denen wiederum unterschiedliche Kraterprofile und unterschiedliche Kratertiefe-zu-Radius-Verhältnisse resultieren [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007a; HASCHKE *et al.* 2007b; PERICET-CAMARA *et al.* 2007a]. Die einzelnen Techniken werden in den nächsten Abschnitten kurz erläutert, wobei sich die in diesem Teil der Arbeit gezeigten Ergebnisse, soweit nicht anders erwähnt, auf die Methode der aufsitzenden Tropfen beziehen.

13.1 Aufsitzende Tropfen

Die aufsitzenden Tropfen werden mit einer Spritze auf dem Substrat platziert, das auf einem verfahrbaren x,y,z -Tisch befestigt ist (Abbildung 13.1; vgl. Abbildung 8.1). Nachdem der Lösungsmitteltropfen auf dem Substrat sitzt, wird entweder der Tisch mit dem Substrat oder die Spritze verfahren, damit während des Verdunstungsprozesses kein Kontakt zwischen der Spritze und dem Substrat zu Stande kommt. In Abhängigkeit des Spritzendurchmessers, der Flüssigkeitsmenge und -art können so Tropfen mit einem Durchmesser zwischen einigen zehn Mikrometern und mehreren Zentimetern erzeugt werden (s. auch [LI *et al.* 2006b]).

Für diese Experimente wurde eine Spritze (Fa. Fortuna, Frankfurt a. M.) mit einem Teflon-Schlauch (Fa. Hamilton, Martinsried) und einer Femtotip II-Spitze (Durchmesser $0.5 \pm (0.2) \mu\text{m}$; Fa. Eppendorf, Hamburg) verbunden, um die Lösungsmitteltropfen unter Raumbedingungen auf dem Substrat zu platzieren. Die Lösungsmittelzufuhr wurde dabei im Gegensatz zu den in Kapitel 8 beschriebenen Experimenten noch manuell vorgenommen.

Die Vorteile dieser Platzierungstechnik ist die Kontrolle über eine ganze Reihe an Parametern, wie z. B. die Verfahrensgeschwindigkeit des computergesteuerten Tisches, die Kontaktzeit zwischen Spritzenspitze und Tisch während des Aufsetzens des Tropfens

und den Volumenstrom des Lösungsmittels und die Möglichkeit zur exakten Positionierung der Tropfen auf dem Substrat (vgl. Kapitel 8; Abbildung 8.2). Auf diese Weise können verschiedene Mikrostrukturen auf den Substraten erzeugt werden (vgl. [BONACCURSO *et al.* 2005a; KARABASHEVA *et al.* 2006; LI *et al.* 2006a; LI *et al.* 2006b]).

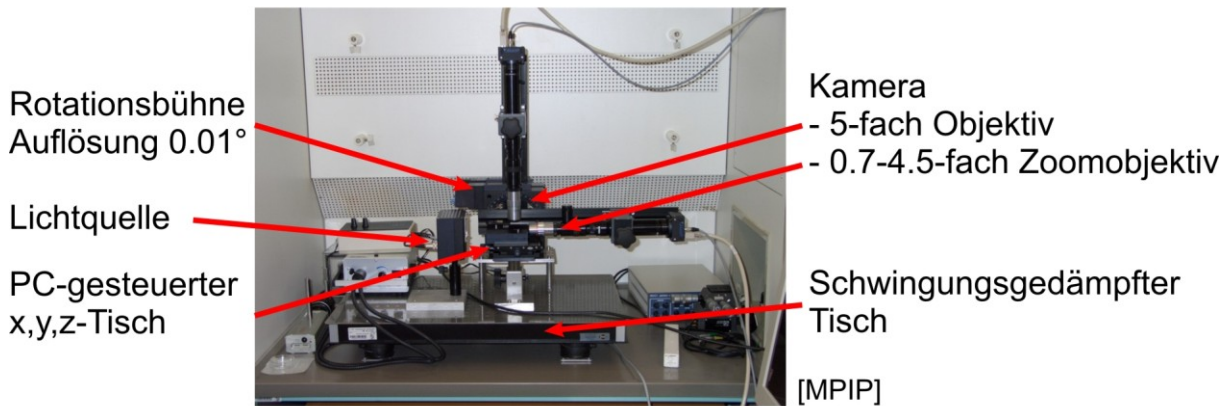


Abbildung 13.1 Experimenteller Aufbau für die Untersuchung der aufsitzenden Tropfen (mit freundlicher Genehmigung des MPIP).

Der Nachteil der Methode ist der nicht zu verhindernde Kontakt zwischen Spritze und Substrat im Moment des Aufsetzens des Tropfens und damit wahrscheinlich auch der Kontakt mit den bereits gelösten Substratmolekülen. Daher ist nicht auszuschließen, dass die Lösung an der Spritze festhaftet und so ggf. das Ergebnis leicht verfälscht.

13.2 Aufkondensierte Tropfen

Dieser eben angesprochene Nachteil der „sessile drop“ – Methode wird bei den aufkondensierten Tropfen umgangen. Das Substrat wird hierbei in einer geschlossenen Glasbox (Abmessungen 5 cm · 5 cm · 1 cm) mit Toluol-gesättigter Luft platziert und dann mit Hilfe eines Peltierelements für etwa eine Minute auf 2° C abgekühlt.

Nach neuesten Erkenntnissen von [PERICET-CAMARA *et al.* 2007a] kondensieren auf diese Weise jedoch nicht Toluol-Tropfen auf das Substrat (s. [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007b]), sondern vielmehr Wassertropfen. Diese verdunsten nach dem Öffnen der Glasbox aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit sehr langsam auf dem durch das Toluol aufgeweichten Substrat (vgl. auch [LI *et al.* 2006b]). Auf diese Weise können Krater mit einem Durchmesser unter einem Mikrometer erzeugt werden (Abbildung 13.2).

Der Vorteil dieser Methode ist die längere Verweildauer der Tropfen auf dem Substrat, die zu einer größeren Menge an transportierten Substratmolekülen und daher zu tieferen Kratern führt. Nachteilig wirkt sich dagegen aus, dass die Qualität der entstandenen Mikrokrater sehr sensitiv gegenüber der Luftfeuchtigkeit, der Substratquellung und damit der Aufweichung des Polymers im Lösungsmitteldampf ist.

Darüber hinaus kann, wie eingangs erwähnt, die Position des Tropfens und damit der Krater nicht vorhergesagt und beeinflusst werden.

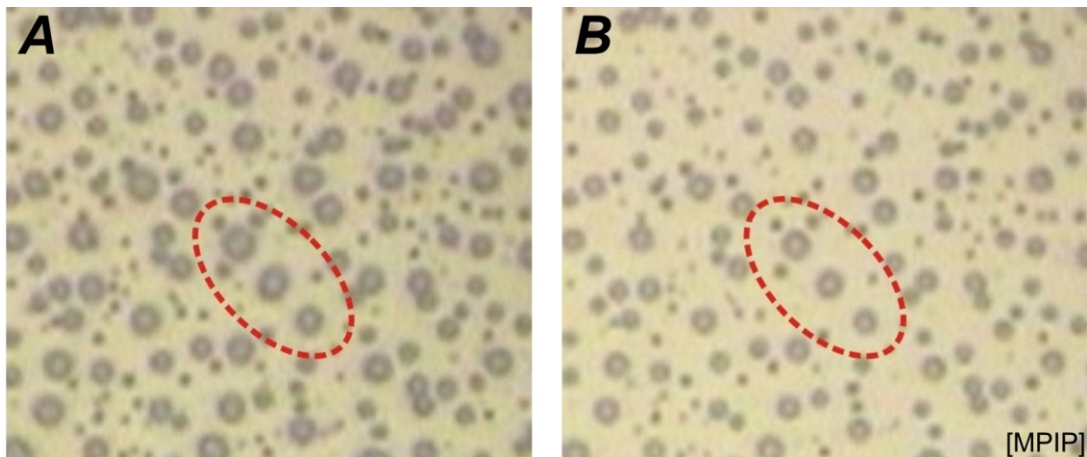


Abbildung 13.2 Substrat mit aufkondensierten Wassertropfen (A) und den entstandenen Mikrokratern nach dem Verdunstungsprozess (B; mit freundlicher Genehmigung des MPIP).

13.3 Aufgeschossene Tropfen

Die Methode der aufgeschossenen Tropfen wurde bereits im ersten Teil der Arbeit ausführlicher beschrieben, so dass hier nur kurz darauf eingegangen wird (s. Kapitel 3 bzw. [BONACCURSO *et al.* 2005a]).

Der große Vorteil der auch „ink jet“ – Methode genannten Technik liegt darin, dass über den verfahrbaren Tisch die Position der Tropfen bestimmt und durch das Aufschießen gleichzeitig der Kontakt zwischen Spritze und Substrat verhindert wird. Auf diese Weise können Tropfen mit Durchmessern über zehn Mikrometern auf dem Substrat platziert werden (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2).

Durch die Variation der Tropfenfrequenz („Schussfrequenz“) kann das Verhältnis von Kratertiefe zu Kraterradius sehr einfach und effizient kontrolliert werden. Mit einer langsamen Schussfrequenz, die die komplette Verdunstung des vorherigen Tropfens erlaubt, kann die Tiefe der Krater erhöht werden. Mit einer hohen Tropfenfrequenz, die zu einer Vereinigung des Lösungsmittels zu einem großen Tropfen führt, kann dagegen der Radius der Krater vergrößert werden [BONACCURSO *et al.* 2005a]. Für die hier beschriebenen Experimente wurde eine langsame Tropfenfrequenz von 1 Hz verwendet, so dass der vorherige Tropfen im entstandenen Mikrokrater bereits verdunstet war, bevor der neue Tropfen aufgeschossen wurde.

14. Modellierung

In diesem Kapitel soll der neue Modellierungsansatz zur Beschreibung der Tropfenverdunstung vorgestellt werden. Dabei handelt es sich um einen „Ingenieursansatz“, bei dem die berücksichtigten Effekte phänomenologisch betrachtet, aber nicht auf molekularer Ebene erklärt werden. Dennoch sollen im folgenden Abschnitt zunächst die Phasenübergänge des Polymers in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils auf molekularer Ebene beschrieben werden, bevor in den nachfolgenden Abschnitten auf die zugrunde liegenden Modellierungsannahmen, die Erweiterung des Stupperich'schen Modells und das verwendete Koordinatensystem eingegangen wird. Daran schließt sich die ausführliche Beschreibung der im neuen Modell berücksichtigten physikalisch-chemischen Effekte an.

14.1 Polymerzustände

Abbildung 14.1 stellt schematisch das kontinuierliche Spektrum der Polymerzustände in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils dar.

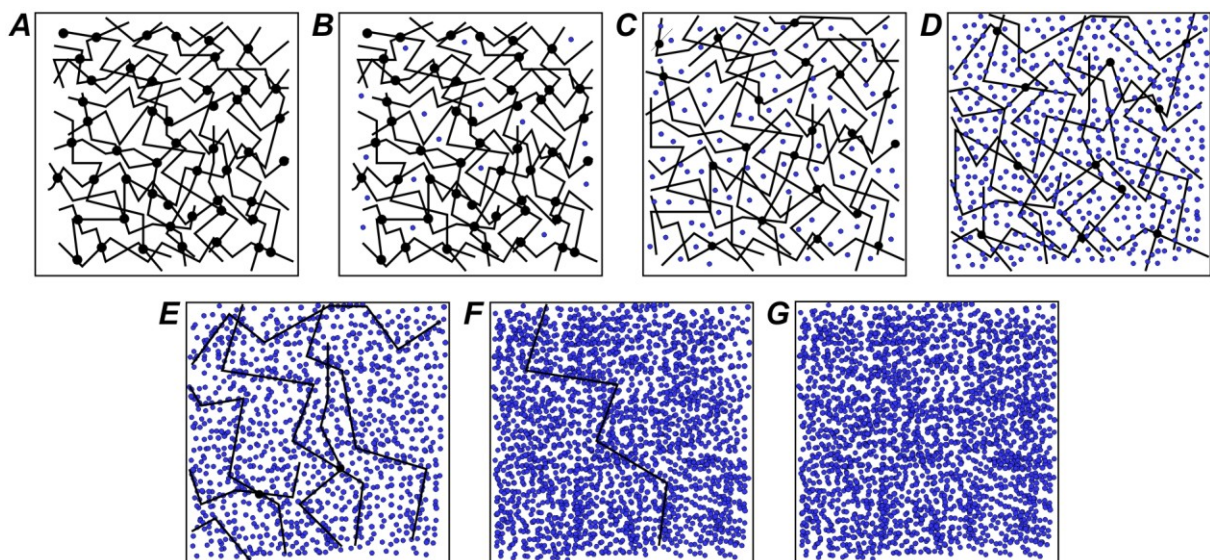


Abbildung 14.1 Zustände des Polymers in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils. Die Erläuterung der einzelnen Zustände erfolgt im nachfolgenden Text. Legende: Polymerfäden (—); physikalische Vernetzung der Polymerfäden (●); Lösungsmittelmoleküle (●)

Die einzelnen Phasen werden im Folgenden kurz erläutert:

A) Reines Polymer

Es ist noch kein Lösungsmittel vorhanden. Die Polymerfäden (—) sind i. d. R. verhakt, d. h. physikalisch vernetzt (●). Das Polymer weist die Struktur eines Glases (amorphes Kristall) oder eines teilkristallinen Körpers auf und besitzt ein rein elastisches Materialverhalten.

B) Polymer mit Lösungsmittelspuren

Einzelne Lösungsmittelmoleküle (●) lagern sich sporadisch zwischen den Polymerfäden ein. Die Diffusion des Lösungsmittels im Polymer findet sehr langsam statt. Es sind kaum Volumenänderungen zu beobachten und das Materialverhalten ist weitestgehend unverändert. Die Aktivierungsbarriere zur Entfernung der Lösungsmittelmoleküle ist bei Raumtemperatur sehr hoch.

C) Beginnende Substratquellung

Die Lösungsmittelmoleküle beginnen, die physikalische Vernetzung zu verringern, wobei sich die Polymerfäden evtl. stärker verknäulen können. Das Volumen der Lösung nimmt tendenziell zu und der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels im Polymer erhöht sich. Das Polymer beginnt weich zu werden und es setzt Plastizität ein. Vermutlich beginnen die Lösungsmittelmoleküle bereits hier, Solvationshüllen um das Polymer zu bilden.

D) Gelzustand

Das Volumen der Lösung erhöht sich weiter und die Lösungsmittelmoleküle verringern den Vernetzungsgrad stark. Der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels im Polymer ist sehr hoch. Das Polymer weist viskoelastisches Materialverhalten auf.

E) Hochviskose Lösung

Die physikalische Vernetzung der Polymerfäden ist weitestgehend beendet. Es sind noch einzelne, reversible Verhakungen oder Verschlaufungen vorhanden. Das Material wird zähflüssig.

F) Verdünnte Lösung

Die Polymerfäden haben nur noch sporadische Wechselwirkungen untereinander und liegen tendenziell als ein Knäuel vor. Das Polymer diffundiert und nimmt weitestgehend die Eigenschaften eines reinen Lösungsmittels an. Das Material verhält sich physikalisch wie eine verdünnte Lösung.

G) Reines Lösungsmittel

Es liegt reines Lösungsmittel ohne Polymerfäden vor.

Dieses Spektrum wird sowohl bei der Substratauflösung als auch in umgekehrter Richtung beim Ausfällen der gelösten Polymermoleküle durchlaufen. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass erst die modellmäßige Erfassung dieses kontinuierlichen Phasenübergangs in der Lage sein wird, die beobachteten Phänomene schlüssig zu erklären. Aus diesem Grund wird, wie bereits in den einleitenden Worten zu dieser Arbeit erwähnt, in einer zweiten Arbeit ([KRÜGER 2008]; vgl. auch [ADAM *et al.* 2005; ZHANG *et al.* 2006a; ZHANG *et al.* 2006b]) dieses Phänomen genauer untersucht (vgl. Kapitel 1; Abbildung 1.1).

14.2 Modellierungsannahmen

Für die Modellierung des Verdunstungsprozesses werden folgende vereinfachenden Annahmen getroffen:

- Bei der Modellierung der betrachteten Phasenübergänge wird ein scharfer Übergang zwischen den Aggregatzuständen des Polymers angenommen, obwohl das Polystyrol beim Phasenwechsel in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils ein kontinuierliches Spektrum durchläuft (vgl. Abschnitt 14.1; Abbildung 14.1).
- Bei der Substratauflösung und dem Ausfallen der gelösten Substratbestandteile wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich komplette Polymermoleküle lösen bzw. dass diese ausfallen. Dabei handelt es sich allerdings um eine starke Vereinfachung, da die Polymere lange Molekülketten bilden, die ungeordnet den Feststoff bilden und damit zur Freisetzung mit der kompletten Länge aus dem Polymerverbund gelöst bzw. zum Ausfallen ebenfalls in kompletter Länge einen Phasenwechsel durchlaufen müssten.
- Auf die detaillierte Nachbildung der 2-Phasen-Strömung (Fluid-Feststoff) im Tropfen wird, wie schon auf die Nachbildung der Substratquellung, verzichtet, da das Modell ansonsten zu komplex würde. Eine detaillierte Untersuchung der 2-Phasen-Strömung in Mikrostrukturen im Hinblick auf Lab-on-Microchip Anwendungen wird in anderen Arbeitsgruppen innerhalb der Forschergruppe durchgeführt. Hier seien exemplarisch die Arbeiten von [HARDT 2006; HARDT *et al.* 2004; SCHÖNFELD 2005] genannt.
- Des Weiteren wird vereinfachend angenommen, dass die aus dem Substrat in Lösung gegangenen Polystyrol-Moleküle im Toluol gelöst sind und dass es dadurch nicht zu einer Erhöhung des Toluol-Volumens kommt, die bei der Berechnung des Flüssigkeitsvolumens berücksichtigt werden müsste. Auf diesen Punkt wird detaillierter in den Abschnitten 14.6 und 14.10 eingegangen.
- Schließlich werden die Konstanten zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen und der Substratauflösung zwar konzentrationsabhängig formuliert, im ersten Schritt aber mit konstanten Werten belegt. Die konzentrationsabhängige Formulierung der Größen ermöglicht es, das Modell damit entsprechend sehr einfach zu erweitern.

14.3 Erweiterung des Stupperich'schen Modells

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen ersetzt der neue Modellierungsansatz das vorhandene, auf Finiten Differenzen beruhende Modell von Stupperich durch eine konsequente Formulierung im Sinne partieller Differentialgleichungen. Soweit es für das Verständnis der Arbeit erforderlich ist, wird das Stupperich'sche Modell in den folgen-

den Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert, ansonsten sei auf [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] verwiesen.

Mit den unten aufgeführten Systemgleichungen wird der Verdunstungsprozess des Lösungsmittels Toluol auf einem Polystyrol-Substrat beschrieben. Die treibende Systemvariable bei der Entstehung des Mikrokraters ist nicht etwa das Toluol, sondern die Konzentration c_{PS} (kurz c) des gelösten Polystyrols (PS) im Toluol. Der Verdunstungsprozess des Toluols wird zwar ebenfalls durch die PS-Konzentration innerhalb der Lösung beeinflusst, kann aber mit dem vorgestellten Modell durch Setzen entsprechender Randbedingungen auch für Lösungsmittel auf einem inerten Substrat berechnet werden, da ein Flüssigkeitstropfen nahezu immer in endlicher Zeit verdunstet. In diesem „einfachsten“ Fall der Tropfenverdunstung entfällt dann allerdings auch die Kraterbildung auf dem Substrat.

Wie in den einleitenden Worten zu diesem dritten Teil der Arbeit bereits erwähnt wurde, erweitert der neue Modellierungsansatz den Ansatz von Stupperich um einen weiteren Effekt (Tabelle 14.1; vgl. Kapitel 12). Tabelle 14.1 führt auch die aus dem Englischen entlehnten Abkürzungen der Effekte auf, wie sie in der Formulierung der Gleichungen verwendet werden.

| Stupperich'sches Modell | | Neuer Modellierungsansatz | | Abk. |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------|---|---------------|
| 1. | Lösungsmittelverdunstung | 1. | Lösungsmittelverdunstung | (<i>e</i>) |
| 2. | Substratauflösung | 2. | Substratauflösung | (<i>sd</i>) |
| 3. | Pinning der 3-Phasengrenzlinie | 3. | Pinning der 3-Phasengrenzlinie | (<i>pp</i>) |
| 4. | Diffusion | 4. | Diffusion | (<i>d</i>) |
| 5. | Konvektion | 5. | Konvektion | (<i>f</i>) |
| 6. | Ausfallen gelöster Substratmoleküle | 6. | Ausfallen gelöster Substratmoleküle | (<i>p</i>) |
| | | 7. | Ablagern ausgefallener Substratmoleküle | (<i>s</i>) |

Tabelle 14.1 Berücksichtige physikalisch-chemische Prozesse im Stupperich'schen Modell und dem neuen Modellierungsansatz sowie die im Folgenden verwendeten Abkürzungen für die einzelnen Effekte.

Wichtigster Unterschied zwischen beiden Modellierungsansätzen hinsichtlich der berücksichtigten physikalisch-chemischen Phänomene ist die detailliertere Beschreibung des Ausfallprozesses gelöster Substratmoleküle infolge einer Übersättigung der Lösung. Hier wird nun zwischen dem Ausfallprozess an sich (Abkürzung (*p*) von „precipitation“) und dem Ablagern der ausgefallenen Substratbestandteile (Abkürzung (*s*) von „sedimentation“) unterschieden. Die übrigen fünf Effekte (Lösungsmittelverdunstung (*e*) von „evaporation“; Substratauflösung (*sd*) von „substrate dissolution“; Pinning (*pp*) von pseudo-pinning (nähere Erläuterungen folgen in Abschnitt 14.7); Diffusion (*d*) von „diffusion“ und Konvektion (*f*) von „flow“) unterscheiden sich ggf. in ihrer formelmäßigen

Beschreibung vom alten Modell. Die Substratquellung wird wie schon im Stupperich'schen Modell nicht berücksichtigt (vgl. Abbildung 14.2), ist aber Bestandteil einer laufenden Arbeit in der Arbeitsgruppe für Wissenschaftliches Rechnen an der Universität Siegen ([KRÜGER 2008], s. einleitende Anmerkungen). Ziel dieser parallel entstehenden Arbeit ist es, den hier vorgestellten Modellierungsansatz inklusive der Substratquellung zu implementieren.

14.4 Koordinatensystem und Struktur der Modellgleichungen

Abbildung 14.2 zeigt den Tropfen aus Abbildung 12.2 mit den berücksichtigten Effekten (s. Tabelle 14.1) und weiteren charakteristischen Größen. Wie schon bei Stupperich wird von einem zur z -Achse eines r - z -Koordinatensystems rotationssymmetrischen Tropfen bzw. Krater ausgegangen. Der Koordinatenursprung (r_0, z_0) liegt im tiefsten Punkt des Tropfens auf der Substratoberfläche Γ^- und ist damit zeitabhängig. Die maximale Tropfenhöhe h_0 wird aufgrund der Annahme, dass die Tropfen immer die Form einer Kugelkalotte (englisch: spherical cap) annehmen, in der Mitte des Tropfens bei $r = 0$ erreicht. Diese Hypothese ist für die hier betrachteten Tropfengrößen nach den Abschätzungen über die Tropfengeometrie von [DEEGAN *et al.* 2000], über die Tropfenmasse von [PICKNETT und BEXON 1977] bzw. über die kapillare Länge des Tropfens von [MCHALE *et al.* 1998] zulässig (vgl. Kapitel 2.2.1).

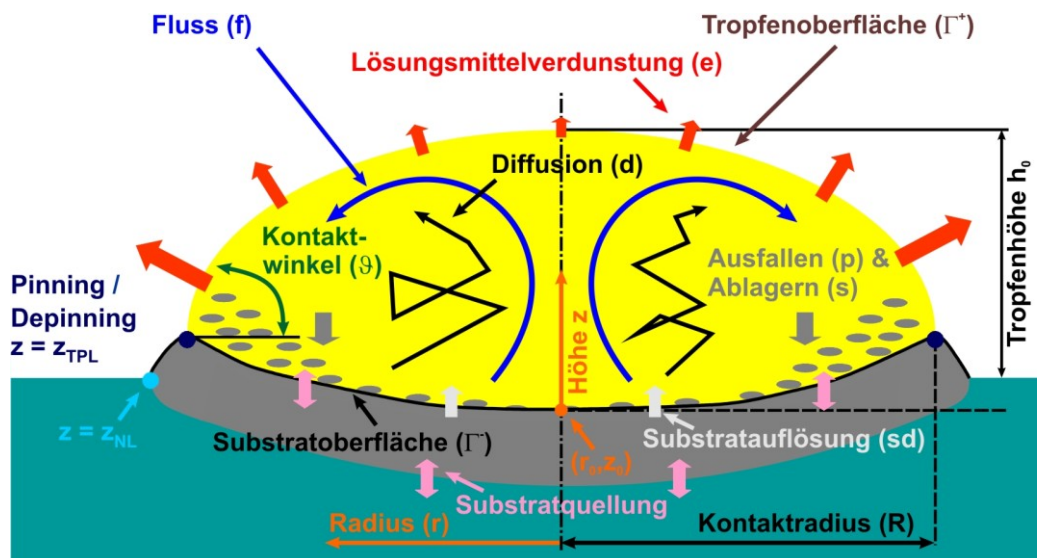


Abbildung 14.2 Übersicht und Nomenklatur der im neuen Modellierungsansatz beschriebenen Effekte.

Der Kontaktradius a des Tropfens ist die maximale Tropfenausdehnung auf dem Substrat bis zur 3-Phasengrenzlinie (kurz TPL). Durch das Aufwachsen des Kraterwalls kann die Höhe der TPL z_{TPL} höher sein als die des unveränderten Substrates (Null-Level; kurz NL) mit der Höhe $z = z_{NL}$, so dass $z_{TPL} \geq z_{NL}$ gilt (s. Abschnitt 14.7). Der Kontaktwinkel des Tropfens mit dem Substrat an der 3-Phasengrenzlinie ($r = a$, $z = z_{TPL}$) wird vereinfacht gegenüber der Horizontalen gemessen, da der exakte Winkel auch im Ex-

periment nicht genau bestimmbar ist. Das betrachtete System wird nach oben durch den Rand des Tropfens begrenzt, der im Folgenden mit Γ^+ bezeichnet wird.

Da von einem rotationssymmetrischen Tropfen ausgegangen wird, genügt es, nur die Hälfte des Tropfens im r - z -Koordinatensystem zu betrachten (vgl. Abbildung 14.2). Die in den folgenden Abschnitten hergeleiteten Formeln beziehen sich jedoch immer auf das jeweilige Volumen und setzen die Umrechnung der für die Fläche bestimmten Größe nach Gleichung (15.1) voraus (s. Kapitel 15.1.1).

Nach diesen Vorüberlegungen werden im Folgenden die Systemgleichungen zur Beschreibung der Verdunstung eines Toluol-Tropfens auf einem Polystyrol-Substrat (PS) im Falle eines aufsitzenden Tropfens (vgl. Anmerkungen in den Kapiteln 12 und 13) vorgestellt. Eine ausführliche Herleitung und Erläuterung der einzelnen Effekte erfolgt in den Abschnitten 14.5 bis 14.11.

Die Systemgleichung für das Gebiet Ω mit dem oberen Rand Γ^+ und dem unteren Rand Γ^- (vgl. Abbildung 14.2)

$$\partial\Omega = \Gamma^+ \cup \Gamma^-, \quad (14.1)$$

lautet:

$$\partial_t c + f(c) \nabla c = p(c) \quad \text{auf } \Omega, \quad (14.2)$$

mit den beiden Randbedingungen

$$\partial_n c = 0 \quad \text{auf } \Gamma^+, \quad (14.3)$$

$$\partial_n c = D_{sd}(c) \cdot \max(0, c_{\max} - c) \quad \text{auf } \Gamma^-. \quad (14.4)$$

Die zeitliche Änderung der PS-Konzentration $\partial_t c$ im betrachteten Gebiet Ω hängt vom konzentrationsabhängigen Fluss $f(c)$ im Tropfen und dem Ausfallen der gelösten Substratbestandteile $p(c)$ ab.

Die Randbedingung am oberen Rand Γ^+ besagt, dass kein Polystyrol das Gebiet verlassen kann, da keine festen Bestandteile mit dem Lösungsmittel verdunsten können. Am unteren Rand Γ^- können jedoch in Abhängigkeit von der maximalen Sättigungskonzentration von Polystyrol im Toluol c_{\max} und der aktuellen Konzentration c weitere Substratmoleküle in das System gelangen (Substratauflösung sd).

Die konzentrationsabhängige Diffusionskonstante $D_e(c)$ bzw. die konzentrationsabhängige Stoffübergangskonstante $D_{sd}(c)$ beschreiben jeweils die Geschwindigkeit, mit der der Verdunstungsprozess bzw. die Substratauflösung ablaufen.

Die Anfangsbedingung für die PS-Konzentration bei aufsitzenden Tropfen lautet entsprechend den obigen Annahmen (s. auch Kapitel 13)

$$c(0, r) = 0 \quad \forall r \in \Omega. \quad (14.5)$$

Um die Systemgleichungen für die gesamte Verdunstungsdauer lösen zu können, müssen die in Tabelle 14.1 aufgeführten physikalisch-chemischen Effekte zunächst formelmäßig beschrieben werden. Dies geschieht getrennt voneinander in den nächsten Abschnitten, wobei teilweise zur Beschreibung des betrachteten Effektes auf noch nicht beschriebene Effekte vorgegriffen werden muss. Diese Stellen sind mit Verweisen auf die nachfolgenden Abschnitte mit detaillierten Erläuterungen gekennzeichnet.

14.5 Lösungsmittelverdunstung

Durch die Verdunstung des Lösungsmittels normal zur Oberfläche nimmt das Volumen eines Tropfens kontinuierlich ab. Dies gilt auch für den allgemeinen Fall eines inerten Substrates (vgl. Kaffeeflecken-Effekt). Der Verdunstungsprozess führt so in jedem Fall zu einer Geometrieänderung des Tropfens, da dieser aufgrund seiner Oberflächenkräfte immer bestrebt ist, die energetisch günstige Form einer Kugelkalotte einzunehmen ([BUTT *et al.* 2006; ERBIL 1997; MERIC und ERBIL 1998]; vgl. Kapitel 2.2.1 und Abschnitt 14.7). Da im vorliegenden Fall die Verdunstungskinetik der Gasphase Auswirkungen auf die Prozesse in der flüssigen Phase hat, werden diese beiden Phasen im Folgenden getrennt voneinander betrachtet (vgl. Abbildung 14.3).

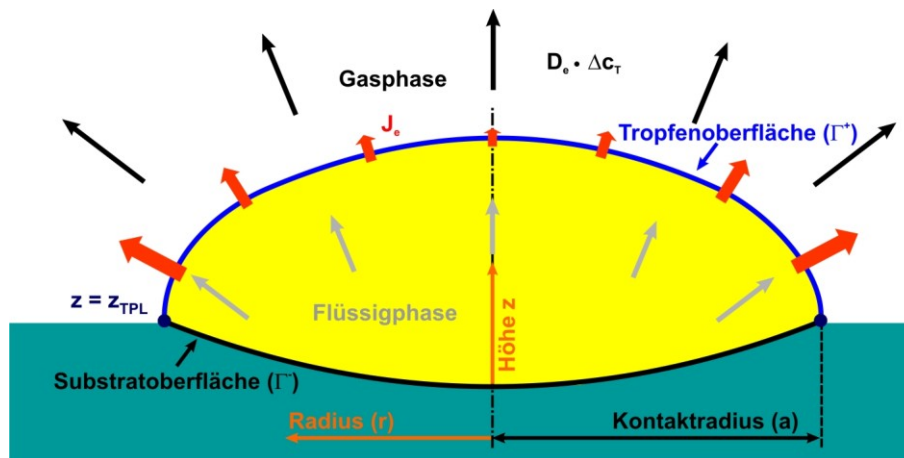


Abbildung 14.3 Schematische Darstellung der Kopplung zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase über den Verdunstungsfluss J_e normal zur Tropfenoberfläche Γ^+ .

14.5.1 Gasphase

Die Konzentration von Toluol in der Umgebung nimmt vom Rand des betrachteten Gebietes aus gemäß dem Fick'schen Diffusionsgesetz ab, bis im betrachteten Fall die gewöhnliche Konzentration von Toluol in Luft (normalerweise Null) erreicht worden ist:

$$-D_e (c_{T,Umgebung}) \Delta c_T = 0. \quad (14.6)$$

Laut [HU und LARSON 2002; PICKNETT und BEXON 1977] kann für alle Tropfen, die die Form einer Kugelkalotte annehmen, von einer diffusionskontrollierten Verdunstung aus-

gegangen werden. Eine diffusionskontrollierte Verdunstung liegt dann vor, wenn über die Tropfenoberfläche genau so viel Flüssigkeit verdunstet, wie auch durch Diffusion an die Umgebung abgegeben werden kann. Damit herrscht unmittelbar über dem Tropfen immer die Sättigungskonzentration $c_{T,sat}$ (vergleichbar dem Dampfdruck; s. Gleichung (14.7)). Die Randbedingung lautet entsprechend

$$c_{T,Umgebung} = c_{T,sat} \quad \text{auf } \Gamma^+ . \quad (14.7)$$

Diese Bedingung ist demnach für die hier betrachteten Tropfen immer erfüllt.

Das Verdunstungsprofil für den diffusionskontrollierten Fall kann in Analogie zur Elektrostatik wie das elektrostatische Potentialfeld um die Oberseite einer äquikonvexen Linse beschrieben werden ([HU und LARSON 2002; PICKNETT und BEXON 1977]). Daher ergibt sich auch für das Verdunstungsprofil eine Singularität an der 3-Phasengrenzlinie (Abbildung 14.4 aus [HU und LARSON 2002]). Das bedeutet, dass der Großteil der Flüssigkeit unmittelbar an der 3-Phasengrenzlinie ($r = a$) verdunstet, während von der Mitte ($r = 0$) bis nahe des Tropfenrandes nur ein sehr geringer Anteil des Lösungsmittels normal über die Oberfläche an die Umgebung abgegeben wird, wie das eingefügte Bild in Abbildung 14.4 zeigt.

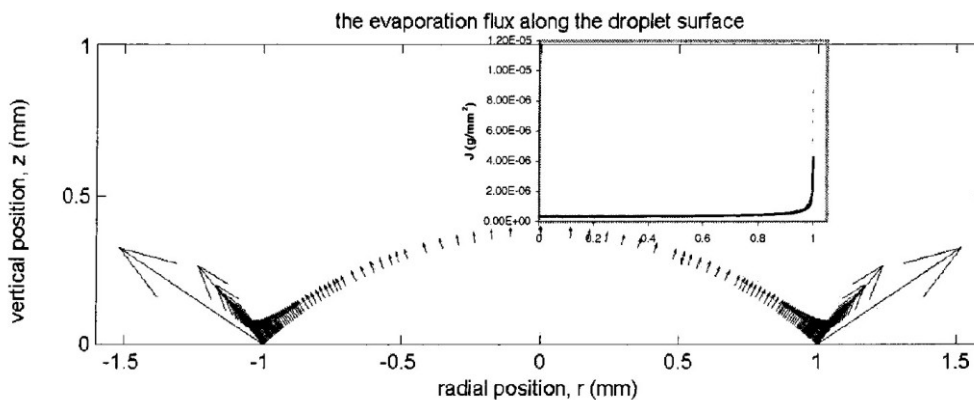


Abbildung 14.4 Verdunstungsprofil eines Tropfens mit einer Singularität an der 3-Phasengrenzlinie im diffusionsgesteuerten Fall [HU und LARSON 2002]. Dieser liegt vor, wenn der Tropfen die Form einer Kugelkalotte annimmt, was für alle hier betrachteten Tropfen der Fall ist [HU und LARSON 2002; PICKNETT und BEXON 1977].

In der Gasphase kann das verdunstende Volumen aufgrund dieser Überlegungen daher wie folgt berechnet werden

$$-\dot{V}_e = \int_{\Gamma^+} \left(D_e (c_{T,Umgebung}) \nabla c_{T,sat} \right) \cdot n \, d\Gamma . \quad (14.8)$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, dass dem System Material entzogen wird. D_e ist die Diffusionskonstante des Toluols im umgebenden Medium (Luft), das von der Toluolkonzentration $c_{T,Umgebung}$ in der Umgebung abhängt. Zunächst wird hier jedoch keine konzentrationsabhängige Diffusionskonstante angenommen (vgl. Kapitel 14.2). Die Sättigungskonzentration von Toluol in Luft $c_{T,sat}$ liegt, wie in Gleichung (14.7) beschrieben,

für den diffusionskontrollierten Fall unmittelbar über dem Tropfen vor. Die Größen der einzelnen Parameter sind in Kapitel 15 (Tabelle 15.2) angegeben.

14.5.2 Flüssigphase

Die Kopplung zwischen der Gas- und Flüssigphase erfolgt im vorliegenden Fall über den Verdunstungsfluss J_e normal zum oberen Rand Γ^+ (vgl. Abbildung 14.3).

$$-\dot{V}_e = \int_{\Gamma^+} \underbrace{\left(D_e (c_{T,Umgebung}) \nabla c_{T,sat} \right)}_{\text{Gasphase}} \cdot n \, d\Gamma = \int_{\Gamma^+} \underbrace{J_e \cdot n \, d\Gamma}_{\text{Flüssigphase}}. \quad (14.9)$$

Der Verdunstungsfluss J_e zu einem gegebenen Radius r und einem Zeitpunkt t kann mit dem Kontaktradius a des Tropfens auf dem Substrat nach [HU und LARSON 2005] näherungsweise berechnet werden aus

$$J_e(r, t) = J_0(\vartheta) \left(1 - (r/a)^2 \right)^{-\lambda(\vartheta)}. \quad (14.10)$$

Der Exponent $\lambda(\vartheta)$ ist eine lineare Funktion des Kontaktwinkels ϑ

$$\lambda(\vartheta) = \frac{1}{2} - \frac{\vartheta}{\pi}. \quad (14.11)$$

Auch der Verdunstungsfluss $J_0(\vartheta)$ in der Mitte des Tropfens ($r = 0$) hängt vom Kontaktwinkel ϑ des Tropfens mit dem Substrat und der Verdunstungskinetik der Gasphase ab (vgl. Gleichung (14.8)). Er berechnet sich nach [HU und LARSON 2005] (vgl. auch [DEEGAN *et al.* 2000; HU und LARSON 2002]) aus

$$J_0(\vartheta) = \frac{D_e (c_{T,Umgebung}) c_{T,sat} (1-H)}{a} (0.27\vartheta^2 + 1.3) \left(0.6381 - 0.2269 \left(\vartheta - \frac{\pi}{4} \right)^2 \right), \quad (14.12)$$

mit der relativen Umgebungsfeuchtigkeit H . Diese ist normalerweise für Toluol in der umgebenden Luft gleich Null. Lediglich für die aufkondensierten Tropfen (s. Kapitel 13.2) ist sie bei toluolübersättigter Luft größer Null.

Mit den Gleichungen (14.8) bis (14.12) kann für jeden beliebigen Punkt auf dem Tropfenrand das verdunstende Volumen berechnet werden. Da für die weiteren Berechnungen die Verdunstungsrate für jede Randzelle auf Γ^+ bekannt sein muss, wird das Integral in Gleichung (14.8) entsprechend für jede Randzelle ausgewertet.

Der auf diese Weise berechnete Volumenverlust pro Zeitschritt weicht von der experimentell bestimmten Menge mit zunehmender Verdunstungszeit immer mehr ab. Ursache hierfür ist die steigende Anzahl von gelösten Substratmolekülen, die sich durch die Verdunstung des Toluols dort ansammeln. Dadurch reduziert sich die „effektiv“ für die Verdunstung zur Verfügung stehende Oberfläche und verlängert damit gleichzeitig die Verdunstungszeit. Dieses Phänomen wird durch das Raoult'sche Gesetz [ATKINS und

DE PAULA 2001] beschrieben und skaliert den lokalen Verdunstungsfluss des Lösungsmittels mit einem lokalen Raoult'schen Faktor $p(r)$

$$p(r) = 1 - f_{Raoult} \frac{c|_{\Gamma^+}}{c_{max}}. \quad (14.13)$$

Der radiusabhängige und damit lokale Raoult'sche Faktor ist eine Funktion der aktuellen PS-Konzentration am Rand des Tropfens $c|_{\Gamma^+}$ und der Sättigungskonzentration von PS in Toluol c_{max} . Der Korrekturfaktor f_{Raoult} wird zunächst nach [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] mit $f_{Raoult} = 0.75$ angenommen (s. Tabelle 15.2).

Damit kann schließlich das pro Zeitschritt insgesamt verdunstende Volumen der Flüssigkeit (des Toluols) durch Kombination der Gleichungen (14.8), (14.10) und (14.13) wie folgt berechnet werden:

$$e(c) = -\dot{V}_e = \int_{\Gamma^+} p(r) J_e(r) \cdot n \, d\Gamma. \quad (14.14)$$

Die hergeleiteten Gleichungen gelten nur für einen quasi-stationären Zustand und damit einen konstanten Kontaktwinkel ϑ . Diese Bedingung ist allerdings für jeden Simulationsschritt gegeben (s. auch Kapitel 15).

Das in jedem Zeitschritt verdunstende Toluol kann bis zur maximalen Löslichkeit c_{max} Polystyrol-Moleküle gelöst haben, die natürlich nicht mit verdunsten können. Wie bereits im Zusammenhang mit der Ermittlung des Raoult'schen Gesetzes erwähnt, verbleiben diese PS-Bestandteile in der Lösung und sammeln sich an der Tropfenoberfläche an. Um diesen Prozess numerisch abbilden zu können, wird pro Zelle die nach der Verdunstung des Lösungsmittels zurückbleibende PS-Menge ermittelt und als virtueller Zufluss c_{VRF} über den oberen Rand Γ^+ in den Tropfen zurückgeführt (vgl. Abbildung 14.5). Hierzu wird die Randbedingung in Gleichung (14.3) modifiziert zu:

$$\partial_n c = c_{VRF} = c|_{\Gamma^+} \quad \text{auf } \Gamma^+. \quad (14.15)$$

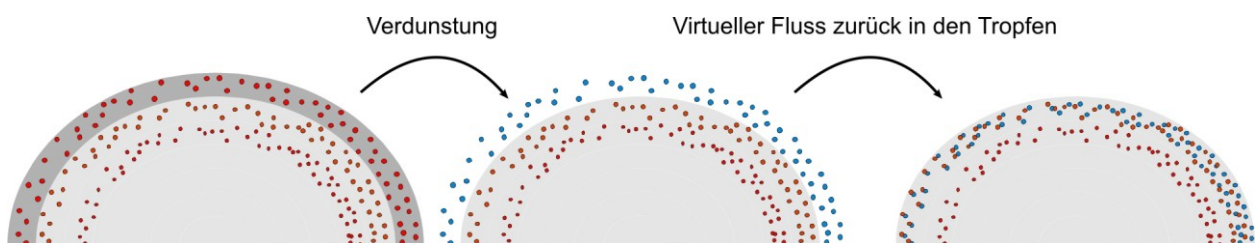


Abbildung 14.5 Grafische Darstellung des Verdunstungsschrittes und des virtuellen Rückflusses der im verdunsteten Toluol (grau) gelösten Polystyrol-Moleküle (blau) an einem idealisierten, zusammenschnurrenden Tropfen (Depinning). Deutlich zu erkennen ist die zunehmende Aufkonzentration des Polystyrols am Tropfenrand.

Im Gegensatz zu den hier lokal ermittelten Verdunstungsraten für jede Randzelle auf Γ^+ berechnet Stupperich [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] das verdunstete Volumen global für die gesamte Tropfenoberfläche. Dazu wird eine, ebenfalls nur für einen kons-

tanten Kontaktwinkel gültige Näherung von [HU und LARSON 2002] verwendet, die den Massenverlust pro Zeitschritt bestimmt:

$$-\dot{m}(t) = \pi a D_e (c_{T,Umgebung}) c_{T,sat} \cdot (1-H) \cdot (0.27g^2 + 1.30). \quad (14.16)$$

14.6 Substratauflösung

Da das Toluol in der Lage ist, das Polystyrol-Substrat aufzulösen, entsteht ab dem ersten Kontakt beider Stoffe eine Lösung, in der sich die PS-Konzentration ständig erhöht. Die Polymerphysik weiß heute, dass bei dem hier als Substratauflösung bezeichneten Prozess Toluol zunächst in das feste Polymersubstrat diffundiert und damit die Substratquellung hervorruft [ADAM *et al.* 2005; McDONALD *et al.* 2001; MILLER-CHOU und KOENIG 2003; PICKUP und BLUM 1989; ZHANG *et al.* 2006a; ZHANG *et al.* 2006b]. Nach der Substratquellung (vgl. Abbildung 14.1), die wie der Verdunstungsprozess ebenfalls genutzt wird, um definierte Strukturen in Polymersubstraten zu erzeugen [BONACCURSO *et al.* 2004; BONACCURSO und GRAF 2004; MÜLLER-PLATHE 1996], weicht das Substrat infolge des hohen Lösungsmittelanteils zunehmend auf. Ist dann die Toluol-Konzentration im Polymer so hoch, dass die Glastemperatur der Mischung und die Temperatur, bei der das Experiment durchgeführt wird (üblicherweise Raumtemperatur), identisch sind, beginnt das Polymer schließlich zu fließen. Dieser hochkomplexe, mehrstufige Vorgang (vgl. Abbildung 14.1) kann am ehesten mit einem kontinuierlichen Phasenübergangsmodell analog zum Phasenfeld-Ansatz nachgebildet werden und ist noch Gegenstand der Forschung (s. z. B. Arbeiten am MPIP bzw. der WiR AG).

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit die oben bereits kurz skizzierte, stark vereinfachte Modellvorstellung für den Prozess der Substratauflösung verwendet (vgl. auch Abschnitt 14.10, Ausfallen gelöster Substratmoleküle): Das Toluol ist demnach in der Lage, komplette Polymermoleküle aus dem Substratverbund herauszulösen. Die Substratbestandteile wechseln dann sofort ihren Aggregatzustand von fest zu flüssig und werden im Toluol bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration c_{max} gelöst, so dass eine verdünnte Lösung vorliegt (vgl. Kapitel 14.1).

Mit diesen Annahmen kann auch die Substratauflösung wie schon der Verdunstungsprozess des Lösungsmittels als konzentrationsabhängiger Prozess beschrieben werden, der analog zu Gleichung (14.8) über einen Fluss normal zur Substratoberfläche modelliert wird (vgl. Gleichung (14.4)):

$$\dot{V}_{sd} = \int_{\Gamma^-} J_{sd} \cdot n \, d\Gamma = \int_{\Gamma^-} D_{sd}(c) \nabla c \cdot n \, d\Gamma. \quad (14.17)$$

J_{sd} ist der Fluss des gelösten Polystyrols über den Rand des Substrates in den Tropfen (Abbildung 14.6). Das positive Vorzeichen zeigt an, dass dem System Material (in Form von gelösten PS) zugeführt wird. D_{sd} ist ein Stoffübergangskoeffizient und bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der das Polystyrol in Lösung geht. Im Gegensatz zu einer Dif-

fusionskonstanten ist seine Einheit $m s^{-1}$, während die Einheit bei Diffusionskonstanten in $m s^{-2}$ angegeben wird (s. auch Kapitel 15; Tabelle 15.2). Analog zur Definition der Diffusionskonstante von Toluol in Luft (D_e) wird D_{sd} ebenfalls konzentrationsabhängig modelliert, aber zunächst mit einem konstanten Wert belegt.

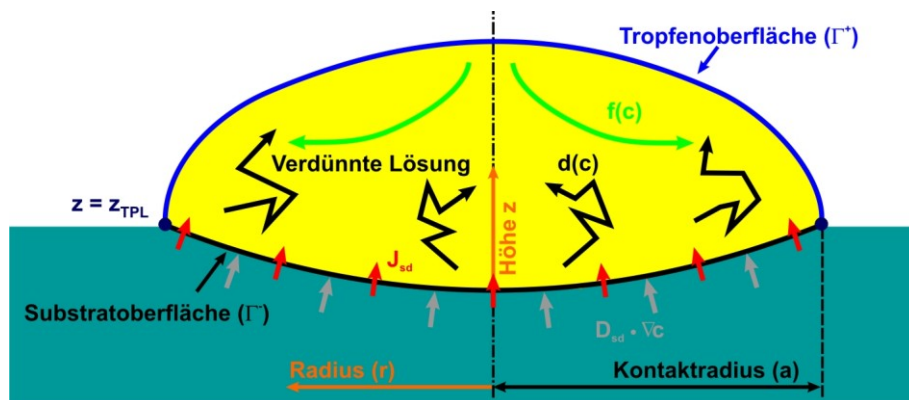


Abbildung 14.6 Skizze zur Beschreibung der Substratauflösung mit dem Fluss J_{sd} normal zum unteren Rand Γ^- (s. Gleichung (14.17)). D_{sd} ist der Stoffübergangskoeffizient, der die Auflösung des Substrates beschreibt. In der verdünnten Lösung diffundieren die gelösten Polymermoleküle in Gebiete mit geringerer Konzentration ($d(c)$; vgl. Kapitel 14.8) oder werden über den Fluss $f(c)$ konvektiv transportiert (vgl. Kapitel 14.9).

Die Formulierung der Substratauflösung in Gleichung (14.4) zeigt bereits, dass dieser Prozess sehr stark von der aktuellen PS-Konzentration c in der Lösung abhängt. Nur wenn unmittelbar oberhalb des Substratbodens (Γ^-) noch nicht die Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol c_{max} erreicht ist, kann Substrat in Lösung gehen. Dazu muss analog zur Bestimmung des Raoult'schen Faktors für jede Randzelle am oberen Rand Γ^+ nun die PS-Konzentration für jede Randzelle am unteren Rand Γ^- des Systems bestimmt werden.

Das gelöste Polystyrol diffundiert dann aufgrund der Konzentrationsunterschiede im Tropfen in Bereiche geringerer Konzentration (vgl. Abschnitt 14.8) oder wird durch Konvektion innerhalb der Lösung transportiert (vgl. Abschnitt 14.9). Ist auf diese Weise schließlich im gesamten Tropfen die Sättigungskonzentration c_{max} erreicht, kann nach Gleichung (14.4) keine weitere Auflösung des Substrates mehr erfolgen. Bis zu diesem Zeitpunkt kann man jedoch davon ausgehen, dass pro Zeitschritt (vgl. Kapitel 15) immer die maximal mögliche Menge an Polystyrol in Lösung geht und damit entsprechend am unteren Rand Γ^- immer die maximale Konzentration von Polystyrol in Toluol c_{max} vorliegt (vgl. Abschnitt 14.11). Diese Annahme ist jedoch keinesfalls eine Randbedingung, sondern ergibt sich vielmehr aus der Modellierung bzw. dem Zusammenspiel der verschiedenen Effekte.

Die Substratauflösung bewirkt folgerichtig eine Geometrieänderung, nämlich ein Absinken der Substratoberfläche. Dadurch kommt es dann ebenfalls zu einem Absinken des gesamten Flüssigkeitsspiegels, da der Tropfen die Vertiefung im Substrat ausfüllt. Dieser Prozess wird jedoch durch das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle (s.

Abschnitt 14.11) überlagert, so dass sich das aktuelle Profil des Substrates erst aus der Summe beider Einzeleffekte ergibt (siehe hierzu Kapitel 15.1.5).

14.7 Pinning der 3-Phasengrenzlinie

Durch den sogenannten Pinning-Effekt (vgl. Kapitel 2; [BUTT *et al.* 2006; COLLET *et al.* 1997; PICKNETT und BEXON 1977]) verharrt die 3-Phasengrenzlinie an ihrer ursprünglichen Position und der Kontaktwinkel nimmt kontinuierlich ab (Abbildung 14.7). Im Gegensatz dazu kann der Tropfen auch bei konstantem Kontaktwinkel „zusammenschnurren“ ([PICKNETT und BEXON 1977]). Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, kann es auch zu Mischformen von Pinning und Depinning, der stick-slip-motion kommen (vgl. Abbildung 6.2). Im Allgemeinen geht man aber für den größten Teil des Verdunstungsprozesses von einer gepinnten 3-Phasengrenzlinie aus, vor allem wenn es sich um die Verdunstung von Flüssigkeiten auf einem inerten Substrat handelt (z. B. [HU und LARSON 2005]).

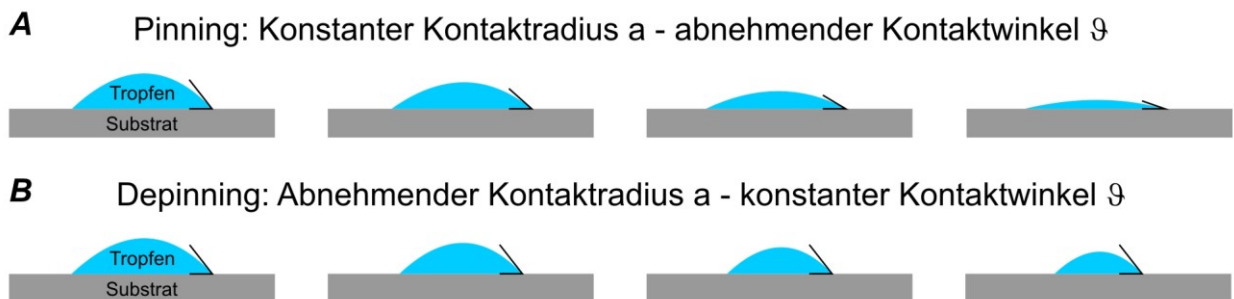


Abbildung 14.7 Schematische Gegenüberstellung des Verlaufs der Tropfenverdunstung beim Pinning bzw. Depinning. Beim Pinning (A) nimmt der Kontaktwinkel ϑ während der Verdunstung kontinuierlich ab, während der Kontaktradius a konstant bleibt. Beim Depinning (B) bleibt dagegen ϑ konstant und a nimmt ab (vgl. auch [PICKNETT und BEXON 1977]).

Bei einer genaueren Betrachtung des hier untersuchten Systems aus Toluol und Polystyrol ist die Annahme einer ständig gepinnten 3-Phasengrenzlinie jedoch nicht ganz haltbar – zumindest im mikroskopischen Sinne. Da hier durch das Zusammenspiel der genannten physikalisch-chemischen Effekte ein Kraterwall entsteht, muss einerseits makroskopisch betrachtet die TPL gepinnt bleiben, da sonst nicht wie beim Kaffeeflecken-Effekt Material am Rand des Tropfens abgelagert würde. Mikroskopisch betrachtet kann die 3-Phasengrenzlinie allerdings nicht über den gesamten Verdunstungsprozess hinweg wirklich ortsfest gepinnt bleiben, da der aufwachsende Kraterwall den Tropfen sonst abschnüren bzw. zerteilen würde (Abbildung 14.8).

Die ausgefallenen Substratbestandteile lagern sich vornehmlich an der TPL ab (vgl. Kapitel 14.10 und 14.11), so dass dort der Kraterwall entsteht. Die Außenflanke des Walls wird damit von der Tropfenoberfläche vorgegeben, da das Material nur innerhalb des Tropfens transportiert werden kann. Diese Annahme legt die bereits in Kapitel 11.2 geäußerte Vermutung nahe, dass das Profil bzw. die Steigung der Kraterflanke maßgeblich vom Verlauf des Kontaktwinkels während der Verdunstung bestimmt wird.

Hat sich nun zu einem Zeitpunkt $t_1 > t_0$ bereits ein Kraterwall gebildet, kann in diesem Bereich kein Material mehr diffusiv oder konvektiv transportiert werden. Würde der Tropfen den ursprünglichen Kontaktradius a beibehalten, würde die Flüssigkeit dort zwangsläufig vom sich zur Tropfenmitte hin immer höher aufschüttenden Material abgeschnürt (Abbildung 14.8A). Auf diese Weise würde dann nicht das typische glatte Kraterprofil (vgl. Teil 2) entstehen, sondern vielmehr anstelle des Kraterwalls eine unebene Struktur mit mehreren Erhebungen und Senken.

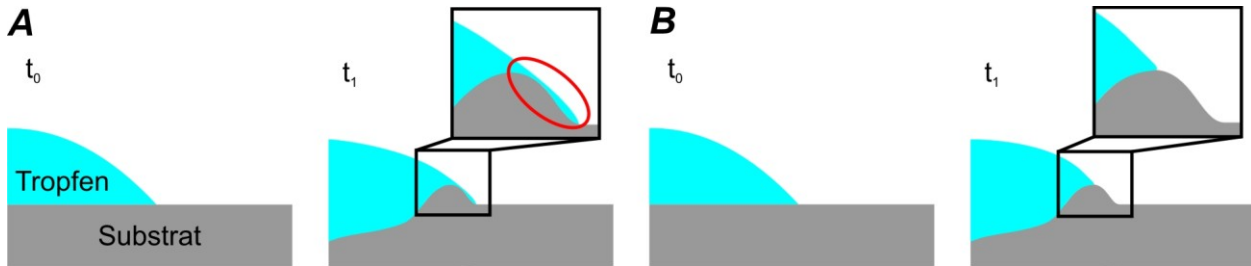


Abbildung 14.8 Gegenüberstellung des Pinnings der 3-Phasengrenzlinie in Verbindung mit dem Aufschütten des Kraterwalls im alten (A) und neuen (B) Modellierungsansatz. In (A) würde der Tropfen bei konstantem Kontaktradius früher oder später durch den aufwachsenden Kraterwall zerteilt. Anschließend könnte in diesem Bereich kein zusätzliches Material mehr angehäuft werden und das typische Kraterprofil würde damit nicht entstehen. Der neue Modellierungsansatz (B) berücksichtigt das sogenannte Pseudo-Pinning, bei dem die 3-Phasengrenzlinie immer auf dem höchsten Punkt des Kraterwalls gepinnt bleibt. Dazu muss die TPL im Verlauf des Verdunstungsprozesses auf der entstehenden Außenflanke des Kraters nach oben und innen „wandern“. Makroskopisch betrachtet bleibt die 3-Phasengrenzlinie aber gepinnt, so dass die Bezeichnung Pseudo-Pinning eingeführt wird.

Aus diesem Grund berücksichtigt der neue Modellierungsansatz eine leicht abgeänderte Formulierung des Pinning-Effekts, das sogenannte Pseudo-Pinning (pp). Beim Pseudo-Pinning geht man davon aus, dass die 3-Phasengrenzlinie immer am höchsten Punkt des Kraters gepinnt bleibt (Abbildung 14.8B). Die Position P_{TPL} ist somit

$$P_{TPL} = (r(z_{TPL}), z_{TPL}) \quad \text{auf } \Gamma^-, \quad (14.18)$$

mit der Höhe der 3-Phasengrenzlinie z_{TPL} und $r(z_{TPL}) = a$ nach Abbildung 14.2. Mit anderen Worten, die 3-Phasengrenzlinie „wandert“ auf der sich im Verlauf des Verdunstungsprozesses auftürmenden Außenflanke nicht nur nach oben, sondern auch nach innen hin zur Tropfenmitte. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass sich das bekannte charakteristische Kraterprofil bildet.

Experimentell kann die Bewegung der 3-Phasengrenzlinie nicht genauer untersucht werden, da die Auflösung unter den bisher gegebenen Umständen nicht ausreichend hoch genug ist (s. Kapitel 17.1). Zudem besteht das Problem der Reflektion durch die Tropfen, die eine hochgenaue Bestimmung der 3-Phasengrenzlinie erschweren. Dennoch kann experimentell zwischen einem (pseudo-) gepinnten und einem nicht gepinnten Tropfen unterschieden werden, da die Abnahme des Kontaktradius' beim Depinning

sehr viel größer ist als beim hier angenommenen Pseudo-Pinning. Aus diesem Grund scheint der gewählte Ansatz plausibel (s. Anmerkungen in den Kapiteln 16 und 17).

14.8 Diffusion

Durch die Substratauflösung (vgl. Abbildung 14.6) wird auch am unteren Rand Γ^- die PS-Konzentration in der Lösung erhöht. Gleiches gilt, wie in Abschnitt 14.5 beschrieben, auch für den oberen Rand Γ^+ , da hier nur das Toluol verdunsten kann, nicht aber das Polystyrol.

Um die so entstandenen Konzentrationsunterschiede innerhalb des Tropfens auszugleichen, diffundieren die gelösten Polystyrol-Moleküle in Bereiche geringerer Konzentration (s. auch Abschnitt 14.6). Diese Bereiche findet man zu Beginn des Verdunstungsprozesses vornehmlich in der Mitte des Tropfens. Weiterhin kann man annehmen, dass die Diffusionsvorgänge aufgrund der geringen Breite und vor allem der geringen Höhe des Tropfens sehr schnell ablaufen, so dass die Konzentrationsunterschiede schnell ausgeglichen werden.

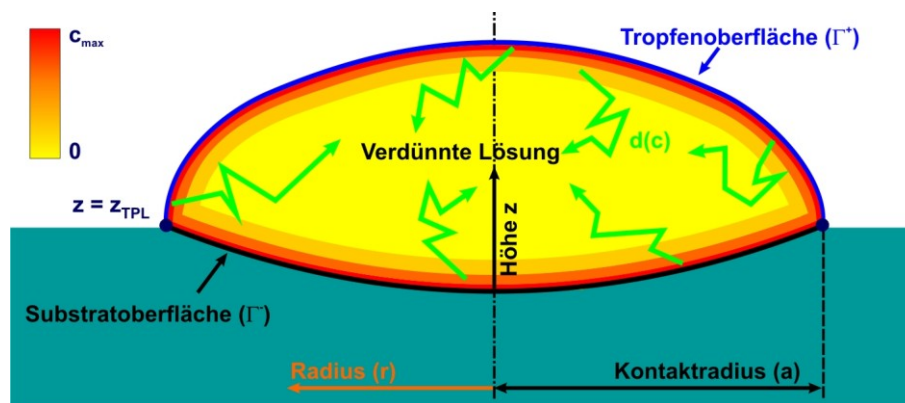


Abbildung 14.9 Stark vereinfachte Darstellung der Konzentrationsverteilung und der Diffusionsvorgänge im Tropfen kurz nach dem Beginn des Verdunstungsprozesses: Aufgrund des Ausfallens gelöster Substratbestandteile (s. Kapitel 14.10) und der Substratauflösung (s. Kapitel 14.6) liegt sowohl am oberen Rand Γ^+ als auch am unteren Rand Γ^- eine maximale Konzentration c_{max} vor, während die Konzentration im Tropfeninneren zunächst gering ist.

Die Diffusion der Substratbestandteile innerhalb der Lösung wird durch die Fick'sche Diffusion beschrieben (vgl. auch Abbildung 14.6):

$$\dot{c} = \operatorname{div}(D_d(c) \cdot \nabla c). \quad (14.19)$$

Auch hier wird die konzentrationsabhängige Diffusionskonstante des Polystyrols im Toluol D_d zunächst als konstant angenommen, so dass die Änderung der Konzentration in der Lösung vorerst analog zur Modellierung in [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] berechnet wird.

Im Zusammenhang mit dem in Abschnitt 14.10 noch detaillierter beschriebenen Ausfällen der gelösten Substratmoleküle nach dem Überschreiten der Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol (c_{max}), muss diese vereinfachte Annahme jedoch korrigiert

werden. Es ist nicht anzunehmen, dass in Bereiche innerhalb des Tropfens, in denen die maximale PS-Konzentration bereits erreicht ist, weitere Substratbestandteile diffundieren (können). Dies würde unweigerlich zum Ausfallen dieser Substratmoleküle führen, wie es in Abschnitt 14.10 beschrieben wird. Daher kann es lediglich in Bereichen mit einer Konzentration $c \leq c_{max}$ zur Diffusion kommen. Um dieser Annahme gerecht zu werden, wird Gleichung (14.19) so modifiziert, dass diffusive Vorgänge nur bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration möglich sind:

$$\dot{c}(r,t) = \begin{cases} \text{div}(D_d(c)) \cdot \nabla c & \text{für } c \leq c_{max} \\ 0 & c > c_{max} \end{cases} \quad (14.20)$$

Mit Hilfe dieser Formulierung kann die Diffusion in den entsprechenden Bereichen „ein- und ausgeschaltet“ werden, so dass bei „ausgeschalteter“ Diffusion der Transport der Substratmoleküle nur noch rein konvektiv erfolgt (s. Abschnitt 14.9). Da eine mathematisch scharfe Definition wie in (14.20) zu numerischen Instabilitäten führt, erfolgt die Umschaltung zwischen den beiden Fällen über eine geglättete Heaviside-Funktion.

Obwohl hier, wie eingangs erwähnt, immer noch die vereinfachte Annahme eines scharfen Phasenübergangs des Polystyrols getroffen wird, ist die Beschreibung der Diffusion durch Gleichung (14.20) realitätsgetreuer als im Stupperich'schen Modell.

14.9 Konvektion

Im Zusammenspiel des Pinnings der 3-Phasengrenzlinie (Abschnitt 14.7) und des in Abschnitt 14.5 beschriebenen Verdunstungsprofils entsteht im Tropfen ein konvektiver Transportfluss. Da der gepinnte Tropfen bestrebt ist, die energetisch günstige Form einer Kugelkalotte einzunehmen, muss durch die Konvektion das vornehmlich an der TPL verdunstende Volumen ausgeglichen werden (Abbildung 14.10; vgl. Abbildung 14.4).

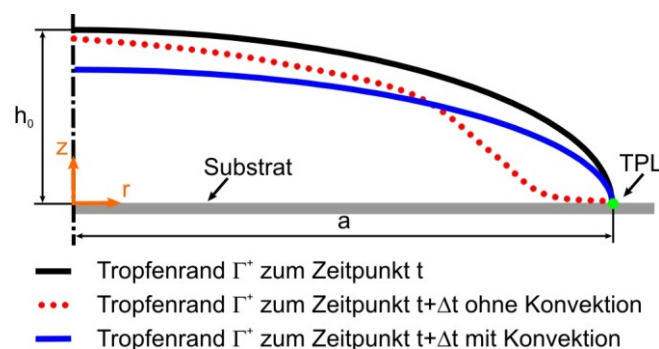


Abbildung 14.10 Entstehung des konvektiven Transportflusses innerhalb eines (idealisierten) Tropfens auf einem inerten Substrat. Aufgrund des Verdunstungsprofils (s. Abbildung 14.4) würde die rotgepunktete Tropfengeometrie entstehen. Da der Tropfen jedoch bestrebt ist, die Form einer energetisch günstigen Kugelkalotte anzunehmen, entsteht ein Transportfluss, der schließlich zur blau gezeichneten Tropfengeometrie führt.

Aus Abbildung 14.10 wird deutlich, dass das Strömungsfeld sowohl eine r - als auch eine z -Komponente besitzen muss. Während die z -Komponente hauptsächlich in der Mit-

te des Tropfens die Lösung nach unten strömen lässt, transportiert die r -Komponente Flüssigkeit nach außen. Im Stupperich'schen Modell [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] wird jedoch nur die radiale Komponente v_r des von [HU und LARSON 2002] berechneten Strömungsprofils berücksichtigt:

$$v_r = \frac{3}{2} \bar{v} \left(\frac{2z}{h} - \frac{z^2}{h^2} \right). \quad (14.21)$$

z ist hier die Höhe im Tropfen zu einem gegebenen Radius r , h die Gesamthöhe des Tropfens an dieser Stelle und \bar{v} die höhengemittelte Geschwindigkeit (vgl. Abbildung 14.2). Diese radiale Strömungskomponente berücksichtigt zwar die Haftbedingung am unteren Rand des Systems ($z = 0$; vgl. Abbildung 14.2), sorgt aber auch dafür, dass die Stromlinien am Tropfenrand r^+ und besonders nahe der 3-Phasengrenzlinie nicht entlang der Tropfenoberfläche verlaufen. Zudem geht die Formulierung von Hu und Larson von einem gepinnten Tropfen auf einem unlöslichen Substrat aus.

Ziel des neuen Modellierungsansatzes ist es daher, eine Formulierung des Strömungsfeldes innerhalb des Tropfens in Form partieller Differentialgleichungen (PDE) zu verwenden, die beide Strömungskomponenten und die Haftbedingung am Rand berücksichtigt. Da zu erwarten ist, dass sich das Strömungsfeld auch im Bereich des Kraterbodens ($z < z_{TPL}$) bei einem löslichen Substrat im Gegensatz zu einem unlöslichen Substrat nicht verändert, kann man für den hier verwendeten Ingenieursansatz zunächst ein Strömungsprofil für ein unlösliches Substrat mit den entsprechenden Randbedingungen verwenden. Diese Annahme ist zusätzlich dadurch gerechtfertigt, dass die entstehenden Krater sehr flach sind (vgl. Abbildung 7.1).

Eine geeignete PDE-konforme Beschreibung des resultierenden Strömungsfeldes für einen gepinnten Tropfen auf einem inerten Substrat ist in [HU und LARSON 2005] zu finden. Abbildung 14.11 zeigt die mittels FEM-Simulationen berechneten Stromlinien für einen Tropfen mit den Kontaktwinkeln $\vartheta = 40^\circ$ bzw. $\vartheta = 10^\circ$, auf denen sehr gut die beiden aus Abbildung 14.10 hergeleiteten Strömungskomponenten zu erkennen sind.

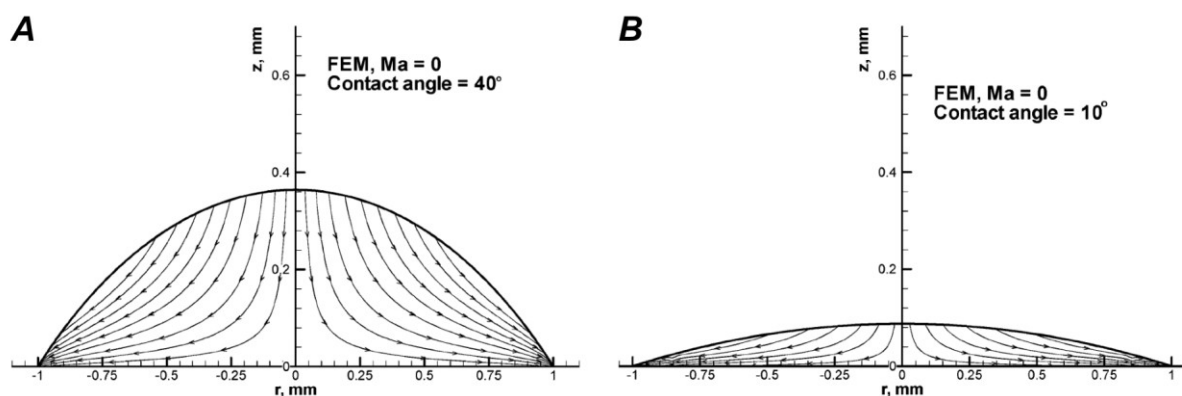


Abbildung 14.11 Mittels FEM-Simulationen ermittelte Stromlinien in einem Tropfen für einen Kontaktwinkel von $\vartheta = 40^\circ$ (A) bzw. $\vartheta = 10^\circ$ (B; [HU und LARSON 2005]).

Dem Strömungsfeld zugrunde liegt ein Stokes-Ansatz in einem zylindrischen Koordinatensystem, der die Massen- und Impulserhaltung berücksichtigt [HU und LARSON 2005]:

$$f(r, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad (14.22)$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \mu \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right), \quad (14.23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right). \quad (14.24)$$

v_r und v_z sind die beiden Strömungskomponenten in r - bzw. z -Richtung, P ist an dieser Stelle der Druck und μ die Viskosität der Flüssigkeit, im hier betrachteten Fall der Lösung aus Toluol und Polystyrol. Die Randbedingungen sind entsprechend dem betrachteten Modellsystem mit einem löslichen Rand wie folgt zu wählen: Am unteren Rand Γ^- gilt die Haftbedingung

$$v_r = v_z = 0, \quad (14.25)$$

während am linken Rand bei $r = 0$ eine Symmetrie-Randbedingung gilt

$$v_r = 0. \quad (14.26)$$

Die Randbedingung am oberen Rand ergibt sich aus der Höhendifferenz infolge des lokalen Verdunstungsprozesses (vgl. Abbildung 14.10) gemäß

$$v_z = \frac{\dot{h}}{\Delta t}. \quad (14.27)$$

Zusätzlich zu den Gleichungen, die die Strömung im Inneren des Tropfens beschreiben, ist noch der virtuelle Rückfluss der im verdunsteten Toluol gelösten Substratmoleküle über die Tropfenoberfläche Γ^+ zu berücksichtigen (Gleichung (14.15)), der entsprechend das Strömungsfeld und vor allem die Konzentrationsverteilung in der Lösung beeinflusst.

14.10 Ausfallen gelöster Substratmoleküle

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten mehrfach erwähnt wurde, kann nach den vereinfachten Annahmen das Toluol nur bis zu einer maximalen Konzentration c_{max} Polystyrol aufnehmen. In der Realität diffundiert das Toluol zudem in die Polymermatrix und führt so zu einem Aufweichen des Substrates (vgl. Kapitel 14). Geht das Polymer schließlich „in Lösung“ handelt es sich um eine verdünnte Lösung aus im Toluol gelösten Polymermolekülen (vgl. Abbildung 14.1).

Das Ausfallen läuft entsprechend umgekehrt ab wie der Auflösungsprozess des Substrates: Wird bei entsprechend hoher Toluol-Konzentration die Glasstemperatur der Lö-

sung erreicht, beginnen sich Polymerelemente in der verdünnten Lösung wieder zu verknäulen und sich im weiteren Verlauf weiter zu verfestigen. Während dieses Prozesses diffundiert das Toluol sehr langsam aus der immer fester werdenden Polymermatrix. Dieser Prozess könnte, wie oben bereits erwähnt, mit einem Phasenfeld-Ansatz nachgebildet werden, der dann die Phasenübergänge des Polymers in beide Richtungen beschreibt.

Bei dem hier verwendeten Ingenieursansatz wird aus Gründen der Einfachheit darauf verzichtet, diese Vorgänge in ihrer ganzen Komplexität nachzubilden. Stattdessen wird wiederum, wie schon bei der Substratauflösung (s. Abschnitt 14.6), ein scharfer Phasenübergang angenommen und davon ausgegangen, dass komplette Molekülketten des Polymers ausfallen (Abbildung 14.12) und sich als Feststoff in der Lösung „materialisieren“. Das Toluol würde nach dieser Vorstellung nicht wie oben beschrieben langsam, sondern vielmehr unendlich schnell aus dem Polystyrol diffundieren.

Der Ausfallprozess beginnt, wenn die Sättigungskonzentration c_{max} bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung, also das Volumen von Toluol und Polystyrol, überschritten wird. Diese liegt laut [FLOUDAS *et al.* 1993] für das betrachtete System bei Raumtemperatur und dem Erreichen der Glas temperatur bei $c_{max} = 800 \text{ kg m}^{-3}$.

Nach den Überlegungen in Abschnitt 14.8 ist davon auszugehen, dass die maximale Konzentration von Polystyrol in der Lösung weder durch Konvektion noch durch Diffusion innerhalb des Tropfens überschritten werden kann, da sonst unmittelbar das Ausfallen in diesen Bereichen beginnen würde. Lediglich an der Tropfenoberfläche kommt es durch die Verdunstung des Toluols zu einer Erhöhung der PS-Konzentration (vgl. Abschnitt 14.5; virtueller Rückfluss der im verdunsteten Toluol gelösten Polystyrol-Moleküle; Abbildung 14.5), die unmittelbar am oberen Rand Γ^+ zu einer Überschreitung von c_{max} führen kann. Diese Konzentrationsüberhöhung kann zunächst nicht durch Diffusion oder Konvektion ausgeglichen werden und führt so nach der folgenden Formel zum Ausfallen des zuviel gelösten Polystyrols [HASCHKE *et al.* 2006c]:

$$p(c) = \alpha_p \cdot (c - c_{max})^+ \quad \text{mit } x^+ = \begin{cases} x & \text{für } x \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (14.28)$$

α_p ist hier eine geometrie- und konzentrationsabhängige Zeitkonstante, die den Ausfallprozess beschreibt.

Aufgrund der getroffenen Annahmen hinsichtlich der Diffusionsvorgänge (s. Gleichung (14.20)) und der scharfen Phasenübergänge hat das Ausfallen der Substratbestandteile einerseits zur Folge, dass in den Bereichen mit maximaler PS-Konzentration keine Diffusion mehr stattfinden kann (vgl. Gleichung (14.20)), und sich andererseits das ausgefallene Substrat unmittelbar als Feststoff in der Lösung materialisiert.

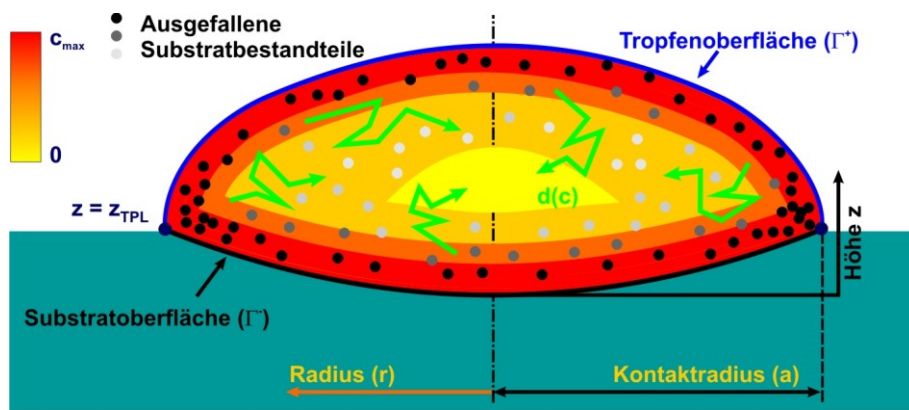


Abbildung 14.12 Vereinfachte schematische Darstellung des Ausfallprozesses: Wenn die Sättigungskonzentration c_{max} überschritten wird, fallen idealisiert komplette „Substratmoleküle“ (●) aus. Diese bewegen sich auf den berechneten Strömungslinien (vgl. Kapitel 14.9) durch das Innere des Tropfens. In Gebieten mit geringerer Konzentration gehen die ausgefallenen Polymermoleküle (teilweise) wieder in Lösung (●, ●). Die Diffusion $d(c)$ findet nur noch in Bereichen mit einer Konzentration $c < c_{max}$ statt.

An dieser Stelle müsste das in Abschnitt 14.9 vorgestellte Konvektionsmodell auf ein Modell zur Beschreibung einer Fluid-Feststoff-Strömung umgestellt werden. Darauf wird jedoch verzichtet, da die Formulierung des Strömungsfeldes den konvektiven Transport der „imaginär“ entstandenen Feststoffpartikel ermöglicht. Diese Annahme erlaubt es auch, dass die ausgefallenen Substratbestandteile auf diese Weise durch den Tropfen strömen und somit in Bereichen mit einer Konzentration $c < c_{max}$ wieder in Lösung gehen (s. Abbildung 14.12). Im Anschluss an den Ausfallprozess und den konvektiven Transport erfolgt schließlich das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle, das im nächsten Abschnitt erläutert wird.

Wie schon aus den einleitenden Worten zu diesem Kapitel und in Tabelle 14.1 ersichtlich wurde, wird im neuen Modellierungsansatz zwischen dem Ausfällen gelöster Substratmoleküle und dem Ablagern dieser ausgefallenen Bestandteile unterschieden. Im Modell von Stupperich [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] wurden diese beiden Prozesse gemeinsam betrachtet: Nachdem die maximale PS-Konzentration c_{max} überschritten worden ist, wurde die zuviel gelöste Polystyrolmenge als Feststoff senkrecht nach unten auf den Rand Γ^- projiziert und führte dort zu einem Aufwachsen des Substratbodens. Zudem konnte das Ausfallen im gesamten Tropfen stattfinden, da durch Konvektion und Diffusion überall in der Lösung die Sättigungskonzentration c_{max} überschritten werden konnte.

Der Unterschied zwischen beiden Modellen liegt daher nicht nur in der formelmäßigen Beschreibung des Ausfallprozesses, der im neuen Modell innerhalb der Differentialgleichung erfolgt (Gleichung (14.2)), sondern auch in der detaillierteren Beschreibung des Prozesses mit dem eigentlichen Ausfallen, der nur am Tropfenrand Γ^+ stattfinden kann, dem folgenden konvektivem Transport der gelösten Substratbestandteile und dem anschließenden Ablagern auf der Substratoberfläche.

14.11 Ablagern ausgefallener Substratmoleküle

Während bei Stupperich die ausgefallenen Substratmoleküle im gesamten Tropfen ausfallen können und dann direkt senkrecht nach unten auf die Substratoberfläche projiziert werden, folgen die imaginär in der Lösung vorhandenen Feststoffpartikel im neuen Modellierungsansatz den Stromlinien zum Rand des Tropfens (vgl. Abbildung 14.4).

Das eigentliche Ablagern der PS-Moleküle auf der Substratoberfläche erfolgt im neuen Modellansatz erst dann, wenn die ausgefallenen Partikel in einen ε -Streifen oberhalb von Γ^- strömen (Abbildung 14.13). Der Ansatz, das Ablagern der ausgefallenen Substratbestandteile innerhalb eines über den Radius konstanten Streifens abzubilden, erfolgt in Anlehnung an das Verhalten von Polymeren beim Phasenwechsel: Hier ragen zunächst mehr oder weniger lange Molekülketten aus dem Substrat hinaus, bevor eine gesamte Kette in Lösung geht. Die herausragenden Ketten sind in diesem Zustand jedoch auch geeignete Keimzellen für eine beginnende Kristallisation von PS-Molekülen aus der Lösung heraus. Obwohl die Molekülketten unterschiedliche Längen aufweisen, erscheint die Annahme eines konstanten Streifens am geeignetsten, um diesen Effekt abzubilden.

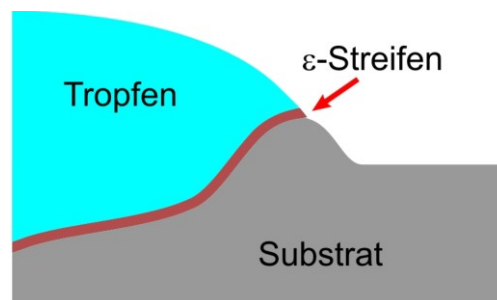


Abbildung 14.13 Darstellung des ε -Streifen, in dem das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle durch Projektion auf den unteren Rand Γ^+ nachgebildet wird.

Aufgrund der getroffenen Annahmen zur Substratauflösung ist davon auszugehen, dass unmittelbar oberhalb der PS-Oberfläche immer die Sättigungskonzentration c_{max} vorliegt (vgl. Gleichung (14.4); Kapitel 14.6). Daher können die PS-Moleküle dort nicht wieder in Lösung gehen und werden stattdessen senkrecht nach unten auf den Rand Γ^- projiziert.

$$s(c)|_{\varepsilon} = \alpha_s \cdot (c - c_{max})^+ \quad \text{mit } x^+ = \begin{cases} x & \text{für } x \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (14.29)$$

α_s ist hier eine geometrie- und konzentrationsabhängige Zeitkonstante, die den Ablagerungsprozess beschreibt.

Das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle steht in Konkurrenz mit der Substratauflösung und sorgt dafür, dass die Substratoberfläche nur um die Differenz beider Effekte (Abgetragenes Volumen durch Substratauflösung – Aufgeschüttetes Volumen durch Ausfallen; vgl. Kapitel 15.1.5) abgesenkt wird.

15. Simulation

In diesem Kapitel wird zunächst der Ablauf der Simulationen mit dem neuen Modellierungsansatz beschrieben. Da dieser Simulator bisher jedoch noch nicht quantitativ validiert werden konnte, wird der Stupperich'sche Simulator für den Vergleich der verschiedenen Tropfenplatzierungsmethoden und für Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen einiger Systemparameter herangezogen, die das Systemverhalten maßgeblich beeinflussen. Die mit diesen Simulationen erzielten Ergebnisse werden dann im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

15.1 Simulationen mit dem neuen Modellierungsansatz

Die Implementierung des neuen Modellierungsansatzes mit Hilfe der adaptiven, in C++ geschriebenen FE-Bibliothek DEAL [SUTTMEIER 2007; SUTTMEIER und KANSCHAT 1992; SUTTMEIER und KANSCHAT 2007] erfolgt modular nach einem Baukastenprinzip. Auf diese Weise können durch das entsprechende Setzen von Randbedingungen einzelne Effekte „ein- bzw. ausgeschaltet“ werden. So kann beispielsweise der reine Verdunstungsprozess einer Flüssigkeit simuliert werden, in dem die Substratauflösung durch Setzen von $J_{sd} = 0$ (Gleichung (14.17)) „ausgeschaltet“ wird.

Die Implementierung wird zunächst nur für die aufgeschossenen und aufkondensierten Tropfen vorgenommen, so dass das Aufwachsen des Tropfens nicht berücksichtigt werden muss. Aufgrund des modularen Aufbaus kann der Simulator jedoch jederzeit um diesen Prozess erweitert werden und damit in diesem Punkt den Umfang des Stupperich'schen Simulators erreichen (vgl. Kapitel 15.2).

Der Ablauf der Simulation unter Berücksichtigung aller modellierter Effekte (s. Tabelle 14.1) wird im Folgenden detailliert beschrieben. Eine erste Auswertung der durchgeführten Simulationen im Sinne einer Modellvalidierung erfolgt in Kapitel 16.2. Zuvor folgen jedoch noch einige Anmerkungen zum Simulationsgebiet und dem Rechengitter.

15.1.1 Simulationsgebiet

Da von einem rotationssymmetrischen Tropfen ausgegangen wird, genügt es, nur die Hälfte des Tropfens im r - z -Koordinatensystem zu betrachten (vgl. Abbildung 14.2). Das hat den Vorteil, dass die Anzahl der dreieckigen Gitterelemente um die Hälfte reduziert werden kann und so die Rechenzeit verkürzt wird. Nachteilig wirkt sich aus, dass flächenabhängig berechnete Größen (z. B. die pro Zeitschritt in Lösung gegangene Substratmenge) immer in Volumengrößen umgerechnet werden müssen. Dazu wird nach dem zweiten Guldin'schen Postulat aus jedem dreieckigen Gitterelement ein Rotationskörper berechnet [BRONSTEIN *et al.* 2005]:

$$V_{Zelle} = A_{i,Zelle} \cdot 2\pi r_{i,Zelle} \quad \text{für } i = 1, \dots, n. \quad (15.1)$$

Der Radius $r_{i,Zelle}$ kennzeichnet dabei den Schwerpunkt des betrachteten Dreiecks und $A_{i,Zelle}$ die zugehörige Fläche des Dreiecks. n ist hier die Anzahl aller Gitterelemente im Gebiet Ω .

Obwohl bei der Berechnung der entsprechenden Größen für jedes Gitterelement in jedem Zeitschritt die Fläche und anschließend das Volumen nach Gleichung (15.1) numerisch neu berechnet werden muss, ist die Zeitersparnis gegenüber der Simulation eines kompletten, dreidimensionalen Tropfens deutlich größer, so dass wie bei Stupperich dieser Ansatz gewählt wurde (vgl. Kapitel 15.2).

Als weitere Vereinfachung wird zunächst keine realistische Tropfengeometrie betrachtet, sondern ein Viertel des Einheitskreises als Simulationsgebiet gewählt (s. z. B. Abbildung 15.1 oder Abbildung 16.8). Daraus ergibt sich ein Kontaktradius von $a = 1\text{ m}$ und ein Kontaktwinkel an der 3-Phasengrenzlinie von $\vartheta = 90^\circ$ (s. Tabelle 15.1). Diese Annahme ist für eine qualitative Validierung der Implementierung legitim, hat allerdings den Nachteil, dass eine quantitative Validierung über den Vergleich von Simulation und Experiment nicht möglich ist (s. Anmerkungen in Kapitel 16.2).

15.1.2 Gitter des Rechengebietes

Wie bei der Vorstellung des neuen Modellierungsansatzes in Kapitel 12 bereits erwähnt wurde, ist ein wesentlicher Vorteil der neuen DEAL-Implementierung ein Gitter auf Basis Finiter Elemente. Im Gegensatz dazu wurde bei Stupperich [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] ein Modell auf Basis der Finiten Differenzen verwendet, das besonders bei der Abbildung der Tropfengeometrie in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie Schwächen aufweist und damit zu numerischen Ungenauigkeiten führt. Die Vergrößerungen in Abbildung 15.1 zeigen die deutlich bessere Auflösung der Tropfengeometrie gerade in diesem Bereich des Systems.

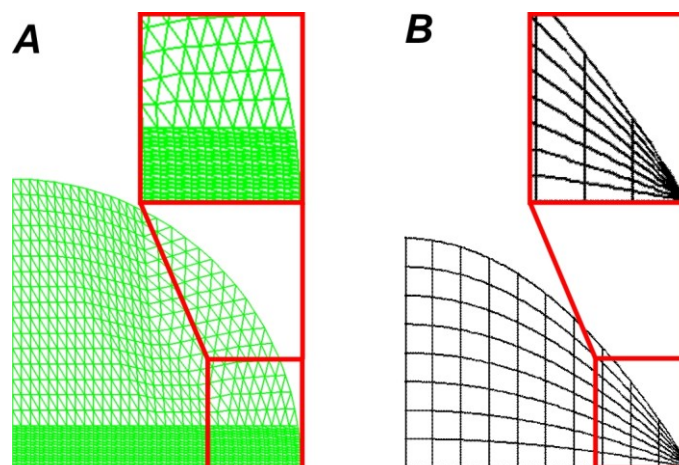


Abbildung 15.1 Gegenüberstellung der beiden Gitter zur Beschreibung des Simulationsgebietes. A) Startgitter der DEAL-Implementierung (nach fünfmaliger Verfeinerung). B) Startgitter der Stupperich-Implementierung. Die Vergrößerungen zeigen die deutlich bessere Auflösung der Tropfengeometrie, vor allem in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie und an der Substratoberfläche (Γ^-), durch das Finite Element Gitter im neuen Modellierungsansatz.

Abbildung 15.1A zeigt das für alle hier mit dem neuen Modell durchgeführten Simulationen verwendete Startgitter, das sich aus einer automatischen, fünffachen Verfeinerung des zugrundeliegenden Ausgangsgitters in Form eines gleichseitigen Dreiecks mit Kantenlänge 1 ergibt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Bereich in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie wesentlich besser aufgelöst wird als bei Stupperich. Darüber hinaus wird auch der Bereich am unteren Rand Γ^- feiner vernetzt als die übrigen Bereiche des Tropfens, um die Änderungen infolge der Substratauflösung und des Ablagerns der gelösten Polymermoleküle besser auflösen zu können.

Ein weiterer Vorteil der DEAL-Implementierung ist die Möglichkeit zur automatischen, adaptiven Verfeinerung des Gitters, wodurch die numerische Genauigkeit der Simulationen gegenüber dem Stupperich'schen Modell nochmals erhöht wird.

15.1.3 Ablauf der Simulationen

Neben dem modularen Aufbau des Simulators ist die Trennung zwischen dem Lösungsschritt der Differentialgleichungen und dem Aktualisierungsschritt der Tropfen- und Substratgeometrie das wesentliche Merkmal des Simulators. Diese Trennung ermöglicht es, den Verdunstungsprozess mit diskreten Zeitschritten Δt aufzulösen, so dass für jeden Simulationsschritt von einem quasi-stationären Zustand des Systems ausgegangen werden kann. Dies ist zum Beispiel eine notwendige Bedingung für die Berechnung des pro Zeitschritt verdunstenden Volumens, da diese Gleichungen nur für einen konstanten Kontaktwinkel gültig sind (s. Kapitel 14.2).

Der grobe Ablauf der Simulation gliedert sich damit wie folgt:

1. Zu Beginn der Simulation werden die Tropfengeometrie initialisiert und die entsprechenden Randbedingungen gesetzt.
2. Anschließend berechnet der Simulator durch Lösen der Differentialgleichungen die neue Konzentrationsverteilung des Polystyrols im Tropfen.
3. Aufgrund dieser aktuellen Konzentrationsverteilung erfolgt die Berechnung der verschiedenen physikalisch-chemischen Effekte, die dann wiederum einen Aktualisierungsschritt sowohl der Tropfen- als auch der Substratgeometrie nach sich ziehen.
4. Die Tropfen- und Substratgeometrieänderungen bedingen wiederum eine Adaption des Rechengitters und der Konzentrationsverteilung auf die aktuelle Geometrie des Systems, die vom Simulator automatisch durchgeführt wird.
5. Die Schritte 2 bis 4 werden so lange wiederholt, bis eine definierte Abbruchbedingung erreicht wird.

Als Resultat liefert die Simulation die aktuelle Substratgeometrie, d. h. das gesuchte Profil des Mikrokraters. Der Konzentrationsverlauf des Polystyrols im Tropfen wird über

den gesamten Verdunstungsprozess mitprotokolliert und zusätzlich in Form von Einzelbildern festgehalten, aus denen im Anschluss an die Simulation automatisch ein Film erstellt werden kann.

In den folgenden Abschnitten sollen die Initialisierung des Simulators, die Aktualisierungsschritte sowie die Abbruchbedingung detaillierter erläutert werden. Zur Erläuterung der Rechentechnik zur Lösung der Differentialgleichungen durch den Simulator sei auf [SUTTMEIER 2007; SUTTMEIER und KANSCHAT 1992; SUTTMEIER und KANSCHAT 2007] verwiesen.

15.1.4 Initialisierung des Simulators und Setzen der Randbedingungen

Um den Simulator zu initialisieren, ist zum einen die Tropfengeometrie erforderlich, zum anderen müssen die Randbedingungen gesetzt werden.

Initialisierung des Simulators

Wie bereits in Abschnitt 15.1.1 erwähnt, erstreckt sich das Simulationsgebiet zur qualitativen Validierung des Modells zunächst auf ein Viertel des Einheitskreises. Diese Annahmen wirken sich dementsprechend auf den anfänglichen Kontaktwinkel und -radius aus ($a = 1 \text{ m}$, $\vartheta = 90^\circ$; s. Tabelle 15.1). Zur Initialisierung der realen Tropfengeometrie in Form einer Kugelkalotte (vgl. Kapitel 2.2.1) werden der Kontaktwinkel ϑ und der Kontaktradius a aus den während des Experiments aufgenommenen Videos ermittelt.

Mit diesen beiden Werten wird dann nach der folgenden Gleichung die Höhe h_0 in der Mitte des Tropfens berechnet (vgl. Abbildung 14.2):

$$h_0 = a \tan\left(\frac{\vartheta}{2}\right). \quad (15.2)$$

Die Höhe h_0 wird nach den Formeln für ein Kreissegment nach [BRONSTEIN *et al.* 2005] benötigt, um den Krümmungsradius R des Tropfens zu berechnen:

$$R = \frac{1}{2} \frac{a^2 + h_0^2}{h_0}. \quad (15.3)$$

Mit dem Krümmungsradius R kann schließlich die Höhe $h(r)$ zu einem gegebenen Radius r bestimmt werden

$$h(r) = \sqrt{R^2 - r^2} + h - R. \quad (15.4)$$

Nach [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] ergibt sich das Volumen des Tropfens dann zu

$$V = V(a, h_0) = \frac{\pi h_0 (3a^2 + h_0^2)}{6}. \quad (15.5)$$

Sind die entsprechenden Werte ermittelt, wird mit Hilfe eines Matlab-Skriptes (vgl. Teil 1, AFM-Cantilever) in Comsol Multiphysics die Geometrie in Form einer Kugelkalotte

nachgebildet und automatisch ein FE-Gitter generiert. Das so erzeugte Gitter wird dann ebenfalls automatisch mit einem Matlab-Skript für die Verwendung in DEAL angepasst und dem Simulator in Form einer *.inp-Datei zur Verfügung gestellt. Dabei werden der Kontaktradius und –winkel im Dateinamen gespeichert, so dass diese Informationen für die oben vorgestellten Berechnungen verwendet werden können.

Abbildung 15.2 zeigt das mit Comsol Multiphysics generierte Gitter für eine reale Tropfengeometrie mit $a = 200 \mu\text{m}$ und $\vartheta = 40^\circ$. Obwohl Comsol Multiphysics das Gitter wesentlich feiner erzeugen könnte, wird darauf verzichtet, da die adaptive Gitterverfeinerung von DEAL effizienter arbeitet, wenn das Gitter möglichst selbst komplett erstellt und verwaltet wird. Ziel ist es daher, die anfängliche Geometrie ausreichend detailliert abzubilden und nicht, dem Simulator ein fein aufgelöstes Gitter zur Verfügung zu stellen.

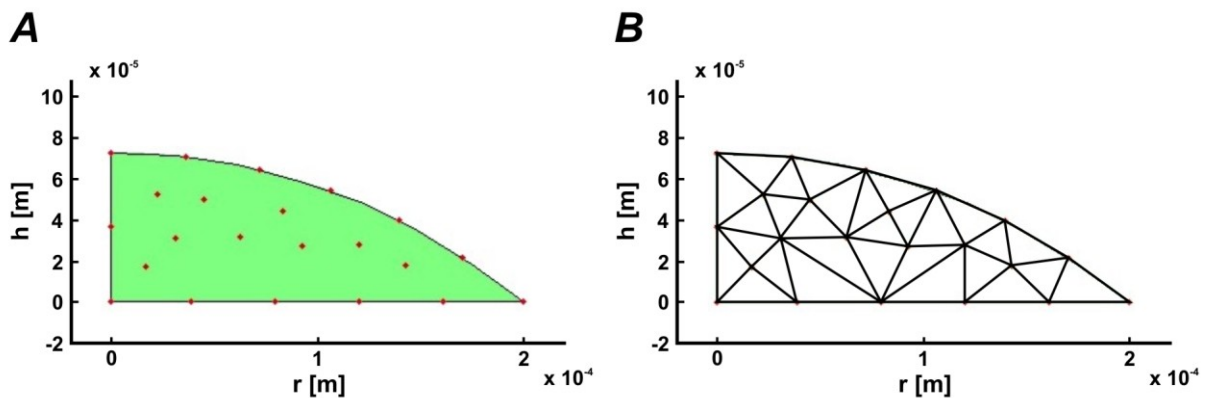


Abbildung 15.2 Darstellung eines realistischen Tropfens mit einem Kontaktradius von $a = 200 \mu\text{m}$ und einem anfänglichen Kontaktwinkel von $\vartheta = 40^\circ$. A) Simulationsgebiet Ω (■) und Knotenpunkte des Gitters (*) aus Comsol Multiphysics. B) Aus A) resultierendes FE-Gitter, das DEAL als Startgitter zur Verfügung gestellt wird.

Die beschriebene Vorgehensweise ist jedoch nur bei der Initialisierung des Simulators notwendig, da im Anschluss daran die Größen aufgrund der ablaufenden physikalisch-chemischen Effekte aus den aktuellen Tropfen- bzw. Substratgeometrien bestimmt werden. Darauf wird in Abschnitt 15.1.5 näher eingegangen.

Setzen der Randbedingungen

Die Randbedingungen für das System werden gemäß den Gleichungen (14.3) und (14.4) gesetzt. Zusätzlich muss für $r = 0$ noch eine Symmetrie-Randbedingung in der Form von

$$\partial_n c = 0. \quad (15.6)$$

definiert werden. Da zum Zeitpunkt $t = 0$ noch kein Polystyrol gelöst wurde, ist die Anfangskonzentration im Lösungsmittel entsprechend gleich Null (vgl. Gleichung (14.5)).

Wie schon im Rahmen der Modellierung erwähnt wurde (s. Kapitel 14), werden die Diffusionskonstanten und Stoffübergangparameter zwar konzentrationsabhängig imple-

mentiert, aber zunächst als Konstanten verwendet. Tabelle 15.1 listet die für den neuen Modellierungsansatz benötigten Systemparameter auf (vgl. Tabelle 15.2).

| Name | Wert | | Beschreibung |
|---------------|----------------------|----------------------------|---|
| D_e | $8.06 \cdot 10^{-5}$ | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | Diffusionskonstante von Toluol in Luft |
| D_d | $2.70 \cdot 10^{-7}$ | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | Diffusionskonstante von Polystyrol in Toluol |
| D_{sd} | $1.00 \cdot 10^{-4}$ | m s^{-1} | Konstante zur Beschreibung der Substratauflösung |
| $c_{T,sat}$ | 0.16 | kg m^{-3} | Sättigungskonzentration von Toluol in Luft |
| c_{max} | 3200 | kg m^{-3} | Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol |
| ρ_T | 870 | kg m^{-3} | Dichte von Toluol (bei 20° C) |
| ρ_{PS} | 1050 | kg m^{-3} | Dichte von Polystyrol (bei 20° C) |
| a | 1 | m | Kontaktradius des Tropfens |
| ϑ | 90 | ° | Anfänglicher Kontaktwinkel des Tropfens |
| H | 0 | % | Relative Umgebungsfeuchtigkeit |
| f_{Raoult} | 0.75 | | Faktor zur Berechnung des Raoult'schen Faktors |
| ε | $0.25 \cdot h_0^*$ | m | Höhe des Streifens, in dem das Ablagern stattfindet |
| Δt | 0.5 | s | Zeitschrittweite des Simulators |

Tabelle 15.1 Referenzwerte der Systemparameter für den neuen Modellierungsansatz.

Wie oben bereits erwähnt wurde, ergeben sich die Werte für $a = 1 \text{ m}$ und $\vartheta = 90^\circ$ aus der gewählten Tropfengeometrie, einem Viertel des Einheitskreises. Nach einer erfolgreichen qualitativen Validierung der Implementierung werden diese durch reale Geometrieparameter ersetzt.

15.1.5 Aktualisierung der Tropfen- und Substratgeometrie

Nachdem der Simulator wie erläutert, initialisiert worden ist, werden die Differentialgleichungen gelöst, mit deren Hilfe nun Diffusion und Konvektion berechnet werden. Da aufgrund der Anfangsbedingung in Gleichung (14.5) die PS-Konzentration in der Lösung gleich Null ist, bleibt diese Konzentrationsverteilung auch nach dem ersten Lösen der Differentialgleichungen bestehen.

Als nächstes werden die berücksichtigten physikalisch-chemischen Effekte berechnet und die Aktualisierungen für die Substratgeometrie, die Tropfengeometrie und eine Anpassung des Gitters an die neue Geometrie des Systems vorgenommen (vgl. Kapitel 14.5 bis 14.11; Tabelle 14.1). Die einzelnen Schritte werden in der nachstehenden Reihenfolge abgearbeitet und im Folgenden ausführlicher erläutert:

1. Lösungsmittelverdunstung (e)
2. Ausfallen gelöster Substratmoleküle (p)
3. Substratauflösung (sd)
4. Ablagern ausgefallener Substratmoleküle (s)

5. Aktualisierung der Substratgeometrie
6. Pinning der 3-Phasengrenzlinie (pp)
7. Aktualisierung der Tropfengeometrie
8. Anpassung des Gitters an die neue Systemgeometrie

Lösungsmittelverdunstung (e)

Die verdunstende Lösungsmittelmenge (e) wird aufgrund der Konzentrationsverteilung im Tropfen für die aktuelle Geometrie bestimmt. Da aber sowohl die Substratauflösung (sd) als auch das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle (s) die Geometrie des Substrates verändern, kann die Tropfengeometrie erst im Anschluss an alle berücksichtigten Effekte und die Aktualisierung der Substratgeometrie angepasst werden.

Ausfallen gelöster Substratmoleküle (p)

Die Verdunstung des Lösungsmittels führt, wie in Abschnitt 14.5 bzw. 14.10 beschrieben, zwangsläufig ab einem bestimmten Zeitpunkt am oberen Rand Γ^+ des Systems zu einem Überschreiten der Sättigungskonzentration c_{max} . Laut Gleichung (14.28) beginnt dann entsprechend den Modellannahmen soviel Material auszufallen, dass sich jeweils wieder die Konzentration c_{max} einstellt. In diesen Bereichen kann daher ebenfalls keine Diffusion mehr stattfinden (vgl. Abschnitt 14.8). Die ausgefallenen Substratmoleküle werden anschließend konvektiv durch den Tropfen transportiert und können sich ggf. am unteren Rand ablagern (s. *Ablagern ausgefallener Substratmoleküle (s)*).

Substratauflösung (sd)

Im nächsten Schritt wird die Menge des Substrates bestimmt, das durch das Toluol gelöst wird. Durch diesen Prozess senkt sich zunächst die Substratoberfläche ab. Aufgrund der größeren Höhe des Tropfens in der Mitte ($r = 0$), die eine schnellere Diffusion der gelösten Polymermoleküle ermöglicht, und des nach außen gerichteten Strömungsprofils kann man davon ausgehen, dass in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie eine höhere Konzentration an Polystyrol vorliegt und damit dort entsprechend weniger Material gelöst werden kann als in der Tropfenmitte (s. Gleichung (14.4)). Da der Fluss des gelösten Polystyrols normal über den unteren Rand Γ^- erfolgt, müssen für diesen Vorgang die Randzellen am unteren Systemrand betrachtet werden. Den Modellierungsannahmen zu Folge kann hier davon ausgegangen werden, dass pro Zeitschritt und Randzelle die maximal mögliche Polymermenge in Lösung geht und dieses zusätzliche Volumen V_{sd} den unteren Rand zunächst absenkt (Abbildung 15.3A).

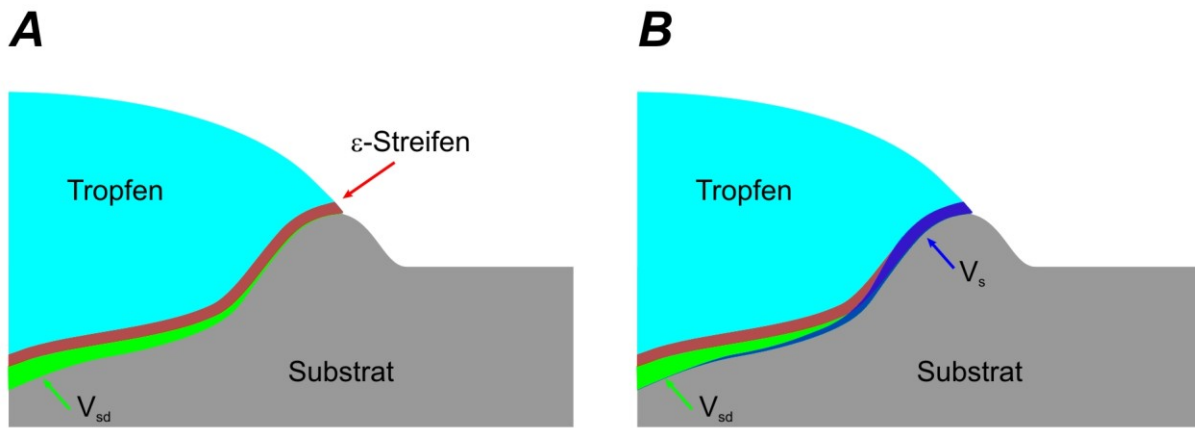


Abbildung 15.3 A) Durch die Substratauflösung hinzugewonnenes Volumen (V_{sd}). Aufgrund der Konzentrationsverteilung wird mehr Substrat in der Mitte des Tropfens gelöst als am Rand. B) Durch das Ablagern gelöster Substratbestandteile (V_s) wird teilweise das hinzugewonnene Volumen V_{sd} wieder „zugeschüttet“. Dies geschieht vornehmlich in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie, während sich in der Tropfenmitte kaum Material ablagert. Die endgültige Geometrie des Substrates ergibt sich nach Gleichung (15.7) daher aus der Differenz beider Volumina.

Ablagern ausgefallener Substratmoleküle (s)

Um die aktuelle Substratgeometrie bestimmen zu können, muss als nächstes die Menge des Materials V_s bestimmt werden, welches sich am unteren Rand ablagert. Dazu wird die Konzentration der Zellen im zuvor definierten ε -Streifen untersucht. Überschreitet diese die Sättigungskonzentration c_{max} , wird die gemäß Gleichung (14.29) ermittelte Polymermenge senkrecht nach unten auf den Rand Γ^- projiziert (vgl. Kapitel 14.11).

Aktualisierung der Substratgeometrie

Auf diese Weise werden die zuvor durch die Substratauflösung entstandenen Vertiefungen teilweise wieder aufgefüllt. Vor allem im Bereich der 3-Phasengrenzlinie kommt es zum Aufschütten des Kraterwalls, während sich in der Tropfenmitte kaum Material ablagert (Abbildung 15.3B). Die letztendlich für den nächsten Schritt verwendete Geometrie für den unteren Rand ergibt sich aus der Massenbilanz der beiden Effekte

$$\Delta V_{Substrat}(r)|_{\Gamma^-} = V_{sd}(r) - V_s(r). \quad (15.7)$$

Ist das Differenzvolumen $\Delta V_{Substrat}$ positiv, „gräbt“ sich der Tropfen an dieser Stelle ein, ist ΔV dagegen negativ, wird Material „aufgeschüttet“. Eine Glättung sorgt abschließend dafür, dass der untere Rand Γ^- keine Unstetigkeiten aufweist. Damit ist die neue Substratgeometrie für den nächsten Zeitschritt gefunden (Schritt 5).

Pinning der 3-Phasengrenzlinie (pp)

Den Annahmen zum Pseudo-Pinning (Kapitel 14.7) folgend, kann im Anschluss an die Aktualisierung des unteren Systemrandes und damit auch des Kraterwalls die Position der 3-Phasengrenzlinie neu bestimmt werden. Diese ist nach Gleichung (14.18) der

höchste Punkt des unteren Randes Γ^- und spielt bei der nun folgenden Anpassung der Tropfengeometrie eine entscheidende Rolle.

Aktualisierung der Tropfengeometrie

Durch das Absinken der Substratoberfläche sackt auch der Flüssigkeitsspiegel entsprechend um das hinzugewonnene Volumen ab, während der Flüssigkeitsspiegel in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie durch das abgelagerte Material angehoben wird. Daher muss zunächst das Volumen des entstehenden Kraters V_{Krater} , also das Volumen ermittelt werden, das vom Koordinatenursprung und der 3-Phasengrenzlinie eingeschlossen wird ($z \leq z_{TPL}$; vgl. Abbildung 14.2). Zieht man das Kratervolumen vom Volumen der nach der Verdunstung des Toluols im System verbleibenden Lösung V ab, erhält man das Restvolumen $V_{Kugelkalotte}$, das die Kugelkalotte bildet ($z > z_{TPL}$; Abbildung 15.4):

$$V_{Kugelkalotte}(t) = V(t) - V_{Krater}(t). \quad (15.8)$$

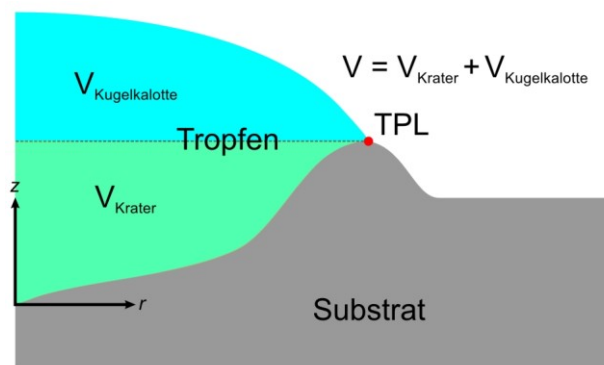


Abbildung 15.4 Skizze des Systems mit den beiden Volumina V_{Krater} für $z \leq z_{TPL}$ und $V_{Kugelkalotte}$ für $z > z_{TPL}$.

Da nun das Volumen des Tropfens und der aktuelle Kontaktradius a bekannt ist, ergibt sich die Höhe h_0^* in der Tropfenmitte aus Gleichung (15.5) zu [STUPPERICH-SEQUEIRA et al. 2006]

$$h_0^* = u - \frac{a^2}{u} \quad \text{mit } u = \sqrt[3]{\frac{3V}{\pi} + \sqrt{a^6 + \left(\frac{3V}{\pi}\right)^2}}. \quad (15.9)$$

Mit Hilfe der Höhe h_0^* kann wiederum nach Gleichung (15.2) der Kontaktwinkel an der 3-Phasengrenzlinie bestimmt werden

$$\vartheta = 2 \arctan\left(\frac{h_0^*}{a}\right). \quad (15.10)$$

Damit können die übrigen Größen nach den Gleichungen (15.3) und (15.4) berechnet werden. Dabei muss noch beachtet werden, dass die angegebenen Formeln nur für eine Kugelkalotte und eine waagerechte Grundfläche gültig sind. Daher ergeben sich die Gesamthöhen h_0 bzw. $h(r)$ aus der Summe der Höhe der 3-Phasengrenzlinie z_{TPL} und der nach den angegebenen Formeln errechneten Höhen h_0^* bzw. $h(r)^*$.

Anpassung des Gitters an die neue Systemgeometrie

Nachdem die neue Geometrie des Gebietes Ω durch die beiden Aktualisierungen der Substrat- und Tropfenoberfläche für den neuen Zeitschritt bestimmt wurden, wird im letzten Schritt (Schritt 8) das Gitter an die neue Geometrie angepasst. Diese Anpassung ist notwendig, da durch die Geometrieaktualisierungen einzelne Dreiecke des Gitters entartet sein können (ein Winkel $\ll 90^\circ$). Durch die „Glättung“ des Gitters erhält man wieder gleichmäßiger verteilte und vor allem nahezu ideale Dreiecke im Simulationsgebiet. Gleichzeitig werden die Konzentrationen auf die neue Systemgeometrie und das neue Gitter angepasst.

Im Anschluss daran wird die neue Konzentrationsverteilung im Tropfen durch Lösen der Differentialgleichungen berechnet und der soeben vorgestellte Formalismus erneut durchlaufen. Dies geschieht so lange, bis die im nächsten Abschnitt beschriebene Abbruchbedingung erreicht wird.

15.1.6 Abbruchbedingung

Das Ende des Verdunstungsprozesses ist im Experiment natürlich dann erreicht, wenn das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist. In der Simulation ergeben sich allerdings an dieser Stelle Probleme. Durch das Pseudo-Pinning „wandert“ die 3-Phasengrenzlinie auf dem entstehenden Kraterwall nach oben und innen, so dass sie immer auf dem höchsten Punkt des Walls gepinnt ist (vgl. Abbildung 14.8B). Gleichzeitig nimmt der Kontaktwinkel ϑ mit fortschreitender Verdunstung stetig ab ($\color{green}\dashrightarrow$ in Abbildung 15.5), da sich die Volumen $V(t)$ und $V_{\text{Krater}}(t)$ immer weiter annähern bis schließlich nach Gleichung (15.8) $V_{\text{Kugelkalotte}}(t)$ gleich Null ist. In diesem Fall ist anzunehmen, dass sich an der 3-Phasengrenzlinie der Kontaktwinkel $\vartheta = 0$ einstellt ($\color{red}\dashrightarrow$ in Abbildung 15.5).

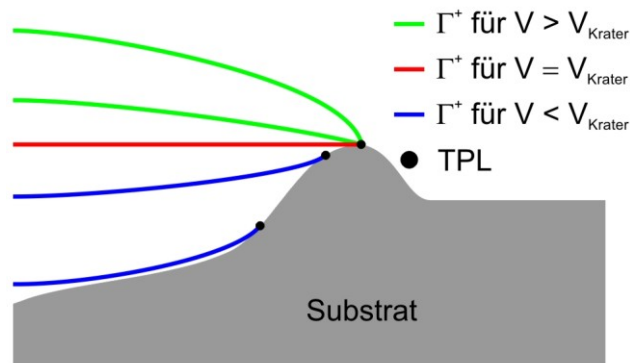


Abbildung 15.5 Mögliche Formen der Tropfenoberfläche Γ^+ am Ende des Verdunstungsprozesses für $V \leq V_{\text{Krater}}$. Für $V = V_{\text{Krater}}$ kann man einen Kontaktwinkel $\vartheta = 0$ annehmen, der vermutlich auch für $V < V_{\text{Krater}}$ erhalten bleibt, so dass die Tropfenoberfläche eine inverse Kugelkalotte bildet und auf der Innenflanke des Walls nach unten wandert.

Ab diesem Zeitpunkt könnte selbst bei einem idealen Versuchsaufbau kein Aufschluss über die Form der Tropfenoberfläche gegeben werden, da die Sicht auf den Tropfen

von der Seite durch den Kraterrand verdeckt ist. Die Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche lassen aufgrund von Reflektionen ebenfalls keine gesicherten Aussagen zu (vgl. Abbildung 13.1 und Abbildung 17.1). Vermutlich bleibt jedoch der Kontaktwinkel $\vartheta = 0$ bestehen, so dass der Tropfen als inverse Kugelkalotte auf der Innenseite des Kraterwalls nach unten wandert, bis er schließlich komplett verdunstet ist (— in Abbildung 15.5).

Diese Annahme ist allerdings rein spekulativ, so dass die Simulation zum Zeitpunkt $V(t) < V_{\text{Krater}}(t)$ abgebrochen wird. Das verbleibende Toluol verdunstet dann komplett im nächsten Zeitschritt Δt , so dass das in der Lösung befindliche Polystyrol ausfällt und sich aufgrund des dann ebenfalls nicht mehr vorhandenen konvektiven Flusses senkrecht nach unten auf dem Rand Γ^- ablagert.

Die Annahme scheint jedoch in sofern gerechtfertigt, als dass davon ausgegangen werden kann, dass im realen Tropfen nahezu die gesamte Lösung aufgrund der hohen Konzentration von Toluol im Polystyrol (vgl. Abschnitt 14.10) bereits eine gelartige Konsistenz besitzt (vgl. Abbildung 14.1) und so kein Transportfluss mehr stattfinden kann. Außerdem sind die bisher untersuchten Krater relativ flach, so dass die noch im Krater verbleibende Flüssigkeitsmenge und ein daraus resultierender Fehler sehr gering sind. Sollten über diese letzte Phase der Tropfenverdunstung neuere Erkenntnisse vorliegen, kann die Abbruchbedingung jedoch problemlos an diese angepasst werden.

15.2 Simulationen mit dem Stupperich'schen Modell

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, wird der Stupperich'sche Simulator für einige Untersuchungen herangezogen, da der neu implementierte Simulator noch nicht quantitativ validiert werden konnte.

Auch beim Stupperich'schen Modell wird die Rotationssymmetrie des Systems ausgenutzt, so dass wiederum nur eine Hälfte des Simulationsgebietes im r - z -Koordinatensystem in Form einer Kugelkalotte betrachtet wird (vgl. Abbildung 14.2). Im Gegensatz zum neuen Modellierungsansatz werden hier jedoch Finite Differenzen verwendet und die in Kapitel 14 diskutierten Vereinfachungen getroffen. Die Initialisierung des Simulators erfolgt daher auch allein über die Tropfengeometrie wie sie in Kapitel 15.1.4 beschrieben wurde und nicht etwa über ein mit Comsol-Multiphysics erstelltes FE-Gitter (vgl. wiederum Kapitel 15.1.4). Auf weitere Unterschiede zwischen den beiden Modellierungsansätzen wurde bereits in den Kapiteln 14 und 15.1 hingewiesen.

Im Gegensatz zur neuen Implementierung ermöglicht das Stupperich'sche Modell bereits die Simulation der Tropfenverdunstung für alle drei in Kapitel 13 vorgestellten Platzierungsmethoden (s. Kapitel 15.1). Um zu untersuchen, ob die experimentell festgestellten Unterschiede in den Kraterprofilen auch mit dem Simulationsmodell abgebildet werden können, wurden neben Simulationen für die aufgesetzten Tropfen auch Simula-

tionen für aufgeschossene und aufkondensierte Tropfen durchgeführt (Abschnitt 15.2.1). Die sehr gute Übereinstimmung für die aufsitzenden Tropfen wurde bereits in Kapitel 12 bzw. in [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] gezeigt. Darüber hinaus wurden für die aufsitzenden Tropfen Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen für insgesamt fünf Systemparameter durchgeführt, die in Abschnitt 15.2.2 beschrieben werden.

Als Referenz für die verwendeten Systemparameter gelten die in Tabelle 15.2 zusammengestellten Werte aus [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] (vgl. Tabelle 15.1). Von diesen Werten abweichende Definitionen werden in den nächsten Abschnitten entsprechend gekennzeichnet.

| Name | Wert | Beschreibung |
|--------------|--|--|
| D_e | $8.06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusionskonstante von Toluol in Luft |
| D_d | $2.70 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | Diffusionskonstante von Polystyrol in Toluol |
| D_{sd} | $1.30 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ | Konstante zur Beschreibung der Substratauflösung |
| $c_{T,sat}$ | 0.16 kg m^{-3} | Sättigungskonzentration von Toluol in Luft |
| c_{max} | 800 kg m^{-3} | Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol |
| ρ_T | 870 kg m^{-3} | Dichte von Toluol (bei Raumtemperatur) |
| ρ_{PS} | 1050 kg m^{-3} | Dichte von Polystyrol (bei Raumtemperatur) |
| a | $43.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ | Kontaktradius des Tropfens |
| ϑ | 4 ° | Anfänglicher Kontaktwinkel des Tropfens |
| H | 0 % | Relative Umgebungsfeuchtigkeit |
| f_{Raoult} | 0.75 | Faktor zur Berechnung des Raoult'schen Faktors |

Tabelle 15.2 Referenzwerte der Systemparameter nach [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006].

Die Sättigungskonzentration $c_{max} = 800 \text{ kg m}^{-3}$ entspricht einer Konzentration von 25 Vol-% Polystyrol im Lösungsmittel Toluol, wie sie in [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] genannt wurde (s. [FLOUDAS *et al.* 1993]; vgl. auch Anmerkungen in den Kapiteln 14.6 und 14.10).

15.2.1 Vergleich der unterschiedlichen Platzierungsmethoden

Das Wachstum der Tropfen muss weder bei den aufkondensierten noch bei den aufgeschossenen Tropfen berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 13), so dass diese Simulationen mit einem „kompletten“ Tropfen auf dem Substrat beginnen, der jeweils einen definierten Kontaktradius a und Kontaktwinkel ϑ besitzt. Diese werden laut Tabelle 15.2 zu $a = 43.5 \mu\text{m}$ und $\vartheta = 4^\circ$ gewählt, so dass die Tropfenvolumen in beiden Simulationen identisch sind. Das Flüssigkeitsvolumen der Tropfen entspricht auch der Menge Toluol, die bei der Simulation der aufsitzenden Tropfen dem System über die Spritze zugeführt wird, so dass die Simulationen in diesem Punkt vergleichbar sind.

Um das Aufkondensieren der Tropfen bzw. die übersättigte Toluolatmosphäre und die hohe Luftfeuchtigkeit über dem Tropfen zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 13.2), wird die

relative Feuchtigkeit H für die aufkondensierten Tropfen zu $H = 1.0$ gewählt. Das hat zur Folge, dass der Verdunstungsprozess langsamer als für die beiden übrigen Methoden abläuft, da die übersättigte Umgebung nur sehr langsam weiteres Toluol aufnehmen kann (vgl. Gleichungen (14.6), (14.7) und (14.16)).

Alle weiteren Parameter werden wie in Tabelle 15.2 verwendet, so dass sich die Simulationen lediglich in diesen zwei Punkten unterscheiden. Die Auswirkungen der Platzierungsmethode auf die unterschiedlichen Kraterprofile werden in Abschnitt 16.1.1 diskutiert.

15.2.2 Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen

Im Hinblick auf die Anwendung des Verdunstungsprozesses zur Herstellung definierter Krater, beispielsweise für die Herstellung von Mikrolinsen [BONACCURSO *et al.* 2005a], ist ein vertieftes Verständnis des Entstehungsprozesses erforderlich. Wichtige Kenngrößen in diesem Zusammenhang sind die Parameter D_e , D_{sd} , D_d , c_{max} und a (s. Tabelle 15.2), die das Systemverhalten maßgeblich beeinflussen. Aus diesem Grund wurden die genannten Parameter um die in Tabelle 15.2 genannten Referenzwerte variiert (Tabelle 15.3) und die Auswirkungen auf das resultierende Kraterprofil am Beispiel der aufsitzenden Tropfen ermittelt. Die in der letzten Spalte von Tabelle 15.3 angegebenen Schrittweiten beziehen sich jeweils auf den genannten Referenzwert und wurden in Absprache mit den Experimentatoren in Mainz bzw. den in der Literatur zu findenden Wertebereichen gewählt (vgl. hierzu [LI *et al.* 2006b; LIU *et al.* 2005; MIN *et al.* 2003; PHILLIES 1986; PICKUP und BLUM 1989]). Der Wertebereich der Sättigungskonzentration c_{max} entspricht 20 Vol-% bis 40 Vol-% von Polystyrol in Toluol bei einer Schrittweite von 1 Vol-% (vgl. ebenfalls [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007b] sowie Tabelle 15.2).

Für die Parameterstudie werden jeweils die Parameter im genannten Wertebereich variiert, während alle übrigen Parameter unverändert bleiben. Auf diese Weise kann anhand des resultierenden Kraterprofils überprüft werden, wie sensitiv das System auf die untersuchte Größe reagiert.

| Name | Referenzwert | Wertebereich | Schrittweite |
|-----------|--|---|--------------|
| D_e | $8.06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $[7.657 \cdot 10^{-6}, 8.463 \cdot 10^{-6}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | 0.5 % |
| D_d | $2.70 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | $[2.565 \cdot 10^{-11}, 2.835 \cdot 10^{-11}] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ | 0.5 % |
| D_{sd} | $1.30 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ | $[6.50 \cdot 10^{-5}, 1.95 \cdot 10^{-4}] \text{ m s}^{-1}$ | 5.0 % |
| c_{max} | 800 kg m^{-3} | [640, 1280] kg m^{-3} | 4.0 % |
| a | $43.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ | $[21.75 \cdot 10^{-6}, 45.675 \cdot 10^{-5}] \text{ m}$ | 50 % |

Tabelle 15.3 Wertebereiche und Schrittweiten (bezogen auf den Referenzwert) der in der Parameterstudie untersuchten Systemgrößen (vgl. auch Tabelle 15.2).

16. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der im vorangegangenen Kapitel erläuterten Simulationen mit dem Stupperich'schen Modell vorgestellt. Anschließend werden erste Ergebnisse der DEAL-Simulationen mit dem neuen Modellierungsansatz gezeigt. Letztere sind bereits teilweise in [HASCHKE 2005a; HASCHKE 2005b; HASCHKE 2006; HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2004; HASCHKE *et al.* 2005b; HASCHKE *et al.* 2007a; HASCHKE und WIECHERT 2005; HASCHKE *et al.* 2007b] veröffentlicht worden.

16.1 Ergebnisse mit dem Stupperich'schen Modell

Wie schon in Kapitel 15.2 werden auch hier die Ergebnisse der Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen sowie der Vergleich der Platzierungsmethoden getrennt voneinander diskutiert. Die in Abschnitt 16.1.1 gezeigten Ergebnisse sind bereits auszugsweise in [HASCHKE 2006; HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007a; HASCHKE *et al.* 2007b; PERICET-CAMARA *et al.* 2007a; PERICET-CAMARA *et al.* 2007b] publiziert worden und beziehen sich zum Teil auf experimentelle Ergebnisse, die am Mainzer Max-Planck-Institut für Polymerforschung erarbeitet wurden.

16.1.1 Vergleich der unterschiedlichen Platzierungsmethoden

Bei der Beschreibung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der drei verschiedenen Platzierungsmethoden wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich daraus unterschiedliche Kraterprofile ergeben (vgl. Kapitel 13).

Abbildung 16.1 zeigt typische Höhenprofile für die drei Methoden, die mit einem AFM bzw. einem optischen konfokalen Mikroskop ermittelt wurden. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede in der Geometrie: Während die aufgesetzten Tropfen (Abbildung 16.1C) das bereits gezeigte V-förmige Profil hinterlassen (z. B. in Abbildung 12.4B), entstehen sowohl bei den aufgeschossenen (Abbildung 16.1A) als auch bei den aufkondensierten Tropfen (Abbildung 16.1B) U-förmige Krater. Das experimentell ermittelte typische Verhältnis von Kratertiefe zu Kraterdurchmesser (vgl. globale geometrische Parameter; Abbildung 9.3) beträgt für die aufgesetzten Tropfen etwa $AR = 0.01$ und ist für die aufkondensierten Tropfen üblicherweise größer als 0.1.

Für einen einzelnen, aufgeschossenen Tropfen ergibt sich in etwa das gleiche Verhältnis von $AR = 0.01$ wie für die aufgesetzten Tropfen. Durch die schrittweise Erhöhung der Tropfenanzahl pro Krater können jedoch immer tiefere Krater erzeugt werden, so dass dieses Verhältnis bis auf $AR = 0.07$ erhöht werden kann (s. Abbildung 16.1A und [BONACCURSO *et al.* 2005a]). Dabei wurde der nächste Tropfen erst nach der vollständigen Verdunstung des vorangegangenen aufgeschossen (vgl. Kapitel 13). Die Profile in Abbildung 16.1A zeigen auch, dass der erste Tropfen die größte Änderung in der Kratertiefe hervorruft, während die folgenden den Kraterwall sukzessive erhöhen.

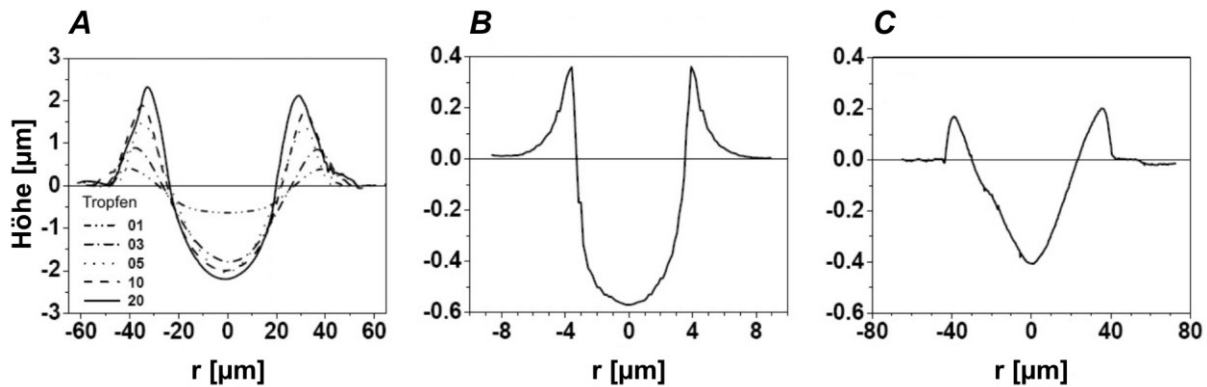


Abbildung 16.1 Typische Höhenprofile für die drei verschiedenen Platzierungsmethoden der Tropfen (vgl. Kapitel 13). A) Verschiedene Profile für aufgeschossene Tropfen (1 bis 20 Tropfen). B) Profil eines aufkondensierten Tropfens. C) Profil eines aufgesetzten Tropfens.

Diese Beobachtung wird auch durch den Quotienten der Kraterwallhöhe (vgl. ebenfalls Abbildung 9.3) zur Kratertiefe bestätigt: Das Verhältnis nimmt von ca. 0.39 nach dem ersten Tropfen auf 0.33 nach dem zweiten ab und steigt danach für weitere Tropfen bis auf etwa 0.51 an [HASCHKE *et al.* 2006c; HASCHKE *et al.* 2007b]. Vernachlässigt man den ersten Tropfen, ergibt sich daraus, dass das Verhältnis von Wallhöhe zu Kratertiefe mit zunehmender Kontaktzeit von Lösungsmittel und Substrat ansteigt.

Die gleiche Tendenz ist auch bei den beiden anderen Platzierungstechniken festzustellen: Die aufsitzenden Tropfen weisen eine relativ kurze Verdunstungs- und damit ebenfalls kurze Kontaktzeit auf (vgl. auch Abbildung 16.2) und besitzen daher ein Verhältnis Wallhöhe zu Kratertiefe von etwa 0.3. Durch die hohe Luftfeuchtigkeit (s. Abschnitt 13.2) verlängert sich der Verdunstungsprozess der aufkondensierten Tropfen, so dass diese folglich mit 0.39 ein noch höheres Verhältnis besitzen, da eine längere Zeit zum Transport der gelösten Substratbestandteile zur Verfügung steht.

Mit anderen Worten: Je länger der Kontakt zwischen Polymer und Substrat andauert, desto mehr Material kann in Lösung gehen und damit am Kraterwand in Form eines Walls angehäuft werden.

Die unterschiedlichen Profile (U- bzw. V-förmig) können ebenfalls durch die Platzierungsmethode erklärt werden. Da die „sessile drops“ mit einer Spritze auf dem Substrat aufgesetzt werden (s. Abbildung 13.1; Kapitel 13), entsteht im Tropfen durch das Auftreffen des Lösungsmittels auf das Substrat ein zusätzlicher, nach außen gerichteter Fluss. Zusätzlich gehen im Bereich der Spritze unmittelbar nach dem ersten Kontakt zwischen Toluol und Polystyrol bereits Substratmoleküle in Lösung. Bis die gesamte Flüssigkeitsmenge aufgebracht worden ist, haben damit jene Substratbereiche deutlich längeren Kontakt, die näher an der Tropfenmitte bzw. der Spritze liegen. Dadurch wird in diesen Bereichen mehr Substrat gelöst als am Rand und das charakteristische V-förmige Profil entsteht.

Diese Annahme wird auch durch die beiden anderen Platzierungsmethoden gestützt. Sowohl bei den aufgeschossenen als auch bei den aufkondensierten Tropfen erfolgt der Kontakt mit dem Substrat unmittelbar nach dem Auftreffen über die gesamte Kontaktfläche. Aus diesem Grund gibt es über dem Radius keine unterschiedlichen Kontaktzeiten zwischen Lösungsmittel und Polymer, so dass die U-förmigen Profile entstehen.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass unbedingt zwischen der Tropfenentstehung (auf dem Substrat) und dem darauf folgenden Verdunstungsprozess unterschieden werden muss.

Die soeben beschriebenen Ergebnisse lassen sich mit dem Stupperich'schen Simulator (vgl. Abschnitt 15.2.1) reproduzieren. Wie Abbildung 16.2 zeigt, ergeben sich für die unterschiedlichen Platzierungsmethoden ebenfalls die charakteristischen U-förmigen Profile für die aufgeschossenen und aufkondensierten Tropfen (Abbildung 16.2A, B) bzw. der V-förmige Krater für die aufgesetzten Tropfen (Abbildung 16.2C). Gezeigt werden das jeweils letzte Bild des erstellten Videos und die Simulationszeit zu diesem Zeitpunkt. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der y-Achsen.

Auch hier wird bei den einzelnen Platzierungsmethoden ersichtlich, dass z. B. der aufkondensierte Tropfen (Abbildung 16.2B) einen deutlich tieferen Krater produziert als der aufgeschossene Tropfen (Abbildung 16.2A, B), da die Verdunstungszeit bei gleichem Volumen deutlich größer ist. Darüber hinaus können auch die oben ermittelten Verhältnisse von Kratertiefe zu Durchmesser bzw. Wallhöhe zu Kratertiefe mit allen drei Methoden reproduziert werden. Dies wurde bereits in Abbildung 12.4B mit einem Verhältnis von $AR \approx 0.012$ für den aufgeschossenen Tropfen gezeigt.

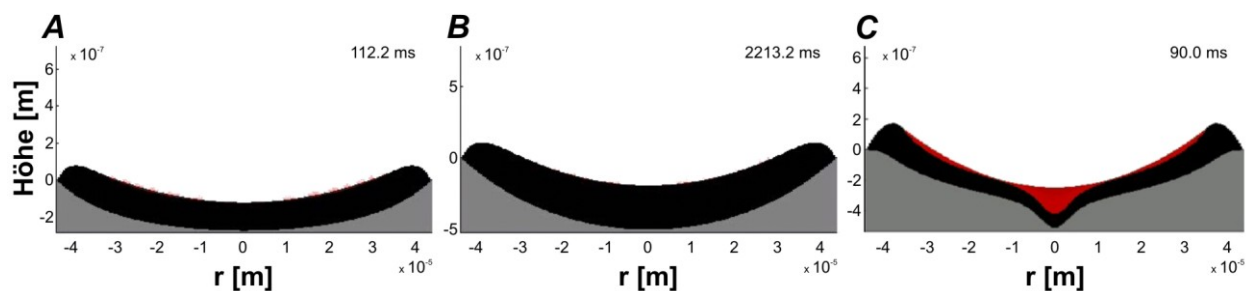


Abbildung 16.2 Screenshots aus dem Stupperich'schen Simulator für aufgeschossene (A), aufkondensierte (B) und aufgesetzte Tropfen (C). Der schwarze Streifen symbolisiert das abgelagerte Material, das am Tropfenrand den Kraterwall bildet. Gezeigt sind jeweils das letzte Bild des erstellten Videos und die jeweilige Simulationszeit. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der y-Achsen.

Diese Vielzahl der Übereinstimmungen zeigt erneut, dass der Stupperich'sche Modellansatz trotz der vereinfachenden Annahmen sehr gut in der Lage ist, die im Tropfen ablaufenden und als entscheidende Phänomene identifizierten physikalisch-chemischen Effekte entsprechend zu beschreiben und nachzubilden. Damit ist der Simulator auch ein geeignetes Werkzeug für Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

16.1.2 Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen

Wie in Abschnitt 15.2.2 beschrieben, wurden mit Hilfe des Stupperich'schen Simulators insgesamt fünf Systemparameter (D_e , D_d , D_{sd} , c_{max} und a) untersucht, die den Verdunstungsprozess maßgeblich beeinflussen. Dazu wurden für einen aufgesetzten Tropfen jeweils die genannten Parameter einzeln gemäß den Angaben in Tabelle 15.3 um einen Referenzwert variiert, während die übrigen Systemparameter konstant blieben. Die jeweiligen Referenzwerte der untersuchten Größen sind in den folgenden Abbildungen farblich hinterlegt (vgl. Tabelle 15.2). Wie sensitiv das Profil gegenüber dem untersuchten Parameter ist, zeigen die resultierenden Kraterprofile.

Abbildung 16.3 zeigt die Ergebnisse für die beiden Diffusionskonstanten D_d (Abbildung 16.3A) bzw. D_e (Abbildung 16.3B) und für die Stoffübergangskonstante zur Beschreibung der Substratauflösung (D_{sd} , Abbildung 16.3C), deren Einfluss auf das Kraterprofil allesamt vernachlässigbar sind.

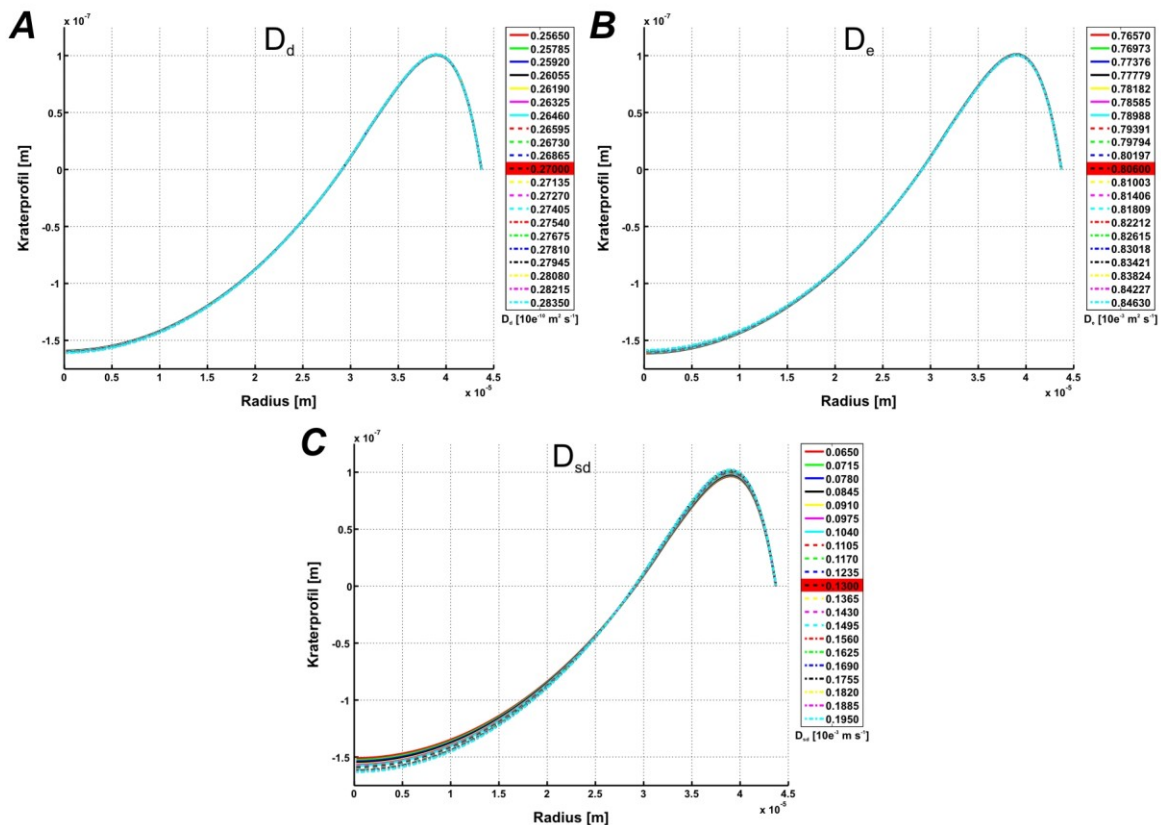


Abbildung 16.3 Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Form der resultierenden Kraterprofile für die Diffusionskonstante von Polystyrol in Toluol (D_d ; A), die Diffusionskonstante von Toluol in Luft (D_e ; B) und die Stoffübergangskonstante zur Beschreibung der Substratauflösung durch das Toluol (D_{sd} ; C). Der jeweilige Referenzwert der einzelnen Parameter ist farblich hinterlegt. Die Wertebereiche für die Parameter sind ebenfalls Tabelle 15.3 zu entnehmen.

Die gezeigten Ergebnisse sind vor allem für D_e und D_{sd} nachvollziehbar, da die der Literatur (vgl. [LI *et al.* 2006b; LIU *et al.* 2005; MIN *et al.* 2003; PHILLIES 1986; PICKUP und BLUM 1989]) entnommenen Werte die oberen Grenzen für unverdünnte Lösungen angeben. Da die oben beschriebenen Experimente in einer verdünnten Lösung durchge-

führt wurden, können die Diffusionskonstanten, besonders D_d , noch viel kleinere Werte annehmen, was den Einfluss noch weiter reduzieren würde. Zu berücksichtigen ist hier auch der bereits diskutierte Einfluss der Platzierungsmethode der Tropfen, weil angenommen werden kann, dass das Substrat bereits während der Tropfenbildung anfängt zu quellen bzw. in Lösung zu gehen, ohne dass ein unmittelbarer Kontakt zustande kommt. Diese Ergebnisse werden durch [Li *et al.* 2006b] untermauert.

Von den gezeigten Parametern hat am ehesten die Konstante zur Beschreibung der Substratauflösung (D_{sd}) einen Einfluss auf das Kraterprofil (Abbildung 16.3C). Das führt zu der Annahme, dass alle Prozesse, die die Konzentration des Polymers in der Lösung verändern, also Substratauflösung und das Ausfallen gelöster Substratmoleküle, einen großen Einfluss auf das Profil haben. Da D_{sd} die Menge des Polymers bestimmt, die in Lösung geht, ergibt sich folgerichtig daraus ein größerer Einfluss auf die Kraterform als bei den Diffusionskonstanten D_e und D_d .

Eine weitere Bestätigung für diese Annahme liefert die Sensitivitätsanalyse für die Sättigungskonzentration von Polystyrol in Toluol c_{max} (Abbildung 16.4), die die „Kapazität“ des Polymers in der Lösung bestimmt. Steigende Werte von c_{max} führen demnach bei gleichem Kontaktradius zu deutlich tieferen Kratern und einem höheren Kraterwall. Dieser Effekt kann bei D_{sd} jedoch nicht so deutlich beobachtet werden.

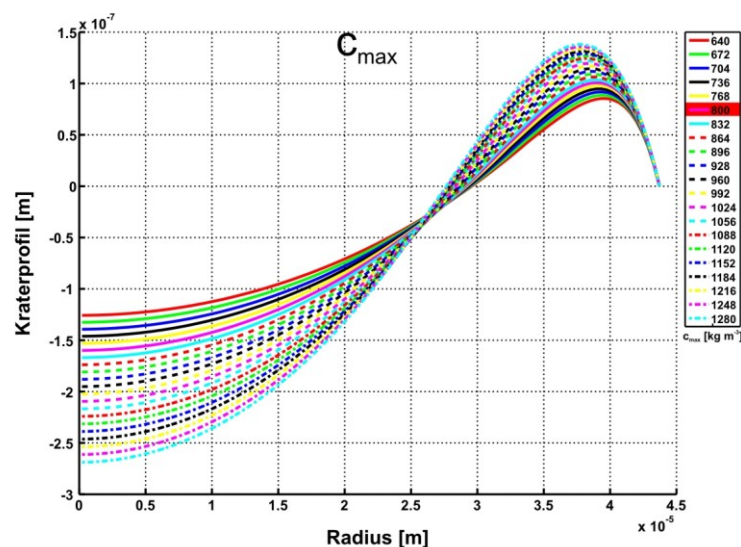


Abbildung 16.4 Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Form der resultierenden Kraterprofile für die maximale Löslichkeit von Polystyrol in Toluol. Der Referenzwert $c_{max} = 800 \text{ kg m}^{-3}$ ist farblich hinterlegt. Der untersuchte Wertebereich ist ebenfalls Tabelle 15.3 zu entnehmen.

Mit anderen Worten: Je größer die Substratauflösung ist bzw. je schneller sie abläuft, desto mehr gelöstes Material kann im Tropfen zum Kraterwall transportiert werden und desto höher wird der Kraterwall aufgeschüttet. Die Menge des gelösten Polymers in der Lösung kann auch durch die Zugabe von reinem Lösungsmittel in den Tropfen erfolgen, was einer Erhöhung von c_{max} entspricht. Auch dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein (Abbildung 16.1A).

Ein weiterer Test zur Validierung des Stupperich'schen Modells liefert die Sensitivitätsanalyse des Kontaktradius a . Unter der Annahme eines konstanten Kontaktwinkels wurde dieser in mehreren Schritten etwa verzehnfacht. Wie Abbildung 16.5 zeigt, kann man den Krater mit Hilfe der Tropfengröße nahezu linear skalieren. Da die Benetzbarkeit nur von den Grenzflächenspannungen (vgl. Teil 1, AFM-Cantilever) und damit von dem untersuchten spezifischen System abhängt, sind auch diese Ergebnisse folgerichtig. Da die Grenzflächenspannungen (vor allem der Laplace-Druck und die Normalenkomponente der Oberflächenspannung der Flüssigkeit; s. Teil 1, AFM-Cantilever) maßgeblich die wirkenden Kräfte an der 3-Phasengrenzlinie beeinflussen, sollte als weitere Kontrolle der Einfluss des anfänglichen Kontaktwinkels auf die Kratergeometrie untersucht werden (s. Teil 4, Kapitel 17.4.2).

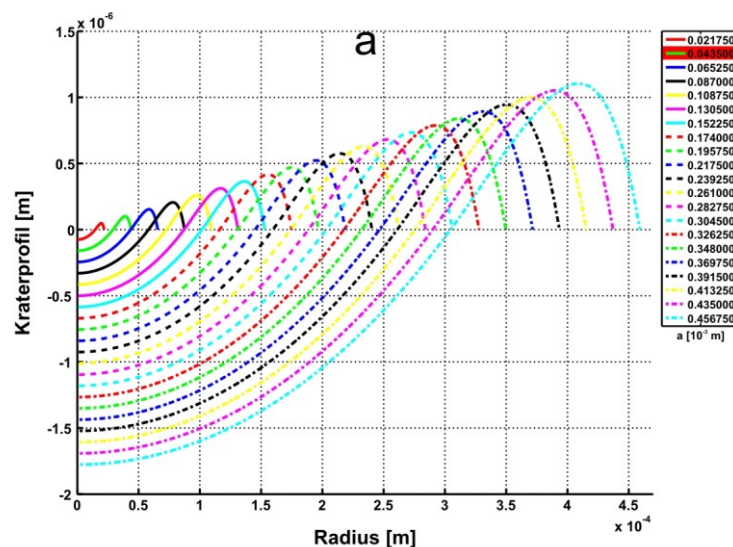


Abbildung 16.5 Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse in Form der resultierenden Kraterprofile für den Kontaktradius des Tropfens bei gleichem anfänglichem Kontaktwinkel. Der Referenzwert $a = 43.5 \mu\text{m}$ ist farblich hinterlegt. Der untersuchte Wertebereich ist ebenfalls Tabelle 15.3 zu entnehmen.

16.2 Ergebnisse mit dem neuen Modellierungsansatz

Ziel dieses Abschnittes ist es, die Implementierung des vorgestellten Modells mit den in Kapitel 14 und 15.1 beschriebenen Effekten qualitativ zu validieren. Dazu werden die ersten Ergebnisse mit dem neuen Modellierungsansatz anhand von Screenshots aus den erstellten Videos diskutiert.

Obwohl einerseits mit einem Kontaktradius von $a = 1 \text{ m}$ und einem Kontaktwinkel $\vartheta = 90^\circ$ ein Viertel des Einheitskreises als Tropfengeometrie gewählt wird (s. Kapitel 15.1) und andererseits die gewählten Systemparameter (vgl. Tabelle 15.1) teilweise von den realen Werten abweichen (vgl. Tabelle 15.2), ist dennoch eine qualitative Validierung möglich. Die getroffenen Annahmen beeinflussen nämlich überwiegend nur die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse, nicht aber deren Ablauf, der hier überprüft werden soll.

Die Annahmen zur Tropfengeometrie und vor allem der gewählte Parametersatz sind jedoch vorerst notwendig, um die numerische Stabilität des Simulators zu gewährleisten. Allerdings hat dies auch zur Folge, dass ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment (quantitative Validierung) nicht möglich ist. Diese ist ebenso wenig Gegenstand der Arbeit wie die Anpassung des Simulators an eine realistische Tropfengeometrie und die in Tabelle 15.2 genannten Parameter. Daher ist auch kein Vergleich zwischen den Ergebnissen mit dem Stupperich'schen Modell und dem neuen Modellierungsansatz möglich.

In den nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels werden insgesamt sechs verschiedene Modelle diskutiert, die in Tabelle 16.1 aufgeführt sind.

| Modell | Substratauflösung | Update Substratboden | Ausfallen | Ablagern | Virtueller Rückfluss |
|--------|-------------------|----------------------|-----------|----------|----------------------|
| 1 | | | | | |
| 2 | X | X | X | | |
| 3 | X | X | X | X | |
| 4 | X | | X | X | |
| 5 | X | | X | X | X |
| 6 | X | X | X | X | X |

Tabelle 16.1 Gegenüberstellung der berücksichtigten Effekte in der DEAL-Implementierung (vgl. Kapitel 14 und 15.1). In allen Modellen wird die Verdunstung des Lösungsmittels (e), Diffusion (d) und Konvektion (f) berücksichtigt, während das Pseudo-Pinning (pp) im Rahmen dieser Arbeit nicht implementiert wird.

In allen sechs Modellen werden der Verdunstungsprozess des Lösungsmittels (e), die Diffusion gelöster Substratmoleküle (d) und der konvektive Transportfluss (f) immer berücksichtigt. Zusätzlich können aufgrund des modularen Aufbaus für die Modelle 2 bis 6 die in Tabelle 16.1 gezeigten Effekte hinzugenommen werden. In keinem der diskutierten Modelle ist jedoch das Pseudo-Pinning berücksichtigt. Darüber hinaus wird auch nicht bis zum Erreichen der in Kapitel 15.1.6 definierten Abbruchbedingung simuliert, da die zurzeit implementierte re-meshing Strategie nicht in der Lage ist, infolge der Geometrieänderung entstandene „stark entartete“ Dreiecke (ein Winkel wird zu Null) zu „reparieren“. Daher terminiert die Simulation sobald eine Winkelgröße eines Dreiecks kleiner als 1° ist.

Bei der Implementierung wurde im Gegensatz zur Modellbildung zwischen der Substratauflösung und der Aktualisierung des unteren Randes Γ^- infolge der Substratauflösung und der Ablagerung ausgefallener Substratmoleküle unterschieden. Daher wird zwar der Lösungsprozess der Polymermoleküle durch das Toluol bzw. das Ablagern der ausgefallenen Substratmoleküle berechnet, es muss aber nicht unbedingt die daraus resultierende Geometrieänderung (grafisch) umgesetzt werden. Daher ist in diesen Modellen (4 und 5) kein „Eingraben“ des Lösungsmittels zu sehen und es entsteht der Eindruck, dass es sich um ein unlösliches Substrat handelt.

Während Modell 1, wie bereits in Kapitel 15.1 angesprochen, mit der reinen Tropfenverdunstung den einfachsten der möglichen Fälle untersucht, zeigt Modell 6 bis auf das Pseudo-Pinning alle im Modellansatz berücksichtigten Effekte. Bevor diese nun diskutiert bzw. teilweise miteinander verglichen werden, wird im folgenden Abschnitt auf einige grundsätzliche Punkte eingegangen, die alle Modelle betreffen.

16.2.1 Grundsätzliche Vorbemerkungen

Strömungsprofil

Das Strömungsprofil für das hier untersuchte Problem muss in der Lage sein, den aufgrund des Verdunstungsprozesses entstehenden konvektiven Transportfluss innerhalb des Tropfens sowohl auf einem unlöslichen als auch auf einem löslichen Substrat zu beschreiben (vgl. Kapitel 14.9; Abbildung 14.5).

Abbildung 16.6 stellt die Strömungsprofile von [HU und LARSON 2005] und dem neuen Modellierungsansatz zu Beginn (*A*, *C*) und zum Ende des Verdunstungsprozesses (*B*, *D*) für ein unlösliches Substrat gegenüber. Die Randbedingungen (Kontaktradius a , Kontaktwinkel ϑ , Simulationszeit t) in Abbildung 16.6C bzw. *D* stimmen nicht mit den in Abbildung 16.6A bzw. *B* gezeigten überein, so dass ein Vergleich nur qualitativ erfolgen kann.

Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass das Strömungsprofil der DEAL-Implementierung in beiden Stadien des Verdunstungsprozesses sehr gut mit dem Strömungsprofil von [HU und LARSON 2005] übereinstimmt. Es ergibt sich das erwartete, bereits aus Abbildung 14.4 herzuleitenden Vektorfeld, dass in der Mitte zunächst nahezu senkrecht nach unten strömt und dann nach außen abgelenkt wird.

Die höchste Geschwindigkeit im Tropfen lässt sich aus der Länge der Vektorpfeile in Abbildung 16.6C bzw. *D* ermitteln und liegt unmittelbar an der Oberfläche des Tropfens in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie vor. Dieses Ergebnis ist plausibel, da hier aufgrund der Singularität im Verdunstungsprofil die meiste Flüssigkeit verdunstet und entsprechend das meiste Material zur Erhaltung der Tropfengeometrie in Form einer Kugelklotte nachgeführt werden muss.

Die nach unten aus dem Gebiet herauszeigenden Vektorpfeile in Abbildung 16.6C an der 3-Phasengrenzlinie sind ein Resultat von konkurrierenden Randbedingungen: Zum einen wird an der Substratoberfläche Γ^- aufgrund der Haftbedingung am Rand (s. Gleichung (14.26)) die Geschwindigkeit Null vorgegeben. Zum anderen treffen im Bereich der 3-Phasengrenzlinie zwei Strömungen aufeinander, der konvektive Transportfluss im Tropfen und der virtuelle Rückfluss über den oberen Rand Γ^+ . Daher entsteht hier sowohl ein Grenzschichtenproblem, auf das in Abschnitt 16.2.2 noch näher eingegangen wird, und ein numerisches Problem, das oftmals bei diesen Randbedingungen aufgrund einer zu geringen Gitterdiskretisierung entsteht (vgl. z. B. [JOHNSON 1987]).

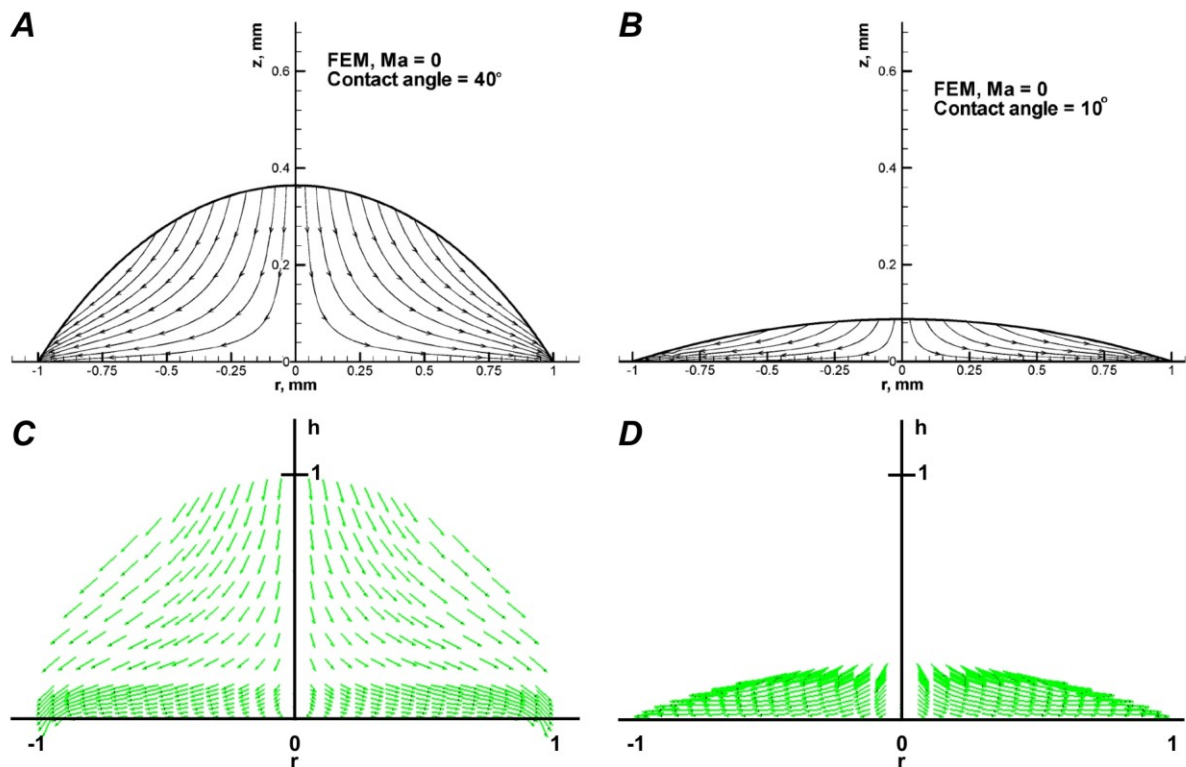


Abbildung 16.6 Gegenüberstellung der Strömungsprofile nach [HU und LARSON 2005] (A, B; s. Abbildung 14.5) und dem neuen Modellierungsansatz (C, D). Deutlich zu erkennen ist die sehr gute qualitative Übereinstimmung sowohl zu Beginn (A, C) als auch am Ende des Verdunstungsprozesses (B, D). Die nach unten aus dem Gebiet herauszeigenden Vektorpfeile in C) an der 3-Phasengrenzlinie sind ein Resultat der Singularität im Verdunstungsprofil (vgl. ebenfalls wieder Kapitel 14.9; Abbildung 14.5).

Für ein lösliches Substrat wird, trotz der Haftbedingung am unteren Rand Γ^- , ein ähnliches Strömungsprofil erwartet bzw. angenommen (s. Kapitel 14.9). Abbildung 16.7 zeigt das mit Modell 3 erzeugte Vektorfeld für ein lösliches Substrat zur gleichen Simulationszeit wie in Abbildung 16.6C bzw. D. Gut zu erkennen ist, dass sich das erwartete Strömungsprofil auch im Bereich des Kraterbodens ($z < z_{NL}$; vgl. Abbildung 14.2) ausbildet.

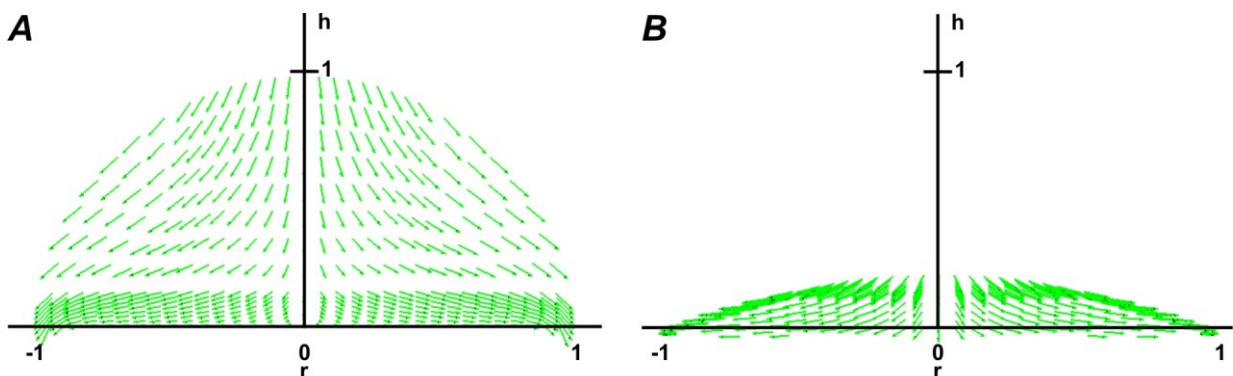


Abbildung 16.7 Strömungsprofil für ein lösliches Substrat nach Modell 3 (s. Tabelle 16.1). Gezeigt wird jeweils das Vektorfeld zu Beginn (A) und zum Ende des Verdunstungsprozesses (B). Auch hier zeigt sich das erwartete Verhalten, dass bereits in Abbildung 16.6 für ein unlösliches Substrat zu erkennen ist.

Die in Abbildung 16.6C bzw. D und Abbildung 16.7 gezeigten Vektorfelder des Strömungsprofils belegen, dass die getroffenen Annahmen zum konvektiven Transportfluss sowohl für ein unlösliches wie auch ein lösliches Substrat nicht nur plausibel, sondern auch korrekt sind, da sich das erwartete und teilweise der Fachliteratur zu entnehmende Strömungsprofil von [HU und LARSON 2005] einstellt. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung für die Simulation des hier betrachteten Systems aus Toluol und Polystyrol erfüllt. Darüber hinaus stellt dieses Ergebnis eine deutliche Verbesserung des Stuppereich'schen Ansatzes dar, da dort nur die vertikale Komponente des Strömungsfeldes berücksichtigt wurde (s. Kapitel 14.9).

Anfangskonzentration im Tropfen

Wie bereits gesagt wurde, werden zur Validierung der Implementierung zunächst Parameter verwendet (s. Tabelle 15.1), die eine numerisch stabile Simulation gewährleisten. Eine weitere notwendige Einschränkung in diesem Zusammenhang ist die Vorgabe einer Anfangskonzentration von Polystyrol im Toluol-Tropfen. Im Vergleich zum realen Experiment liegt diese zum Zeitpunkt $t = 0$ weder für die in der Simulation betrachteten aufkondensierten noch für die aufgeschossenen oder aufgesetzten Tropfen vor.

Es hat sich hier jedoch als sinnvoll erwiesen, das in Abbildung 16.8 gezeigte Konzentrationsprofil vorzugeben, da das System mit dem für die ersten Validierungsläufe gewählten Parametersatz numerisch sehr instabil ist. Dazu wird, bezogen auf die anfängliche maximale Höhe h_0 des Tropfens in der Mitte (vgl. Abbildung 14.2), ein linearer Abfall der Konzentration von 100 % an der Substratoberfläche Γ^- bis auf 0 % bei $z = 0.5 \cdot h_0$ definiert.

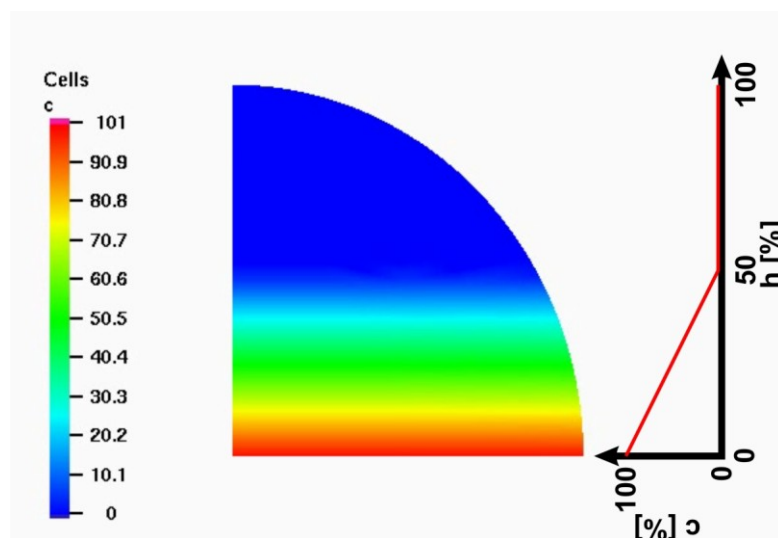


Abbildung 16.8 Anfangskonzentration im Tropfen. Bezogen auf die anfängliche, maximale Tropfenhöhe h_0 wird ein linearer Abfall der Konzentration am unteren Rand von 100 % auf 0 % bei $z = 0.5 \cdot h_0$ definiert. Zu beachten ist die nicht einheitliche Skalierung der r - und h -Achse des Tropfens.

Dies stellt eine weitere Vereinfachung des Modells dar, da die maximale Sättigungskonzentration nicht bei $c_{max} = 25 \text{ Vol-\%}$, sondern bei 100 Vol-% liegt (vgl. Tabelle 15.2;

Kapitel 14.10) und damit ein Ausfallen der gelösten Substratmoleküle infolge von Übersättigung der Lösung erst bei $c_{max} = 100 \text{ Vol-\%}$ beginnt. Auch diese Vereinfachung ist aufgrund der numerischen Probleme zunächst notwendig, um die qualitative Validierung der implementierten Effekte zu ermöglichen.

Die gewählte Anfangskonzentration an der Substratoberfläche ist zwar insofern gerechtfertigt, als dass unmittelbar nach dem Kontakt zwischen Toluol und Polystyrol von einer maximalen Konzentration am unteren Rand des Systems infolge der Substratauflösung ausgegangen werden kann (vgl. Kapitel 14.6). Allerdings ist nicht zu erwarten, dass diese Konzentration, wie hier angenommen, durch Diffusion innerhalb so kurzer Zeit linear bis zur halben Tropfenhöhe auf Null abfällt.

Weiterhin ist zu beachten, dass durch die unrealistische Tropfengeometrie zu Beginn der Simulation in Form eines Viertels des Einheitskreises das Verhältnis (vgl. Kapitel 15.1.1) von maximaler Tropfenhöhe h_0 zum Kontaktradius a mit 1 sehr hoch ist. Mit den Parametern der Stupperich'schen Simulation (vgl. Tabelle 15.2) ist dieses Verhältnis etwa 0.3 und damit deutlich kleiner. Das hat zur Folge, dass die Diffusionsvorgänge wahrscheinlich auch mit dem gewählten Diffusionskoeffizienten von $D_d = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zum realen Tropfen viel zu langsam ablaufen (vgl. Kapitel 14.8 und 16.2.2).

Abschließendes Fazit

Zusammenfassend ist daher nochmals festzustellen, dass sowohl der für die Validierung gewählte Parametersatz einschließlich der anfänglichen, unrealistischen Tropfengeometrie als auch die gewählte Anfangskonzentration einen quantitativen Vergleich der Simulationen mit den Experimenten unmöglich macht. Dies ist jedoch, wie einleitend erwähnt, auch nicht das Ziel der Arbeit, da hier lediglich eine qualitative Validierung der berücksichtigten Effekte des neuen Modellierungsansatzes erfolgen soll. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Auswirkungen der getroffenen Annahmen sind aber für die folgende Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen.

16.2.2 Vorstellung und Diskussion der einzelnen Modelle

Die Vorstellung und Diskussion der einzelnen, in Tabelle 16.1 aufgeführten Modelle erfolgt anhand von Screenshots aus den erstellten Videos. Dazu werden die Einzelbilder zu identischen Zeitpunkten gegenübergestellt, so dass zwei Modelle miteinander verglichen werden und bestimmte Effekte und Phänomene diskutiert werden können.

Modell 1 vs. Modell 2

Abbildung 16.9 zeigt die Gegenüberstellung des Verdunstungsprozesses einer reinen Flüssigkeit, folglich ohne eine PS-Konzentration im Tropfen (Modell 1), und des hier untersuchten Systems aus Polystyrol und Toluol (Verdunstung, Substratauflösung und Geometrie-Update; Modell 2).

Gut zu erkennen sind die gewählten Optionen der Modelle (vgl. Tabelle 16.1): Die Verdunstung einer reinen Flüssigkeit auf einem unlöslichen Substrat auf der einen Seite und die Verdunstung von Toluol, die zur Auflösung des Polystyrol-Substrates führt, auf der anderen Seite. Auch das typische flache, linsenförmige Profil des entstehenden Kraters für Modell 2 lässt sich zumindest erahnen.

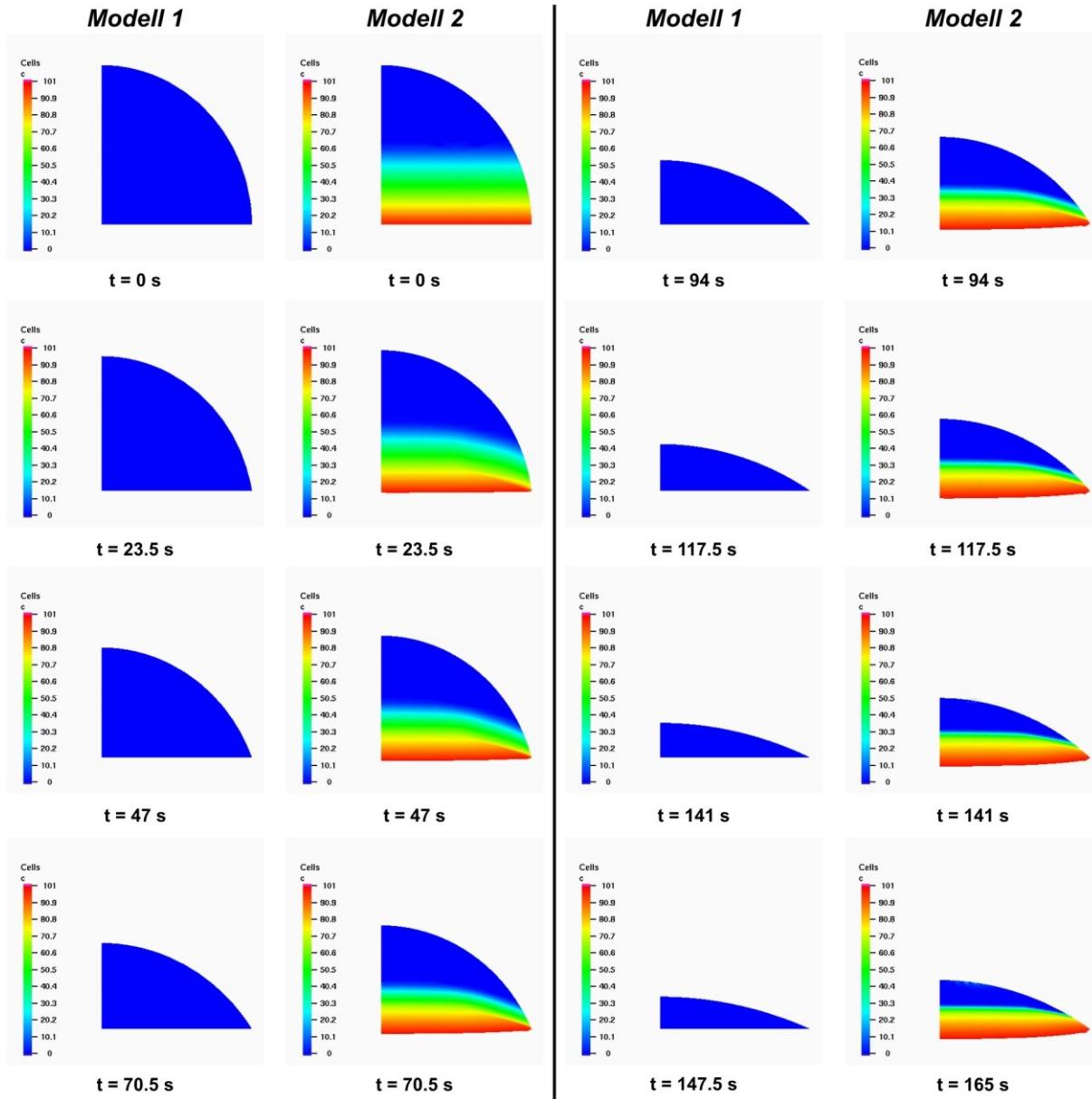


Abbildung 16.9 Vergleich von Modell 1 (reine Verdunstung) und Modell 2 (Verdunstung und Substratauflösung). Der Einfluss des Raoult'schen Faktors auf den Verdunstungsprozess in Modell 2 ist deutlich zu erkennen, da der Tropfen wesentlich langsamer verdunstet.

Auf den einzelnen Bildern wird der Einfluss des Raoult'schen Faktors auf die Länge des Verdunstungsprozesses sehr deutlich: Der Unterschied des Flüssigkeitsvolumens im Tropfen wird mit fortschreitender Dauer immer größer.

Diese Wirkung des Raoult'schen Faktors ist auch so zu erwarten, da die effektiv für die Verdunstung zur Verfügung stehende Oberfläche durch die Anhäufung von zuvor gelösten Polystyrol-Molekülen an der Tropfenoberfläche (Γ^+) verringert wird (vgl. Kapitel 14.5

und 14.10). Mit dem gewählten Parametersatz liegt vor allem nahe der 3-Phasengrenzlinie eine hohe PS-Konzentration vor, so dass gerade in diesem Bereich, in dem aufgrund des Verdunstungsprofils die meiste Flüssigkeit verdunstet (vgl. Abbildung 14.5), die lokale Verdunstungsmenge nach Gleichung (14.13) am stärksten verringert wird.

Die Bilder des zweiten Modells zeigen ebenfalls deutlich, dass es im Tropfen mit den gewählten Parametern kaum zu Diffusionsvorgängen kommt (s. Anmerkungen im vorangegangenen Abschnitt). Die vorgegebene Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ s (vgl. Abbildung 16.8) wird zwar vor allem in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie aufgrund von Diffusion und Konvektion immer mehr ausgeglichen, aber es kommt bis zum Simulationseende nicht wie erwartet zu einer einheitlichen (hohen) Konzentration im gesamten Tropfen. Vielmehr bleibt ein deutlich „geschichtetes“ Konzentrationsprofil erhalten, bei dem der Bereich der maximalen Konzentration vom Substratboden aus immer größer wird.

Die Ursachen hierfür liegen zum einen in der zu kurzen Simulationszeit (der Tropfen verdunstet nicht komplett) und zum anderen in der Kombination aus gewählter, unrealistischer Tropfengeometrie und dem verwendeten Parametersatz. Daher ist davon auszugehen, dass das Modell bei realistischer Tropfengeometrie und physikalisch sinnvollen Parametern den Verdunstungsprozess noch besser widerspiegelt, zumal die berücksichtigten Effekte qualitativ wiedergegeben werden.

Modell 2 vs. Modell 3°

Im Gegensatz zu Modell 2 berücksichtigt Modell 3 nicht nur die Substratauflösung, sondern auch das Ablagern der zuvor ausgefallenen Substratmoleküle (vgl. Kapitel 14.11). Wie zu erwarten ist, ergibt sich daher für Modell 3 zu identischen Simulationszeiten eine geringere Kratertiefe, wie Abbildung 16.10 zeigt.

Aufgrund der gewählten Anfangskonzentration liegt gerade zu Beginn der Simulation im ε -Streifen die maximale PS-Konzentration vor, so dass die Substratauflösung nicht stattfinden kann (s. Gleichung (14.4)). Damit kommt es direkt zum Ablagern und der Tropfen kann sich nicht eingraben. Erst mit zunehmender Simulationsdauer gleicht sich die Konzentration innerhalb des Tropfens immer mehr aus, so dass es vor allem in der Tropfenmitte zu einer sichtbaren Vertiefung im Substrat kommt, da hier mehr Material aufgelöst als abgelagert wird (vgl. Abbildung 15.3B).

Obwohl auch in Modell 3 die im vorangegangenen Abschnitt angesprochene Problematik des langsamen Konzentrationsausgleichs innerhalb des Tropfens bestehen bleibt, wird das Systemverhalten qualitativ richtig abgebildet. Daher ist davon auszugehen, dass auch die Beschreibung des Ablagerns im neuen Modellierungsansatz korrekt ist.

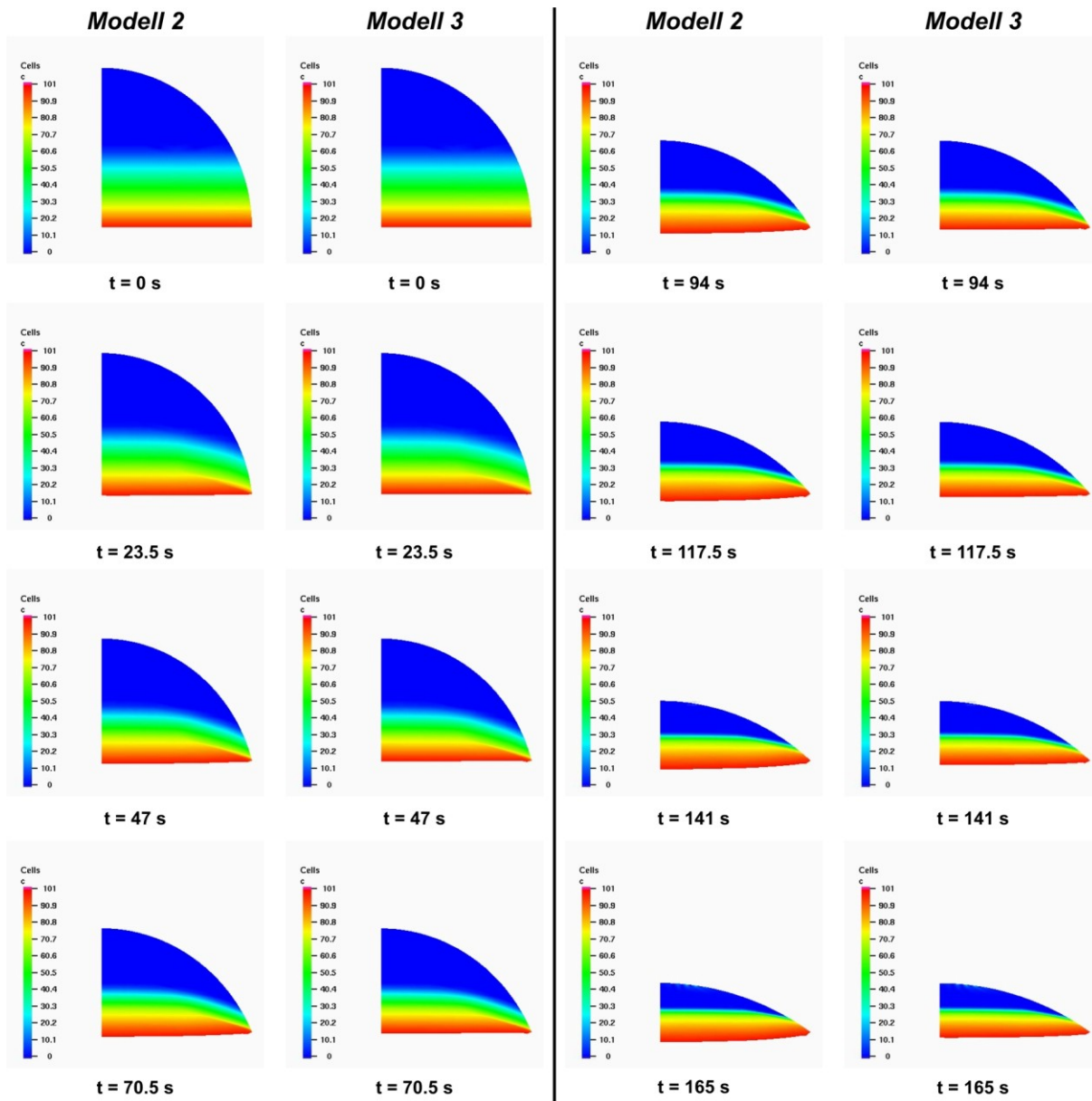


Abbildung 16.10 Vergleich von Modell 2 (Verdunstung und Substratauflösung) und Modell 3 (Verdunstung, Substratauflösung und Ablagern). Gut zu erkennen ist, dass der Krater bei gleicher Simulationszeit in Modell 3 aufgrund des berücksichtigten Ablagerns der ausgefallenen Substratmoleküle nicht so tief ist wie in Modell 2.

Modell 4 vs. Modell 5

Um das Modell schließlich mit allen berücksichtigten physikalisch-chemischen Effekten zu zeigen, muss als Letztes der virtuelle Rückfluss der pro Zeitschritt im verdunstenden Volumen V_e gelösten Polymer-Moleküle berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 14.5 und 14.10). Abbildung 16.9 und Abbildung 16.10 zeigen aber, dass es am unteren Rand Γ^- an der 3-Phasengrenzlinie zu numerischen Problemen kommt. Diese äußern sich in einem un stetigen Verlauf der Substratoberfläche in Form einer nach unten zeigenden „Nase“ (Abbildung 16.11).

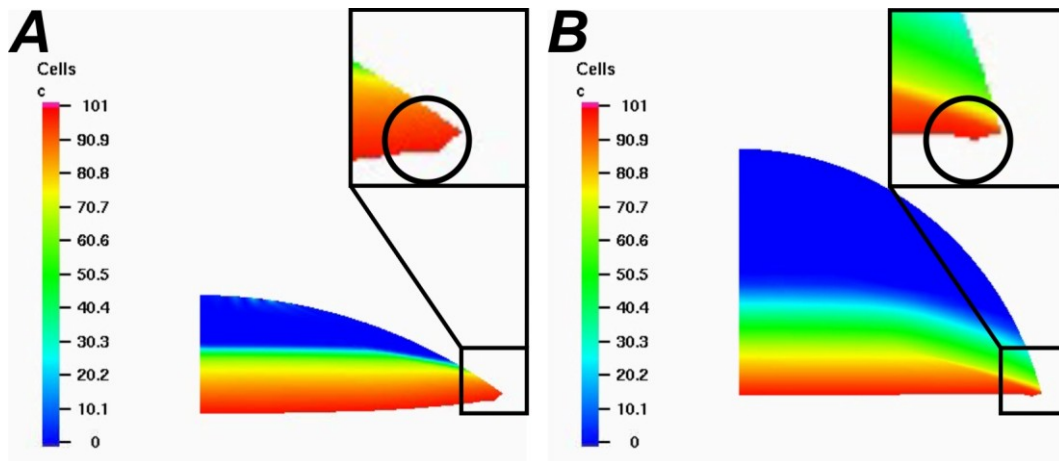


Abbildung 16.11 Numerische Probleme führen am unteren Rand zu einem unstetigen Verlauf der Substratoberfläche, die sich in Form einer nach unten zeigenden „Nase“ äußern. A) Modell 2 für $t = 165$ s. B) Modell 3 für $t = 47$ s (s. jeweils Abbildung 16.10).

Dieser ungewollte Effekt tritt jeweils an der zweiten Zelle am unteren Rand links von der 3-Phasengrenzlinie auf und ist auf die angesprochenen konkurrierenden Randbedingungen zurückzuführen (s. Kapitel 16.2.1). Besonders deutlich wird dies, wenn der virtuelle Rückfluss über den oberen Rand berücksichtigt wird (s. Abbildung 16.13). Aus diesem Grund wird für die Modelle 4 und 5 das Geometrie-Update am unteren Rand nicht „eingeschaltet“ (vgl. Tabelle 16.1). Die Effekte am unteren Rand Γ^- (Substratauflösung und Ablagern) werden zwar berücksichtigt und entsprechend berechnet, aber die Änderungen werden nicht in Form eines Geometrie-Updates angezeigt. Daher kann fälschlicherweise der Eindruck entstehen, dass die Simulationen wie bei Modell 1 für ein unlösliches Substrat erfolgen.

Modell 3 (vgl. Abbildung 16.10) und Modell 4 (Abbildung 16.12) unterscheiden sich daher nur in diesem Punkt und zeigen entsprechend auch keine neuen Erkenntnisse über das Systemverhalten. Diese gewinnt man jedoch durch die Berücksichtigung des virtuellen Rückflusses über den oberen Rand Γ^+ (Modell 5 in Abbildung 16.12).

Zwar kommt es auch in Modell 5 zu numerischen Problemen an der angesprochenen Randzelle, die in der unmittelbaren Umgebung zu einer Oszillation der Konzentrationsverteilung in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie führen. Allerdings zeigt sich auch ein weiterer Effekt ab einer Simulationszeit von $t = 58$ s: Am oberen Rand Γ^+ bildet sich, beginnend von der TPL und der Tropfenmitte, eine Schicht mit erhöhter Konzentration, die nach und nach über den gesamten oberen Rand Γ^+ zusammenwächst (s. $t = 87$ s). Mit fortschreitender Simulationsdauer ($t = 100$ s) breitet sich dieser Bereich mit maximaler Konzentration immer weiter in Richtung Tropfenmitte aus, wobei es an der Grenzfläche zum Tropfeninneren wiederum zu numerischen Problemen kommt (Oszillation und hellblauer Streifen mit sehr geringer Konzentration). Ursache hierfür ist das Aufeinandertreffen der beiden Strömungen (konvektiver Fluss nach außen und virtueller Rückfluss nach innen; vgl. Kapitel 16.1.1, Abbildung 14.5, Abbildung 14.11 und Abbildung

16.6 sowie Kapitel 14.5), die zu den angesprochenen numerischen Problemen durch konkurrierende Randbedingungen führen.

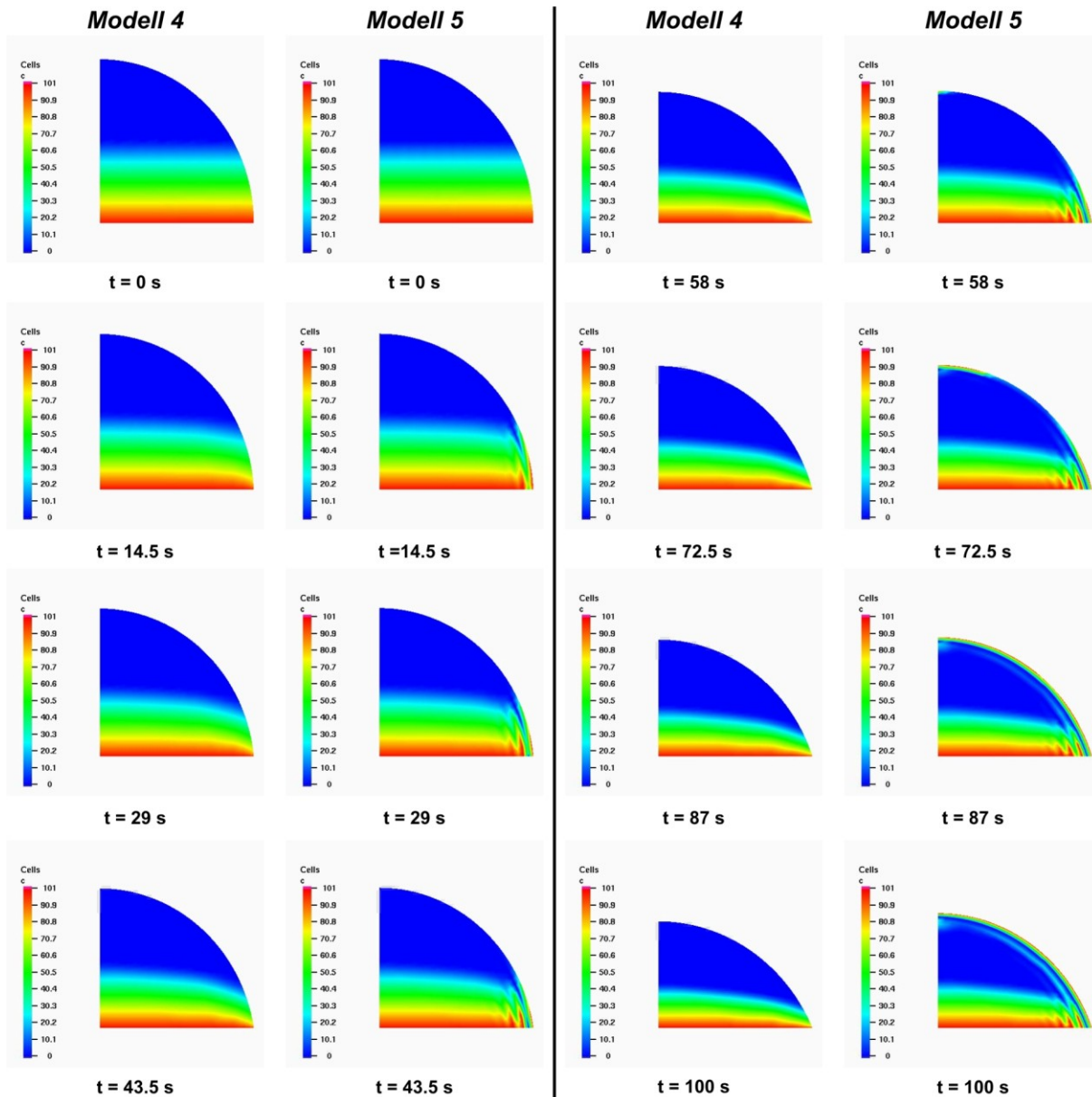


Abbildung 16.12 Vergleich von Modell 4 und Modell 5 (s. Tabelle 16.1). Auch wenn die Geometrieänderung am unteren Rand Γ^- nicht berücksichtigt wird, werden die Änderungen infolge der Substratauflösung und des Ablagerns der ausgefallenen Substratmoleküle berechnet. Im Modell 5 zeigt sich gut sichtbar ein weiterer Effekt, der durch den virtuellen Rückfluss über den oberen Rand Γ^+ zustande kommt: Es bildet sich, beginnend an der 3-Phasengrenzlinie und der Tropfenmitte an der Tropfenoberfläche, eine Schicht mit hoher PS-Konzentration.

Die Entstehung dieser Schicht mit hoher bzw. maximaler Konzentration im Bereich der 3-Phasengrenzlinie ist plausibel, da dort die hohe Verdunstungsrate zu einer Konzentrationserhöhung führt (vgl. Abbildung 14.4). Diese Konzentrationsüberhöhung kann auch durch das Ablagern nicht abgebaut werden, da hier durch die Substratauflösung und infolge des Verdunstungsprofils nahezu immer die maximale Konzentration vorliegt

und zusätzlich für jeden Zeitschritt dem System neues Material über den virtuellen Rückfluss der im verdunstenden Volumen gelösten Substratmoleküle zugeführt wird.

Die Entstehung der zweiten Front mit erhöhter bzw. maximaler Konzentration von der Tropfenmitte aus wird aus Abbildung 14.10 deutlich: Obwohl aufgrund des Verdunstungsprofils in der Tropfenmitte die geringste Flüssigkeit verdunstet, ist doch in diesem Bereich die „Bewegung“ des oberen Randes am größten, da der Tropfen immer bestrebt ist, die Form einer Kugelkalotte einzunehmen. Aus dieser großen Bewegung der Tropfenoberfläche ergibt sich gemäß Gleichung (14.15) eine hohe Konzentrationsmenge, die über den virtuellen Rückfluss dem System zugeführt wird. Diese führt dann entsprechend zum Überschreiten der maximalen PS-Konzentration und zur Entstehung der gezeigten zweiten Konzentrationsfront in der Tropfenmitte bei $r = 0$.

Dass sich an der Tropfenoberfläche eine solche Schicht ausbildet, ist aus oben erläuterten Gründen plausibel und auch in der Fachliteratur unter dem Stichwort „Krustenbildung (englisch „crust formation“) publiziert. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von [DE GENNES 2002], [KAJIYA *et al.* 2006] und [HEAD 2006] genannt. Der neue Modellierungsansatz ist damit in der Lage, nicht nur den Verdunstungsprozess über die sieben vorgestellten Effekte (vgl. Kapitel 14) zu beschreiben, sondern auch noch die Krustenbildung am Tropfenrand über den virtuellen Rückfluss abzubilden.

Die maximale Konzentration unmittelbar am oberen Rand Γ^+ hat natürlich auch zur Folge, dass dort die verdunstende Toluol-Menge aufgrund des Raoult'schen Faktors (vgl. Abschnitt Modell 1 vs. Modell 2; s. Gleichung (14.13)) reduziert wird, so dass bei gleicher Simulationszeit ein größeres Flüssigkeitsvolumen vorliegt. Auch dieser Unterschied ist in Abbildung 16.12 deutlich für die Zeitpunkte $t = 87$ s und $t = 100$ s zu sehen.

Modell 6

Alle bisher bei der Implementierung berücksichtigten Effekte sind in den Screenshots von Modell 6 zu sehen. Dabei fallen vor allem die im letzten Abschnitt angesprochenen numerischen Probleme am unteren Rand auf (Abbildung 16.13). Mit dem gewählten Parametersatz gräbt sich der Tropfen in der Nähe der 3-Phasengrenzlinie deutlich mehr ein als im gesamten übrigen Bereich am unteren Rand Γ^- . Dieses Verhalten ist vollkommen unphysikalisch und auf die beschriebenen numerischen Probleme aufgrund konkurrierender Randbedingungen zurückzuführen. Da es sich um ein typisches Problem bei FE-Simulationen handelt (s. [JOHNSON 1987]), ist davon auszugehen, dass dieses Problem behoben werden kann.

Abgesehen von dieser Problematik zeigt das System jedoch das erwartete Verhalten, dass bereits in den vorangegangenen Abschnitten ausführlich diskutiert wurde. Damit ist abschließend zu sagen, dass die Implementierung des neuen Modellierungsansatzes zumindest qualitativ validiert werden konnte.

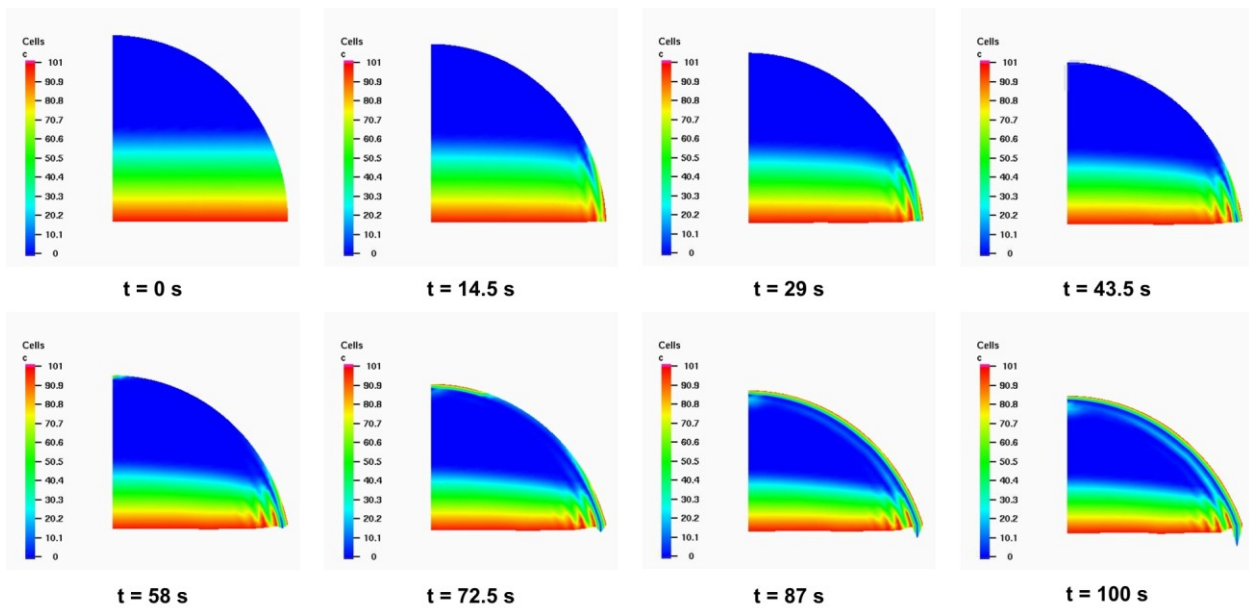


Abbildung 16.13 Modell 6 mit allen bisher berücksichtigten Effekten (es fehlt das Pseudo-Pinning; vgl. Tabelle 16.1 und Kapitel 14.7). Neben der Krustenbildung am oberen Rand (s. letzter Abschnitt) tritt auch besonders die ungewollte Entstehung einer „Nase“ am unteren Rand in Erscheinung, die ebenfalls bereits im vorangegangenen Abschnitt angesprochen wurde.

Teil 4 Übergreifende Aspekte

17. Synthese aus den bisherigen Ergebnissen

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde bereits deutlich, dass die in den ersten drei Teilen vorgestellten Ergebnisse letzten Endes dazu dienen sollen, das komplexe Zusammenspiel physikalisch-chemischer Effekte während des Verdunstungsprozesses von Mikrotropfen besser zu verstehen (vgl. Abbildung 1.1). In diesem Kapitel werden daher weitere Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, die erst im Rahmen der Arbeit durch die zuvor gewonnenen Erkenntnisse erzielt werden konnten. Dabei handelt es sich um die folgenden Punkte

1. Pseudo-Pinning
2. Skalierung der Kratergeometrie
3. Massenerhaltung und Substratquellung
4. Elastische Substratverformung

Das Hauptaugenmerk liegt auf der groben Abschätzung des Anteils der tropfeninduzierten elastischen Substratverformung, die das Ziel hat, den Einfluss der Substratquellung auf das Kraterprofil grob qualitativ abzuschätzen. Die übrigen Punkte werden in den folgenden Abschnitten nur kurz angerissen. Eine abschließende Diskussion erfolgt in Kapitel 19.

17.1 *Pseudo-Pinning*

Bei der Vorstellung des neuen Modellierungsansatzes wurde im Hinblick auf die Geometrie des Kraterwalls das „Pseudo-Pinning“ vorgestellt (Kapitel 14.7). Beim Pseudo-Pinning wird davon ausgegangen, dass die 3-Phasengrenzlinie des Tropfens immer am höchsten Punkt des Kraterwalls gepinnt bleibt und daher im Verlauf des Verdunstungsprozesses auf der entstehenden äußeren Kraterflanke nach oben und innen „wandert“ (vgl. Abbildung 14.8). Blicke die 3-Phasengrenzlinie mit dem ursprünglichen Kontaktradius a gepinnt, käme es zwangsläufig durch das Anwachsen des Kraterwalls zum Abschnüren des Tropfens. Dieses Abschnüren würde letzten Endes zu einer unebenen Struktur des Substrates im Bereich des Tropfenrandes führen, nicht aber zu dem mehr oder weniger „glatten“ Kraterwall, der experimentell beobachtet wird (vgl. Abbildung 7.1, Abbildung 12.4 oder Abbildung 16.1).

Die Überlegungen zum Pseudo-Pinning ziehen die Frage nach sich, wie man den Verdunstungsprozess und vor allem die Vorgänge an der 3-Phasengrenzlinie im Experiment noch genauer untersuchen kann. Bisher besteht das Problem, dass man auf den Videoaufnahmen nicht genau unterscheiden kann, ob es sich um den Tropfen oder den bereits angehäuften Kraterwall handelt, da sich die Tropfen teilweise auf dem Substrat spiegeln bzw. einen Schatten auf dieses werfen (Abbildung 17.1; vgl. auch Abschnitt 17.3). Wie Abbildung 17.1B zeigt, kann man in diesen Bereichen nicht genau zwischen

Kraterwall und Substrat unterscheiden, so dass eine exakte Bestimmung des Kontaktwinkels und des Kontaktradius deutlich erschwert wird.

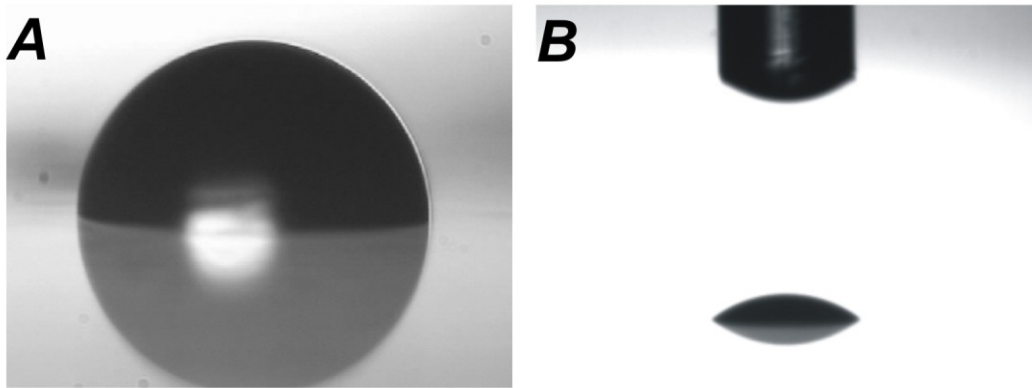


Abbildung 17.1 Momentaufnahmen eines verdunstenden Tropfens aus den experimentellen Videos, die die Schwierigkeiten bei der exakten Bestimmung der 3-Phasengrenzlinie und damit des Kontaktwinkels ϑ und Kontaktradius a erschweren. A) Reflektion der Lichtquelle (vgl. experimentellen Aufbau in Abbildung 8.1 und Abbildung 13.1) an der 3-Phasengrenzlinie. B) Schatten des Tropfens auf dem Substrat durch die Positionierung einer Lichtquelle hinter dem Tropfen.

Setzt man diese Überlegungen zum Pseudo-Pinning fort und zieht beispielsweise die in Teil 2 der Arbeit untersuchten Krater heran (s. Abbildung 11.1), folgt daraus, dass die 3-Phasengrenzlinie bei diesen Kratern im Mittel um ca. $30\ \mu\text{m}$ nach innen und um etwa $3\ \mu\text{m}$ bis $4\ \mu\text{m}$ nach oben „wandert“. Abbildung 17.2 zeigt dies exemplarisch für jeweils vier beliebig ausgewählte Profile der in Abbildung 11.1 gezeigten synthetischen Krater.

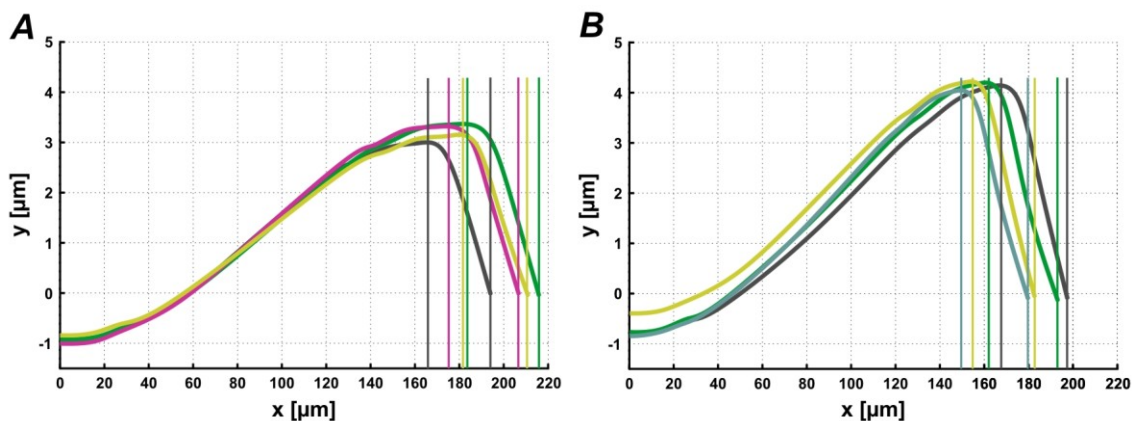


Abbildung 17.2 Unterschiedliche Positionen der 3-Phasengrenzlinie entlang des Kraterwalls zu Beginn (jeweils rechte Markierungen) und zum Ende (jeweils linke Markierungen) des Verdunstungsprozesses. Gezeigt sind je vier beliebig ausgewählte Profile der synthetischen Krater beider Experimentreihen aus Abbildung 11.1. Aufgrund der unterschiedlichen Kraterhöhen wäre die TPL hier zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $4\ \mu\text{m}$ nach oben und bei allen gezeigten Profilen um ca. $30\ \mu\text{m}$ nach innen gewandert.

Es ist davon auszugehen, dass die „Wanderung“ der TPL nach oben nur sehr schwer mit Hilfe des üblicherweise verwendeten Videomikroskops aufgelöst werden kann. Bei einer angenommenen Verdunstungszeit des Tropfens von 2 Sekunden und einer üblichen Bildfrequenz von 25 Bildern pro Sekunde müsste zwischen zwei aufeinanderfolgenden

Bildern die Bewegung der 3-Phasengrenzlinie in vertikaler Richtung um ca. $0.08 \mu\text{m}$ aufgelöst werden, setzt man einen linearen Zeitverlauf der Bewegung voraus. In radialer Richtung müssten dagegen „nur“ $0.6 \mu\text{m}$ zwischen zwei Bildern bei einer Auflösung von $640 \text{ mal } 480$ Pixeln messbar sein, so dass das Problem eher in der zu geringen Bildauflösung zu suchen ist.

Durch eine gleichzeitige Erhöhung der Bildauflösung und der Bildfrequenz könnte einerseits die Substratgeometrie (eine optimale Ausleuchtung vorausgesetzt) durch die höhere Bildauflösung besser von dem Tropfen unterschieden werden. Andererseits würde die Erhöhung der Bildfrequenz dazu führen, dass die Wanderung noch detaillierter nachverfolgt werden kann. Beides kann mit Hilfe moderner Hochgeschwindigkeitskameras erzielt werden, da hier Teilbereiche einer Szene mit bis zu 140.000 Bildern pro Sekunde (z. B. REDLAKE MotionPro X-4; [IS – IMAGING SOLUTIONS GMBH 2007]) oder einer Auflösung von $2352 \text{ mal } 1728$ Pixeln (z. B. REDLAKE MotionPro X-5; [IS – IMAGING SOLUTIONS GMBH 2007]) aufgenommen werden können. Letzteres würde, ohne ein vergrößerndes Objektiv, die Auflösung von ca. $4.6 \mu\text{m}$ pro Pixel bei einer Auflösung von $640 \text{ mal } 480$ Pixeln auf immerhin $1.2 \mu\text{m}$ pro Pixel erhöhen.

Im Vergleich zu den im zweiten Teil der Arbeit untersuchten Tropfen mit einem anfänglichen mittleren Durchmesser von $312 \mu\text{m}$ wäre dieser „Gewinn“ schon beträchtlich, da der gesamte Tropfen in der Horizontalen mit 305 Pixeln statt mit 83 Pixeln aufgelöst wird (Vertikal: 58 Pixel statt 16 Pixel). Trotzdem würde die oben geforderte Auflösung von etwa $0.6 \mu\text{m}$ in horizontaler Richtung immer noch nicht erreicht, schon gar nicht die Auflösung von ca. $0.08 \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung. Wenn allerdings mit der oben genannten Auflösung von $2352 \text{ mal } 1728$ Pixeln und einem entsprechend vergrößerndem Objektiv der Tropfen so nah herangezoomt werden kann, dass er in beiden Richtungen drei Viertel des Bildes ausfüllt (ähnlich wie der Ausschnitt in Abbildung 17.1A zeigt), würde die Auflösung in der Horizontalen etwa bei $0.22 \mu\text{m}$ pro Pixel liegen und in der Vertikalen bei ca. $0.05 \mu\text{m}$ pro Pixel. Das Problem dürfte hier aber vor allem darin bestehen, den Tropfen ausreichend scharf zu fokussieren.

Zudem hängt die tatsächlich erzielbare Auflösung stark von der Ausleuchtung der aufzunehmenden Szene ab. Daher ist zu erwarten, dass die von den dazu benötigten Strahlern abgegebene Wärme den Verdunstungsprozess stark beeinflusst und damit möglicherweise verfälscht. Aus diesem Grund kann hier keine abschließende Empfehlung für einen veränderten Versuchsaufbau gegeben werden. Dennoch zeigen die vorgestellten Ergebnisse, wie ein experimenteller Aufbau zur noch genaueren Beobachtung des Verdunstungsprozesses und vor allem der Vorgänge an der 3-Phasengrenzlinie aussehen könnte.

17.2 Skalierung der Kratergeometrie

Bei der Auswertung der Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen in Kapitel 16.1.2 wurde deutlich, dass die Kratergeometrie nahezu linear mit der Tropfengröße skaliert (s. Abbildung 16.5). Eine experimentelle Validierung dieser Feststellung im Rahmen der Arbeit ist nicht möglich, da die in Teil 2 der Arbeit untersuchten Krater allesamt mit Tropfen gleicher Größenordnungen erzeugt wurden.

Aus diesem Grund lassen sich derzeit auch noch keine weiteren Gesetzmäßigkeiten aus den im zweiten Teil der Arbeit definierten globalen geometrischen Parametern (Tabelle 9.1; Abbildung 9.3) ableiten. Abbildung 17.3 belegt dies exemplarisch für das Volumen des Kraterbodens V_{KB} bzw. die Steigung im äußeren Wendepunkt des Kraterwalls $S_{\dot{A}WP}$. Im Gegensatz zu der für die Sensitivitätsanalyse gewählten Schrittweite des Kontaktradius von $43.5 \mu\text{m}$ unterscheiden sich bei den untersuchten Kratern die Mittelwerte der beiden Hauptachsen lediglich um maximal $20 \mu\text{m}$, so dass keine eindeutige Gesetzmäßigkeit erkennbar ist. Dies gilt auch für die weiteren globalen geometrischen Parameter, die hier nicht mehr gezeigt werden.

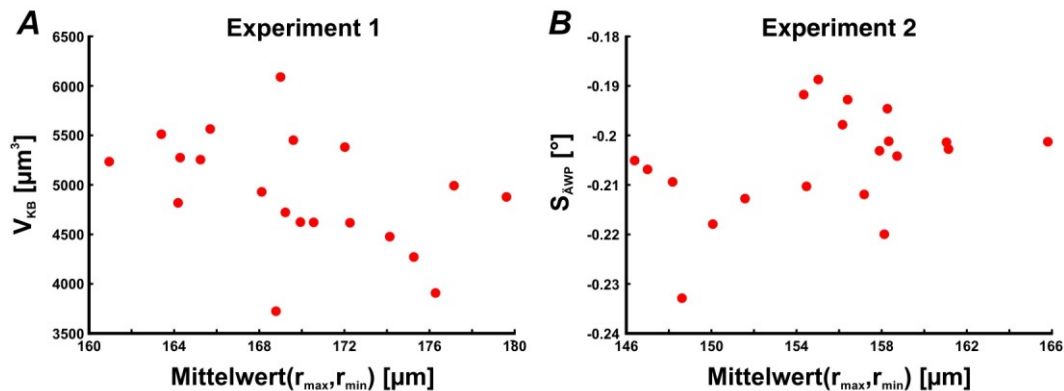


Abbildung 17.3 A) Volumen des Kraterbodens V_{KB} und (B) der Steigung im äußeren Wendepunkt des Kraterwalls $S_{\dot{A}WP}$ aufgetragen über den Mittelwert der Ellipsenhauptachsen (vgl. Tabelle 11.1). Aufgrund des geringen Unterschiedes im Radius der Krater und damit der ursprünglichen Tropfengröße können keine weiteren Gesetzmäßigkeiten oder Skalierungsregeln aus den ermittelten globalen geometrischen Parametern abgeleitet werden.

Daraus ergibt sich der Vorschlag, analog zu den durchgeführten Sensitivitätsanalysen die Tropfen- und damit letzten Endes auch die Kratergröße zu variieren und das Simulationsexperiment so zu wiederholen. Mit Hilfe des im zweiten Teil der Arbeit vorgestellten Werkzeugs zur Profilanalyse können anschließend sehr effizient die globalen geometrischen Parameter bestimmt werden, die dann als Basis für eine weitere Untersuchung dienen können. Möglichweise lassen sich auf diesem Weg noch weitere Skalierungsregeln oder Gesetzmäßigkeiten der Krater finden und damit den Weg zur Herstellung von „maßgeschneiderten“ Mikrokratern ebnen.

17.3 Massenerhaltung und Substratquellung

Schon beim Stupperich'schen Simulator kam es immer wieder zu numerischen Problemen, da die Massenerhaltung nicht gewährleistet werden konnte. Die Erklärung für dieses Phänomen liefert ein Blick auf die experimentellen Ergebnisse, die im zweiten Teil der Arbeit vorgestellt wurden (Tabelle 11.1; Abbildung 11.1). Bei den hier untersuchten Kratern ist das Volumen des Kraterbodens V_{KB} immer um ein Vielfaches kleiner als das Volumen des Kraterwalls V_{KW} . In Abhängigkeit der Kratergeometrie ergibt sich laut Tabelle 11.1 ein Verhältnis von $V_{KB} : V_{KW} = 0.017$ für das erste Experiment bzw. für das zweite Experiment sogar ein Verhältnis von $V_{KB} : V_{KW} = 0.008$.

Die Ursache hierfür kann ggf. die Substratquellung sein, bei der auch nach dem Ende des Verdunstungsprozesses Toluolbestandteile in der Polymermatrix gelöst bleiben. Generell kann es auch ohne direkten Kontakt zwischen Lösungsmittel und Polymer zu einer Quellung des Substrates kommen, wie die bereits vorgestellten Ergebnisse zu den aufkondensierten Tropfen (s. Kapitel 13.2; aber auch [PERICET-CAMARA *et al.* 2007a]) oder die Untersuchungen von [LI *et al.* 2006b] zeigen. Daraus folgt, dass bereits aus einer Toluol-haltigen Atmosphäre Lösungsmittelmoleküle in das Polymer diffundieren und dieses unter Umständen zur Quellung bringen.

Für die hier betrachteten Experimente ergibt sich daraus, dass generell von gequollenen Substraten ausgegangen werden sollte, da es auch in der unmittelbaren Umgebung der aufgesetzten oder aufgeschossenen Toluoltropfen zur Substratquellung kommen wird. Wie tief die Toluolmoleküle in das Substrat eindringen können und ob es sich dabei um ein kontinuierliches „Band“ mit konstanter Dicke handelt, ist schwer zu sagen. Erste Ergebnisse von [ADAM *et al.* 2005] und [ZHANG *et al.* 2006a] lassen diese Vermutung jedoch zu. Im Bereich der Kontaktfläche zwischen Lösungsmittel und Polymer kann jedoch noch mehr Toluol in die Polymermatrix diffundieren, so dass hier die beschriebenen Effekte wie die Substratauflösung zu beobachten sind und letzten Endes der Kraterwall entsteht.

Wie schon bei der exakten Bestimmung des Kontaktradius' und des Kontaktwinkels an der 3-Phasengrenzlinie (vgl. Abschnitt 17.1) kann man momentan weder während des Experimentes noch anschließend im getrockneten Zustand gesicherte Aussagen darüber machen, ob das Polymer an einer bestimmten Stelle bereits aufgelöst oder aufgequollen war, immer noch aufgequollen ist bzw. das Lösungsmittel bereits wieder aus dem Substrat diffundiert ist.

Wenn man davon ausgeht, dass das Substrat in der unmittelbaren Nähe der Kontaktfläche in einem definierten „Band“ gequollen ist, wäre eine mögliche Erklärung für die sehr großen Unterschiede von V_{KW} und V_{KB} gefunden: Während im Bereich des Kraterbodens das gequollene Material die sichtbare Oberfläche des Substrates bildet, wird am Kraterrand der Wall auf bereits gequollenes Material aufgeschüttet, so dass sich hier

ein höherer Wall ergibt, als es ohne Substratquellung der Fall wäre. Auch ist denkbar, dass durch den ständigen Kontakt des Materials mit dem Lösungsmittel im Kraterwall mehr Toluolmoleküle in diesen Bereich diffundieren und es so zusätzlich zu einer stärkeren Quellung kommt.

Letzten Endes lassen sich diese Vermutungen nur durch gezielte Untersuchungen der Substratquellung bestätigen oder verwerfen. Die vielen aktuell laufenden Arbeiten (vgl. Anmerkungen in den Kapiteln 1, 12 und 14) zeigen, dass in diesem Bereich noch viel Arbeit zu leisten ist. Für den vorgestellten neuen Modellierungsansatz ergibt sich daraus aber auch die Forderung, die Substratquellung einzubeziehen und das Modell dadurch noch näher an die Realität anzupassen (s. Kapitel 19). Die derzeit in der Arbeitsgruppe für Wissenschaftliches Rechnen an der Universität Siegen laufende Arbeit von [KRÜGER 2008] ist ein weiterer wichtiger Schritt dazu, zumal die Ergebnisse unmittelbar in das neue Modell integriert werden können.

17.4 Elastische Substratverformung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits deutlich, dass die Entstehung des Kraterwalls nicht zufriedenstellend geklärt ist. Der Anteil der Substratquellung an der Höhe des Kraterwalls kann jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, da dieses Phänomen noch nicht in die Modellierung einbezogen wurde (s. unter anderem Kapitel 17.3). Um diesen Einfluss der Substratquellung auf das resultierende Kraterprofil getrennt von den im Modellierungsansatz beschriebenen physikalisch-chemischen Effekten untersuchen zu können, müsste gemäß den in Kapitel 14 beschriebenen lösungsmittelabhängigen Zuständen des Polymers (vgl. Abbildung 14.1) ein visko-elastisches oder sogar viskoses Material betrachtet werden. Mit Hilfe eines entsprechenden Fließparameters, der die Fließgeschwindigkeit des Polymers infolge der wirkenden Kräfte berechnet, könnte dann eine Abschätzung über die maximale, rein tropfeninduzierten Verformungen des Substrates erfolgen.

Da der komplexe Prozess der Substratquellung noch nicht ausreichend gut verstanden ist, fehlen geeignete Parameter, die das Fließen des Polymers beschreiben. Selbst eine eindimensionale Abschätzung des visko-elastischen Anteils an der Deformation über den Maxwell'schen Ansatz [ROBERTS 1994] würde den Rahmen der Arbeit sprengen, da z. B. zeit- und ortsabhängige Viskositäten und E-Moduli berücksichtigt werden müssten.

Daher erfolgt an dieser Stelle nur eine grobe Abschätzung der rein tropfeninduzierten Verformung über die elastische Deformation des Substrates durch einen Tropfen. Dazu werden nur der Laplace-Druck P und die Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung des Toluols (vgl. Gleichung (4.14); Kapitel 2.2.1 und 4.1.3) berücksichtigt, da diese beiden Kräfte hauptsächlich für die Deformation des Substrates verantwortlich sind (vgl. Teil 1 der Arbeit (AFM-Cantilever)). Der Einfluss der Substratquellung auf die durch P und γ_{normal} hervorgerufenen elastischen Verformungen kann am ehesten über

unterschiedliche Materialeigenschaften des Polymers nachgebildet werden, die im Rahmen von Parameterstudien untersucht werden.

Einschränkend ist hierzu jedoch noch anzumerken, dass nicht gesichert geklärt ist, wie sich die tropfeninduzierten Kräfte letztlich auf das Kraterprofil auswirken. Sicher ist nur, dass sich die in den Kapiteln 2.2.1 bzw. 4.1.3 beschriebenen Kräfte jeweils vom Kontaktradius a und vor allem vom sich während des Verdunstungsprozesses ständig verändernden Kontaktwinkel ϑ abhängen. Daher sind die in den folgenden Abschnitten gezeigten Ergebnisse jeweils als obere Grenze der möglichen Substratverformungen anzusehen. Darüber hinaus müssten diese elastischen Verformungen nach dem Ende des Verdunstungsprozesses als plastische Deformationen erhalten bleiben, damit das entsprechende Profil allein aufgrund der tropfeninduzierten Kräfte und nicht aufgrund des Materialtransportes im Tropfen entsteht.

Die Simulation der tropfeninduzierten Verformung erfolgt wie schon im ersten Teil der Arbeit mit Hilfe eines in Comsol Multiphysics erstellten dreidimensionalen Modells [COMSOL AB 2007] (vgl. Parameterstudien in Teil 1), das als Matlab m-Datei abgespeichert wird. Über ein voll parametrisiertes Modell werden dann mit Matlab [THE MATHWORKS INC. 2007] gesteuerte Parameterstudien mit diesem Modell durchgeführt und schließlich in Matlab ausgewertet.

Um die so ermittelten elastischen Verformungen mit den im dritten Teil der Arbeit vorgestellten Ergebnissen zu vergleichen, dient das Profil eines Kraters für einen aufgesetzten Tropfen mit einem Kontaktradius von $a = 43.5 \mu\text{m}$ und einem Kontaktwinkel von $\vartheta = 4^\circ$ als Referenz. Dieses Kraterprofil wurde mit den Referenzwerten aus Tabelle 15.2 mit dem Stupperich'schen Modell simuliert und stimmt hinreichend gut mit den experimentellen Ergebnissen überein (Abbildung 17.4).

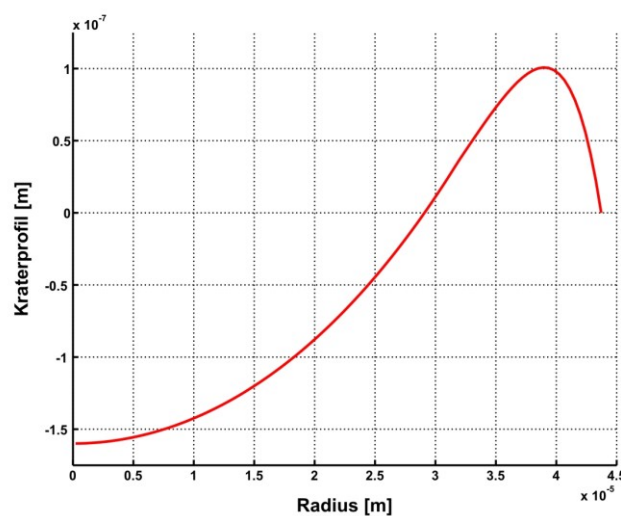


Abbildung 17.4 Profil des Kraters für einen aufgesetzten Tropfen mit einem Kontaktradius von $a = 43.5 \mu\text{m}$ und einem Kontaktwinkel von $\vartheta = 4^\circ$. Für die Simulation mit dem Stupperich'schen Simulator wurden die in Tabelle 15.2 aufgeführten Referenzwerte verwendet.

Für die Simulationen wird ein Substrat mit den Abmessungen $140\ \mu\text{m} \cdot 140\ \mu\text{m} \cdot 1.2\ \mu\text{m}$ verwendet, auf dem der Tropfen mit seiner kreisförmigen Kontaktfläche platziert wird. Analog zu den in Kapitel 4 beschriebenen Simulationen wird die Kontaktfläche als Arbeitsfläche auf dem Substrat eingebunden, so dass der Laplace-Druck P als Flächenlast auf der Kontaktfläche und die Normalenkomponente als Linienkraft auf der 3-Phasengrenzlinie wirken (Abbildung 17.5A). Als weitere Randbedingung wird die Unterseite des Substrates als ortsfest definiert ($R_x = R_y = R_z = 0$).

Das Modell besitzt nach zwei automatischen Gitteradaptionen ca. 60.000 Freiheitsgrade und wird mit den Standardeinstellungen des Löfers „Direct (Spooles)“ im Strukturmechanikmodul von Comsol Multiphysics gelöst (vgl. auch Simulationen in Teil 1; AFM-Cantilever).

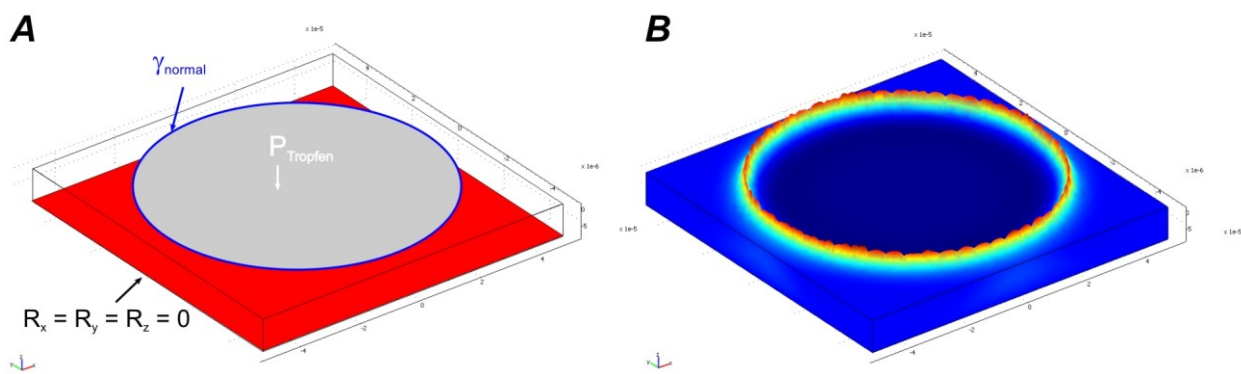


Abbildung 17.5 A) Dreidimensionales Modell für die Berechnung der mechanischen Deformation des Substrates durch den Tropfen mit den entsprechenden Randbedingungen. B) Ergebnis der Simulation. Deutlich zu erkennen ist die erwartete Rotationssymmetrie der Verformung mit einem ausgeprägten Boden aufgrund des Laplace-Drucks sowie einem Kraterwall durch die Normalenkomponente der Oberflächenspannung. Der unstetige Rand ist durch numerische Probleme aufgrund des zugrundeliegenden Gitters zu erklären.

Tabelle 17.1 listet sowohl für den Tropfen als auch für das Substrat die eingesetzten Parameter auf. Diese sind [BUTT *et al.* 2006] (Oberflächenspannung der Flüssigkeit) bzw. für das Substrat den Herstellerangaben entnommen [GOODFELLOW GMBH 2007].

| Tropfen | | | Substrat | | |
|-------------|------------------------|-------|----------|------------------------|------|
| a | [μm] | 43.5 | E | [GPa] | 3.2 |
| ϑ | [$^\circ$] | 4 | ν | [-] | 0.36 |
| γ | [mN m^{-1}] | 27.93 | ρ | [kg m^{-3}] | 1050 |

Tabelle 17.1 Materialeigenschaften des Toluol-Tropfens nach [BUTT *et al.* 2006] (Oberflächenspannung der Flüssigkeit) und des Polystyrol-Substrates (Herstellerangaben; [GOODFELLOW GMBH 2007]).

Die Untersuchungen für den langsam verdunstenden Tropfen in Kapitel 6.1.3 haben bereits gezeigt, dass der Tropfen das Trägermaterial aufgrund der wirkenden Kräfte (P , γ_{normal}) rotationssymmetrisch deformiert (vgl. Abbildung 6.4; Abbildung 6.5). Auch für den hier untersuchten Fall ergibt sich die bereits aus Abbildung 17.5B ersichtliche Rotationssymmetrie, wie auch die vier Schnitte entlang der x - und y -Achse des Koordinaten-

systems zeigen (Abbildung 17.6). Die unstetige, wellige Form des Kratergrates ist auf das zugrundeliegende unstrukturierte Tetraedergitter zurückzuführen. Die Rauigkeit des Grates ist jedoch vernachlässigbar gering, so dass insgesamt von einer homogenen Höhe des Kraterwalls ausgegangen werden kann.

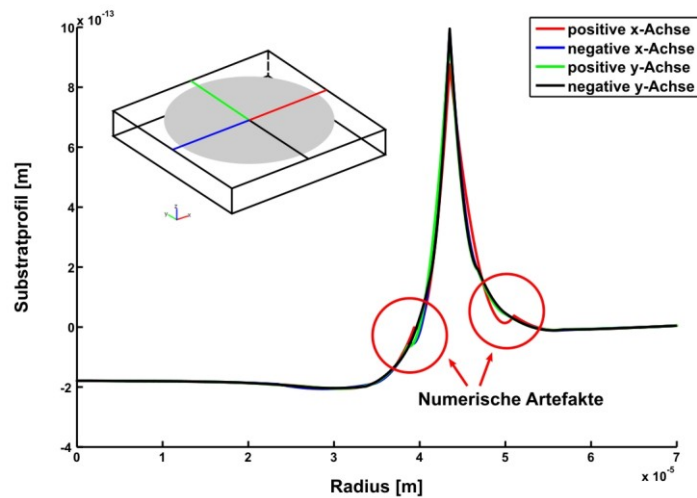


Abbildung 17.6 Profile des Kraters am Beispiel von vier Schnitten entlang der x - und y -Achsen des Koordinatensystems. Die rot markierten Stellen im Bereich der 3-Phasengrenzlinie sind auf numerische Artefakte aufgrund des Vorzeichenwechsels in den Randbedingungen zurückzuführen. Im Rahmen der Arbeit wurde darauf verzichtet, diese Artefakte zu beseitigen, da hier nur eine grobe qualitative Abschätzung der Substratdeformationen erfolgt.

Die in Abbildung 17.6 rot markierten Unstetigkeiten der vier Profile im Bereich der 3-Phasengrenzlinie sind ebenfalls teilweise auf das zugrundeliegende Gitter, hauptsächlich aber auf numerische Artefakte aufgrund des Vorzeichenwechsels der Randbedingungen an der TPL zurückzuführen. Trotz der Unstetigkeiten der Profile in diesem Bereich des Übergangs vom Kraterwall zum Substrat ist jedoch die Annahme der Rotationssymmetrie gerechtfertigt, zumal hier nur eine grobe qualitative Abschätzung der Verformungen erfolgen soll.

Aus Abbildung 17.6 wird bereits deutlich, dass die Höhe des Kraterwalls aufgrund der elastischen Deformation des Substrates für die Referenzwerte aus Tabelle 17.1 um sechs Größenordnungen kleiner ist als die in Abbildung 17.4 gezeigte Höhe. Dennoch sollen im Rahmen von Parameterstudien verschiedene Materialeigenschaften untersucht werden, die das Substratprofil beeinflussen und auf diese Weise zumindest tendenziell ein visko-elastisches Verhalten nachbilden können. Insgesamt werden daher drei Studien durchgeführt, die den Einfluss der Materialeigenschaften untersuchen, während sich die vierte Studie mit dem anfänglichen Kontaktwinkel befasst:

1. E-Modul laut Herstellerangaben
2. E-Modul über mehrere Größenordnungen
3. Poisson-Zahl
4. Anfänglicher Kontaktwinkel

Da die Deformationen teilweise linear mit den hier untersuchten Größen skalieren, erfolgt die Auswertung der Ergebnisse tabellarisch. Gezeigt wird dazu jeweils die größte Substratverformung, die maximale Wallhöhe WH_{max} , die mit dem größten bzw. kleinsten Wert der untersuchten Parameter ermittelt wurde (Tabelle 17.2). Eine kurze Diskussion, getrennt nach den beiden Themengebieten, folgt in den nächsten Abschnitten.

| Parameter | | WH_{max} [m] | Parameter | | WH_{max} [m] |
|-----------------------------------|-----|------------------------|-------------------------------|-----|------------------------|
| 1. E-Modul nach Herstellerangaben | | | 3. Poisson-Zahl | | |
| $E = 2.3$ | GPa | $1.219 \cdot 10^{-12}$ | $\nu = 0.25$ | [-] | $9.332 \cdot 10^{-13}$ |
| $E = 4.1$ | GPa | $6.836 \cdot 10^{-13}$ | $\nu = 0.45$ | [-] | $7.934 \cdot 10^{-13}$ |
| 2. E-Modul über Größenordnungen | | | 4. Anfänglicher Kontaktwinkel | | |
| $E = 3.2$ | MPa | $8.758 \cdot 10^{-10}$ | $\vartheta = 4$ | [°] | $8.533 \cdot 10^{-13}$ |
| $E = 3.2$ | TPa | $8.758 \cdot 10^{-16}$ | $\vartheta = 90$ | [°] | $1.236 \cdot 10^{-11}$ |

Tabelle 17.2 Ergebnisse der vier durchgeführten Parameterstudien anhand der maximalen Substratverformung, jeweils für den größten und kleinsten untersuchten Wert der einzelnen Parameter. Deutlich zu erkennen ist z. B. die lineare Abhängigkeit der Deformation vom E-Modul.

17.4.1 Einfluss der Materialeigenschaften

Die in Tabelle 17.2 gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass nach der hier vorgenommenen qualitativen Abschätzung die Substratquellung nicht als alleinige Ursache für die Entstehung des Kraterwalls angeführt werden kann. Auch wenn das Substrat durch den Quellungsprozess seinen E-Modul um mehrere Zehnerpotenzen verändern kann [FLOUDAS *et al.* 1993], liegen immer noch drei Zehnerpotenzen zwischen der maximalen Wallhöhe ($WH_{max} = 8.758 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) durch die tropfeninduzierten Deformation und der durch das Zusammenspiel der betrachteten physikalisch-chemischen Effekte resultierenden Wallhöhe (vgl. Abbildung 17.4). Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Deformation vom E-Modul folgt, dass eine Wallhöhe in der Größenordnung von 10^{-7} m erst mit einem E-Modul von $E = 3.2 \text{ kPa}$ erreicht wird. Die von der Herstellerfirma [GOODFELLOW GMBH 2007] des üblicherweise am MPIP für die Experimente verwendeten extrudierten Polystyrol-Substrates angegebene fertigungsbedingte Schwankungsbreite des E-Moduls zwischen $E = 2.3 \text{ GPa}$ und $E = 4.1 \text{ GPa}$ kommt als Erklärung überhaupt nicht in Frage.

Eine weitere Größe, die das mechanische Verhalten des Materials entscheidend beeinflusst, ist die Poisson-Zahl (vgl. auch die Ergebnisse im ersten Teil der Arbeit). Laut Herstellerangaben liegt diese für das verwendete Material bei $\nu = 0.35$. Aufgrund des Herstellungsprozesses kann allerdings nicht immer ein homogenes Material produziert werden, so dass neben dem E-Modul (s. oben) auch die Poisson-Zahl Schwankungen unterliegen kann.

Auch hier zeigt sich das erwartete Materialverhalten: An der 3-Phasengrenzlinie wird durch die Normalenkomponente γ_{normal} der Oberflächenspannung eine Zugkraft ausgeübt, so dass das Volumen eines Körpers bei kleiner werdenden Poisson-Zahlen zunimmt. Dementsprechend entsteht ein höherer Kraterwall für kleine Querdehnungszahlen, wie auch die Ergebnisse in Tabelle 17.2 bestätigen. Aber auch durch eine Veränderung der Poisson-Zahl kann durch die rein elastische Verformung nicht die Höhe des Kraterwalls erreicht werden, wie sie aus dem Zusammenspiel der physikalisch-chemischen Effekte bei der Tropfenverdunstung entsteht.

Damit kann abschließend festgestellt werden, dass die maximalen elastischen Deformationen des Substrates aufgrund der veränderten mechanischen Eigenschaften um mehrere Größenordnungen unter den Verformungen liegen, die durch das Zusammenspiel der physikalisch-chemischen Effekte zustande kommen. Lediglich bei einem sehr geringen E-Modul von $E = 3.2 \text{ kPa}$ liegen die simulierten Wallhöhen bzw. Kratertiefen in derselben Größenordnung von 10^{-7} m .

Falls man daher aufgrund der hier vorgenommenen groben Abschätzung eine Aussage über den Einfluss der Substratquellung treffen kann, so muss konstatiert werden, dass die Entstehung des typischen Kraterprofils (vgl. Abbildung 17.4) auf jeden Fall auch bzw. überwiegend durch den Transport gelöster Substratbestandteile erfolgen muss. Eine Deformation allein aufgrund der tropfeninduzierten Kräfte reicht nicht aus, um die experimentell ermittelten Verformungen zu erreichen, zumal auf diese Weise nur die U-förmigen Profile der aufgeschossenen und aufkondensierten Tropfen erklärt werden können, nicht aber die V-förmigen Krater durch die aufgesetzten Tropfen (vgl. Abbildung 16.1). Gleichzeitig muss an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Aussagekraft der vorgestellten Studien begrenzt ist, da hier kein viskoses oder visko-elastisches Materialverhalten berücksichtigt wird (vgl. Anmerkungen in Kapitel 14). Allerdings ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass die typischen Kraterprofile nur durch das Zusammenspiel aller genannten physikalisch-chemischen Effekte, der Substratquellung und der tropfeninduzierten Kräfte entstehen.

17.4.2 Anfänglicher Kontaktwinkel

Wie aus Gleichungen (2.2) und (2.3) (s. Kapitel 2.2.1) ersichtlich wird, ändern sich sowohl der Laplace-Druck P als auch die Normalenkomponente der Oberflächenspannung γ_{normal} mit dem Kontaktwinkel des Tropfens ϑ , der als Argument in der Sinus-Funktion steht (vgl. auch die Anmerkungen zur Simulation in Teil 1). Entsprechend weist das Substratprofil eine deutliche sinusförmige Abhängigkeit vom gewählten Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Substrat auf. Die maximale Höhe des Kraterwalls wird daher bei $\vartheta = 90^\circ$ mit einer Wallhöhe von $WH = 1.2556 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ erreicht und nimmt für Winkel $\vartheta > 90^\circ$ wieder ab.

Damit kann man die Kratergeometrie nicht nur, wie in Kapitel 16.1.2 gesehen, mit dem anfänglichen Kontaktradius a des Tropfens auf dem Substrat, sondern auch mit dem anfänglichen Kontaktwinkel ϑ skalieren. Allerdings sind die Möglichkeiten mit letzterer Methode sehr beschränkt. Zum einen, weil zwischen $\vartheta = 5^\circ$ ($WH_{max} = 8.533 \cdot 10^{-13} \text{ m}$) und $\vartheta = 90^\circ$ ($WH_{max} = 1.236 \cdot 10^{-11} \text{ m}$) die Höhe des Kraterwalls nur um zwei Zehnerpotenzen erhöht werden kann. Zum anderen ist es sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, den anfänglichen Kontaktwinkel im Experiment so genau zu beeinflussen bzw. vorzugeben.

Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass die in Kapitel 11.2 angeführte Begründung für die leicht höheren Volumina des Kraterwalls in Experiment 2 aufgrund der experimentell ermittelten höheren Kontaktwinkel plausibel ist. Die Unterschiede in den ermittelten Volumina sind so gering ($V_{KW,Exp1} = 266812 \mu\text{m}^3$, $V_{KW,Exp2} = 273622 \mu\text{m}^3$; vgl. Tabelle 11.1), dass dafür durchaus ein geringfügig höherer Kontaktwinkel verantwortlich sein kann. Allerdings darf man den Effekt der Substratquellung vor allem im Bereich des Kraterwalls (vgl. unter anderem die Anmerkungen in Kapitel 17.3) hierbei nicht außer Acht lassen, so dass eine abschließende Bestätigung der geäußerten Vermutung nicht erfolgen kann.

Durch die höheren anfänglichen Kontaktwinkel ergibt sich auch eine steilere Kraterflanke, wie die Auswertung der globalen geometrischen Parameter in Kapitel 11.2 bestätigt: Die Steigung im Wendepunkt der äußeren Kraterflanke beträgt für das erste Experiment $S_{\ddot{A}WP} = 8.5 \%$, während im zweiten Experiment eine Steigung von $S_{\ddot{A}WP} = 11.6 \%$ ermittelt wurde (vgl. Tabelle 11.1). Daher kann dieser Unterschied ebenfalls auf einen geringfügig höheren Kontaktwinkel zurückgeführt werden. Aber auch hier gilt die oben genannte Einschränkung, dass der Effekt der Substratquellung berücksichtigt werden muss, so dass eine abschließende Bestätigung nicht möglich ist.

18. Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der ersten drei Teile der Arbeit und der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Synthese kurz stichpunktartig zusammengefasst werden. Eine abschließende Diskussion aller Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche Anknüpfungspunkte für weitere Arbeiten folgt in Kapitel 19.

18.1 AFM-Cantilever – Untersuchung der Tropfenverdunstung

- Die elastische Deformation eines AFM-Cantilevers durch die von einem verdunstenden Mikrotropfen ausgeübten Kräfte konnte mit Hilfe eines neuentwickelten dreidimensionalen Modells und FE-Simulationen detailliert beschrieben werden.
- Für diese elastische Deformation des Cantilevers zeichnen sich vornehmlich der Laplace-Druck P im Inneren des Tropfens und die Normalenkomponente der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{normal} verantwortlich.
- Im Gegensatz zum vorgestellten analytischen 2D-Modell kann das 3D-Simulationsmodell die tropfeninduzierte Cantileverbiegung mit einem relativen Fehler von unter 5 % beschreiben, da es die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers (E , ν) und die Randbedingungen (einseitige Einspannung) berücksichtigt.
- Das vorgestellte 3D-Modell ermöglicht damit die Anwendung von Simulationen zur Vorhersage der Verdunstungskinetik von verdunstenden Mikrotropfen, die in einer Reihe von technologischen Prozessen eine große Rolle spielt.
- Dies ist eine notwendige Voraussetzung, um die letzte Phase der Tropfenverdunstung zu untersuchen, in der Oberflächenkräfte dominieren und die man bisher nicht mit anderen Techniken (z. B. Videomikroskopen) aufzeichnen konnte.

18.2 AFM-Cantilever – Bestimmung der Resonanzfrequenz

- Im Rahmen dieser Arbeit wurde die experimentelle Erweiterung der etablierten Methode der zusätzlichen Massen („added-mass method“ oder Cleveland-Methode) zur Kalibrierung von AFM-Cantilever-Federkonstanten durch automatisierte FE-Simulationen validiert.
- Konkret wurden als Erweiterung der Cleveland-Methode experimentell sowohl Tropfen unterschiedlicher Größe an der gleichen Position auf dem Cantilever, als auch Tropfen identischer Masse auf unterschiedlichen Positionen untersucht.
- Beide experimentelle Varianten und die entsprechenden FE-Simulationen liefern Ergebnisse in der Güte der üblicherweise angewandten Methode des thermischen Rauschens (TNM).

- Darüber hinaus wurde ein Simulator vorgestellt, der durch Lösen eines inversen Problems die Bestimmung der Cantileverdicke aus den experimentell gewonnenen Daten ermöglicht. Auch hier liegen die Ergebnisse im Rahmen der Fehlertoleranz der experimentellen Methode von $\pm 5\%$.
- Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Cantileverdicke mit Hilfe der inversen Simulation eine interessante Alternative zur aufwändigen Ermittlung der Cantileverdicke durch Messungen mit einem REM.

18.3 Profilanalyse

- Das hier vorgestellte Werkzeug zur Profilanalyse ist in der Lage, regelmäßig strukturierte Oberflächen (Mikrokrater) zu analysieren, wie sie beispielsweise nach der Verdunstung von Toluol-Tropfen auf Polystyrol-Substraten entstehen.
- Das Profil der resultierenden Mikrokrater wird durch einen B-Spline beschrieben, dessen Form durch die Optimierung im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Genetischen Algorithmus optimal an das Profil des Originalkraters angepasst wird.
- Die Rotation des B-Splines, unter der Annahme einer leichten Elliptizität, liefert einen synthetischen Krater mit größtmöglicher Ähnlichkeit zu den Rohdaten.
- Im Anschluss an die Optimierungsprozedur werden aus dem Profil des B-Splines globale geometrische Parameter abgeleitet, mit deren Hilfe eine automatische statistische Auswertung erfolgt.
- Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Werkzeug für eine effiziente Analyse mikrostrukturierter Oberflächen geeignet ist. Die Anforderungen an ein derartiges Werkzeug hinsichtlich der Vergleichbarkeit von Originalkratern und synthetischen Kratern und der Datenreduktion (Kompressionsrate ca. 67.000 : 1) sind erfüllt.
- Die vorgestellte Auswertung von zwei Experimentreihen auf einem Rechencluster demonstriert darüber hinaus, dass das Programm mit einer hohen Durchsatzrate arbeitet und damit in der Lage ist, die Serienauswertung von Experimenten zielgerichtet zu unterstützen.
- Die statistische Auswertung der Daten im Anschluss an die Optimierungsprozedur erlaubt zudem eine Beurteilung der Prozessgenauigkeit und der Prozesssicherheit des experimentellen Aufbaus und kann damit sowohl für Forschungszwecke als auch industrielle Zwecke eingesetzt werden.
- Da es sich bei der vorgestellten Methode um einen allgemeinen Ansatz handelt, kann er beispielsweise auch auf waffelförmig strukturierte Oberflächen [BONACCURSO *et al.* 2004] erweitert werden, die nicht rotationssymmetrisch sind, aber dennoch Symmetrien aufweist (s. Abbildung 19.2).

18.4 Tropfenverdunstung – Neuer Modellierungsansatz

- Der vorgestellte neue Modellierungsansatz beschreibt den Verdunstungsprozess eines Toluol-Tropfens auf einem Polystyrol-Substrat mit Hilfe von insgesamt acht verschiedenen physikalisch-chemischen Effekten.
- Im Gegensatz zum Stupperich'schen Modell basiert der neue Modellierungsansatz auf einer konsequenten Formulierung im Sinne partieller Differentialgleichungen. Die spätere Implementierung erfolgte in der adaptiven C++ Finite Element Bibliothek DEAL [SUTTMEIER und KANSCHAT 1992], wodurch vor allem die numerische Genauigkeit des Modells erhöht wurde.
- Darüber hinaus wurde das Modell von Stupperich [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2006] dadurch verbessert, dass die ursprünglich berücksichtigten Effekte teilweise detaillierter beschrieben (Ablagern, Ausfallen) bzw. neue Effekte (Pseudo-Pinning, Krustenbildung) hinzugenommen wurden.
- Die bei der Implementierung bisher getroffenen Annahmen (z. B. Parameter, Simulationsgebiet) haben zur Folge, dass ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation noch nicht möglich ist, so dass eine Validierung der Implementierung nur qualitativ erfolgen konnte.
- Abgesehen von numerischen Problemen (z. B. Abbildung 16.13) infolge von konkurrierenden Randbedingungen, der gewählten Parameter bzw. der angenommenen Tropfengeometrie wurde gezeigt, dass der neue Modellierungsansatz in der Lage ist, den Verdunstungsprozess und die Entstehung der Mikrokrater zumindest qualitativ richtig nachzubilden.
- Allerdings muss an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen werden, dass nach heutigem Kenntnisstand die Substratquellung in einem Modell zur Beschreibung des Verdunstungsprozesses berücksichtigt werden sollte.

18.5 Tropfenverdunstung – Stupperich'scher Modellierungsansatz

- Da eine quantitative Validierung des neuen Simulators aussteht, wurden mit Hilfe des Stupperich'schen Simulators verschiedene Sensitivitätsstudien durchgeführt.
- Sowohl experimentell als auch mit Hilfe der Simulationen konnte nachgewiesen werden, dass die Platzierungsmethode der Tropfen (Aufsetzen, Aufkondensieren, Aufschießen) einen großen Einfluss auf das Kraterprofil und die Kratertiefe besitzen.
- Je länger das Lösungsmittel mit dem Substrat in Kontakt steht, desto mehr Substratmoleküle gehen in Lösung und desto tiefer wird der Krater bzw. höher wird der Kraterwall. Daraus resultieren schließlich auch charakteristische Profile,

U-förmige für aufkondensierte und aufgeschossene Tropfen sowie V-förmige für aufgesetzte Tropfen.

- Aus den Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Kontaktzeit zwischen Lösungsmittel und Tropfen hauptsächlich durch den Prozess der Tropfenbildung und weniger durch den eigentlichen Verdunstungsprozess beeinflusst wird.
- Die Ergebnisse der Parameterstudien haben gezeigt, dass die Systemparameter, die die absolute Konzentration des gelösten Polymers in der Lösung erhöhen (c_{max} , D_{sd}), einen großen Einfluss auf die Kratergeometrie besitzen. Die übrigen Parameter (D_e , D_d) weisen keinen oder einen vernachlässigbaren Einfluss auf.
- Die Möglichkeit, die Kratergeometrie nahezu linear mit dem Kontaktradius des Tropfens zu skalieren, wurde mit der Sensitivitätsanalyse des Kontaktradius a aufgezeigt. Gleiches gilt ebenfalls in abgeschwächter Form für den anfänglichen Kontaktwinkel ϑ , wobei im letzteren Fall eine experimentelle Umsetzung sehr schwierig ist (s. Kapitel 18.6).

18.6 Synthese aus den bisherigen Ergebnissen

In diesem Kapitel wurden Abhängigkeiten aufgezeigt, die sich erst aus der gemeinsamen Betrachtung der einzelnen Teile der Arbeit ergeben haben. Diese Ergebnisse werden im Folgenden getrennt voneinander zusammengefasst.

Pseudo-Pinning

- Die Untersuchungen zum Pseudo-Pinning haben gezeigt, dass das Verhalten des Systems an der 3-Phasengrenzlinie detaillierter untersucht werden sollte, da vor allem der Kontaktradius a und der Kontaktwinkel ϑ die ablaufenden Prozesse bzw. wirkenden Kräfte maßgeblich beeinflussen und unmittelbar als Parameter in die Simulationen eingehen.
- Daher wurde ein Vorschlag unterbreitet, wie ein experimenteller Aufbau zur gezielten Untersuchung Vorgänge an der 3-Phasengrenzlinie aussehen könnte.

Skalierung der Kratergeometrie

- Es wurde exemplarisch gezeigt (s. Abbildung 17.3), dass aus den im zweiten Teil der Arbeit untersuchten Kratern keine weiteren Skalierungsregeln abgeleitet werden können, da hier Tropfen gleicher Größe verwendet wurden.
- Aufgrund dieser Feststellung ergibt sich der Vorschlag, das gefundene Skalierungsgesetz über den Kontaktradius der Tropfen auf dem Substrat durch einen entsprechenden experimentellen Aufbau zu validieren.
- Dazu bietet sich vor allem die Methode der aufgeschossenen Tropfen an (vgl. Kapitel 13.3), da hier der Kontaktradius sehr genau über das Volumen der verwendeten Tropfen skaliert werden kann.

Massenerhaltung und Substratquellung

- Die Auswertung der Krater im zweiten Teil der Arbeit hat verdeutlicht, dass die Substratquellung im Modellierungsansatz berücksichtigt werden sollte, da hierüber z. B. der große Unterschied zwischen dem Volumen des Kraterwalls (V_{KB}) und des Kraterbodens (V_{KB}) schlüssig erklärt werden kann.
- Ähnlich wie die genaue Position der 3-Phasengrenzlinie kann jedoch auch der Bereich im Polymer nicht genau identifiziert werden, der durch die Substratquellung vor, während und nach dem Experiment verändert worden ist.
- Daher ist es erforderlich, diesen Effekt zunächst entkoppelt von den übrigen Effekten während des Verdunstungsprozesses zu untersuchen. Dies geschieht zurzeit in einer parallel laufenden Arbeit von [KRÜGER 2008] mit dem Ziel, den vorgestellten neuen Modellierungsansatz um die Substratquellung zu erweitern.

Elastische Substratverformung

- Um den Einfluss der Substratquellung auf die Höhe des Kraterwalls zumindest grob qualitativ abschätzen zu können, wurden die elastischen, hauptsächlich durch den Laplace-Druck P und die Normalenkomponente der Flüssigkeit γ_{normal} hervorgerufenen Verformungen des Substrates untersucht.
- Der Einfluss der Substratquellung wurde dabei über veränderte mechanische Eigenschaften (E , ν) des Polymers abgebildet, da diese den Quellungsprozess am ehesten nachbilden können.
- Die ermittelten Substratprofile weisen zwar die erwarteten, teilweise linearen physikalischen Abhängigkeiten von den untersuchten Parametern auf, sind aber um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die zum Vergleich herangezogenen Strukturen nach der Tropfenverdunstung.
- Daraus folgt, dass die elastische Verformung und damit letzten Endes auch die Substratquellung nicht als alleinige Erklärung für das Aufwachsen des Kraterwalls herangezogen werden können. Vielmehr kann der Kraterwall nur über das Zusammenspiel der betrachteten physikalisch-chemischen Effekte, der Substratquellung und der tropfeninduzierten Kräfte entstehen.
- Mit Hilfe der Parameterstudie für den anfänglichen Kontaktwinkel ϑ konnte eine Bestätigung für die in Kapitel 11.2 geäußerte Vermutung gefunden werden, dass die geringfügig höheren experimentell bestimmten Kontaktwinkel für das zweite Experiment zu einem minimal höheren Volumen des Kraterwalls führen können.
- Ebenfalls wird deutlich, dass schon eine geringe Änderung des Kontaktwinkels zu deutlich größeren Wallhöhen und steileren Kraterflanken führt. Dies wird ebenfalls durch die Ergebnisse in Tabelle 11.1 untermauert.

19. Abschließende Diskussion und Ausblick

Ausgangspunkt für diese Arbeit waren die vielfältigen Einsatzbereiche für Simulationen, die aus der engen Kooperation mit der Polymerphysikgruppe des Mainzer Max-Planck-Instituts mit dem Schwerpunkt „Verdunstungsprozesse von Mikrotropfen“ resultieren. Durch die enge Vernetzung der drei in der Arbeit behandelten Schwerpunkte „AFM-Cantilever“, „Profilanalyse“ und „Tropfenverdunstung“ gelang es mit Hilfe der entwickelten Modelle, der durchgeführten Simulationen und Datenanalysen, die experimentellen Arbeiten in Mainz zu unterstützen. Auf diese Weise konnten gemeinsam neue Erkenntnisse über die komplexen physikalisch-chemischen Prozesse während des Verdunstungsprozesses von Mikrotropfen erarbeitet werden.

Nachdem bereits einige Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 17 diskutiert wurden, soll an dieser Stelle eine kritische Diskussion der erzielten Ergebnisse im Hinblick auf die in der Einleitung bzw. in den Grundlagenkapiteln der drei Teile formulierten Ziele erfolgen. Dazu werden die einzelnen Themen in den folgenden Abschnitten kapitelübergreifend diskutiert und mögliche Anknüpfungspunkte für weitere Arbeiten aufgezeigt.

19.1 Validierung neuer experimenteller Methoden

Aufgrund der engen Kopplung an die in Mainz durchgeführten Experimente bestand eine wesentliche Aufgabe darin, die dort neu entwickelten experimentellen Methoden mit Hilfe von Simulationen zu validieren. Dies trifft vor allem auf die gezeigten Ergebnisse im ersten Teil der Arbeit (AFM-Cantilever) zu, aber auch auf die Untersuchung der elastischen Substratverformung, die in ähnlicher Form ebenfalls in [PERICET-CAMARA *et al.* 2007b] und [LI *et al.* 2006a] zu finden ist. Darüber hinaus wurden FEM-Simulationen mit Comsol Multiphysics auch in [CHEN *et al.* 2006] und [CHEN *et al.* 2007] erfolgreich herangezogen, um neue experimentelle Ergebnisse der Mainzer Forscher zu bestätigen. Auf diese letztgenannten Arbeiten wurde hier jedoch nicht näher eingegangen, da sie in der Mikromechanik angesiedelt sind und daher nicht dem hier behandelten Themenkomplex angehören.

Gerade bei der Verbesserung der etablierten Cleveland-Methode zur Bestimmung der Federkonstanten von AFM-Cantilevern konnte mit Hilfe der durchgeführten Simulationen gezeigt werden, dass der neue Ansatz, die Federkonstanten mittels verdunstender Mikrotropfen zu bestimmen, die gleiche Fehlertoleranz aufweist wie die traditionellen Methoden (vgl. Kapitel 6.2.2). Des Weiteren konnte mit Hilfe des in Kapitel 4.1 vorgestellten 3D-Modells zur Beschreibung der Cantileversteigung ein zuvor entwickeltes approximatives analytisches 2D-Modell von [BONACCURSO und BUTT 2005] verbessert werden. Auf diese Weise kann sowohl der Verdunstungsprozess von Mikrotropfen auf einem AFM-Cantilever mit hoher zeitlicher Auflösung als auch die dreidimensionale elastische Verformung des Cantilevers im Bereich der Kontaktfläche des Tropfens beschrieben werden.

Obwohl eine sehr hohe Güte der Simulationen im Vergleich zu den Experimenten nachgewiesen werden konnte, ist der Schwachpunkt der vorgestellten Simulationen die sehr starke Abhängigkeit der Ergebnisse von den experimentell bestimmten Parametern. Dies trifft nicht nur auf die Cantilever-Experimente, sondern auch auf die Untersuchung der elastischen Verformung eines Polymer-Substrates durch einen aufsitzenden Tropfen zu. In beiden Fällen geht neben dem Kontaktradius a auch der Kontaktwinkel ϑ direkt in die Berechnung der wirkenden Kräfte ein (vgl. Kapitel 2.2.1, 4.1 und 17.4). Während der Kontaktradius des Tropfens auf dem Cantilever bzw. dem Substrat mit Hilfe der verwendeten Videomikroskope noch relativ genau bestimmt werden kann, ist der Kontaktwinkel des Tropfens mit dem Untergrund nur sehr schwer exakt zu ermitteln (vgl. Kapitel 17.1 und Abbildung 17.1).

Das Ergebnis der Simulation hängt in diesen Fällen daher besonders von den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten und weniger von der Güte der Modellierung bzw. der Implementierung des Modells ab. Dies wird zum Beispiel in Abbildung 6.2 sehr deutlich, in der die in Abhängigkeit von a und ϑ simulierte Auslenkung des Cantilevers nicht so glatt ist wie die experimentell aufgenommene Kurve.

Gleiches gilt natürlich auch für die Abhängigkeit der Ergebnisse von den mechanischen Eigenschaften (E-Modul E , Poisson-Zahl ν) oder geometrischen Abmessungen (Länge, Breite, Dicke) der verwendeten Materialien. Wie in jeder Simulation wirken sich diese je nach Anwendungsfall sehr stark auf das Ergebnis aus, wie z. B. die Cantileverdicke auf die Federsteifigkeit (vgl. Kapitel 6.2). Während diese Größen im Makroskopischen sehr genau bestimmt werden können, ist dieses für die Mikro- und Nanometerskala nicht mehr unbedingt gewährleistet. So kann beispielsweise aufgrund des Herstellungsprozesses der AFM-Cantilever nicht garantiert werden, dass eine konstante Dicke über die gesamte Länge vorliegt. Darüber hinaus ist eine exakte Bestimmung der Größen teilweise sehr aufwändig (erneut sei als Beispiel die Cantileverdicke genannt), so dass Näherungen verwendet werden, die wiederum auch das experimentelle Ergebnis verfälschen können.

Es hat sich zwar gezeigt, dass bereits mit den vorhandenen Methoden sowohl experimentell als auch mittels der durchgeführten Simulationen zumindest die Genauigkeit der etablierten Methoden erreicht wird. Dennoch kann die Güte der Simulationen durchaus noch erhöht werden, wenn die angesprochenen Größen noch genauer bestimmt werden könnten. Hier sind als erstes der Kontaktradius a des Tropfens auf dem Cantilever bzw. dem Substrat und vor allem der Kontaktwinkel ϑ des Tropfens an der 3-Phasengrenzlinie zu nennen.

Ziel neuer Untersuchungen sollte es daher sein, die Vorgänge gerade an der 3-Phasengrenzlinie mit verbesserten experimentellen Methoden (z. B. hochauflösende Kameras; s. nächster Abschnitt) oder erweiterten Simulationsmodellen zu untersuchen.

Auf diese Weise können dann ggf. neue Erkenntnisse z. B. über das Pseudo-Pinning gewonnen oder auch die letzte Phase des Verdunstungsprozesses der Mikrotropfen genauer beobachtet werden.

19.2 Vorschläge für neue experimentelle Aufbauten

Vorschläge für neue experimentelle Versuchsaufbauten haben sich einerseits aus den Überlegungen zum Pseudo-Pinning (s. Kapitel 14.7 und 17.1) und andererseits aus der Auswertung der Sensitivitätsanalysen mit dem Stupperich'schen Modell (s. Kapitel 16.1 und 17.2) ergeben.

Im neuen Modellierungsansatz wird eine makroskopisch gepinnte, aber mikroskopisch wandernde 3-Phasengrenzlinie (TPL) angenommen (vgl. Abbildung 14.8 und Abbildung 17.2). Die bisher zu Dokumentationszwecken verwendeten Videomikroskope sind jedoch nicht in Lage, diese „Wanderung“ der TPL auf dem Kraterwall nach innen bzw. oben ausreichend hoch aufzulösen. Daher wurde der Vorschlag unterbreitet, die Experimente in Zukunft mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufzunehmen, um auf diese Weise sowohl die Zeit- als auch Ortsauflösung deutlich zu erhöhen.

Damit könnten nicht nur die Annahmen zum Pseudo-Pinning validiert oder verworfen, sondern auch wertvolle Informationen gerade über die letzte Phase des Verdunstungsprozesses gesammelt werden. In dieser Phase dominieren die Oberflächenkräfte (vgl. Kapitel 18.1) und es kommt beispielsweise zu einer negativen Auslenkung des Cantilevers, die bisher ungeklärt ist (Abbildung 19.1).

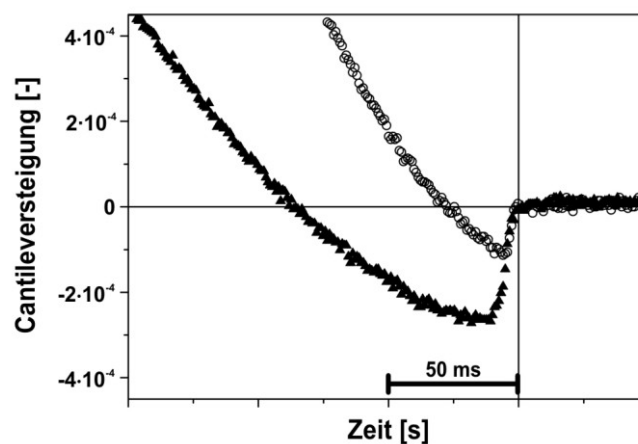


Abbildung 19.1 Negative Auslenkung der Cantilever zum Ende des Verdunstungsprozesses (vgl. [BONACCURSO und BUTT 2005]). Die Ursache für diesen Effekt ist bisher ungeklärt. Mit freundlicher Genehmigung des MPIP.

Darüber hinaus sollte es möglich sein, mit der hohen Auflösung auch den Kontaktradius a und vor allem den Kontaktwinkel ϑ an der 3-Phasengrenzlinie detaillierter zu bestimmen. Dies würde nicht nur zu neuen Erkenntnissen über das Pseudo-Pinning führen, sondern auch, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde, die Güte der Simulationen deutlich erhöhen.

Um jedoch die optimale zeitliche und räumliche Auflösung der Hochgeschwindigkeitskamera erreichen zu können, muss die betrachtete Szene sehr hell und gut ausgeleuchtet sein (vgl. Kapitel 17.1). Die dafür benötigten Strahler geben allerdings soviel Wärme ab, dass dadurch eine Verfälschung der Experimente zu befürchten ist. Sollte der geäußerte Vorschlag umgesetzt werden, müssen zumindest die experimentellen Ergebnisse daraufhin überprüft werden. Gegebenenfalls ist auch eine Modifikation des Versuchsaufbaus notwendig, um den Einfluss der Wärmeentwicklung auf den Verdunstungsprozess zu verhindern.

Die Auswertung der Sensitivitätsanalyse für einen aufsitzenden Tropfen mit dem Stupperich'schen Modell hat gezeigt, dass sich beispielsweise die Kratergeometrie mittels der Tropfengröße, d. h. dem Kontaktradius a des Tropfens auf dem Substrat, skalieren lässt (s. Abbildung 16.5). Dieses Ergebnis konnte im Rahmen der Arbeit mit den in Teil 2 (Profilanalyse) untersuchten 40 Kratern nicht bestätigt werden (s. Kapitel 17.2), da die Krater mit Tropfen identischer Größe erzeugt wurden (vgl. z. B. Abbildung 11.1).

Aus diesem Grund wurde in Kapitel 17.2 vorgeschlagen, das mit Hilfe der Simulationen gefundene Skalierungsgesetz experimentell zu überprüfen. Die Variation der Tropfengröße und damit des Kontaktradius' der Tropfen auf dem Substrat ist mit dem verwendeten „drop-on-demand“-System „Piezodropper“ ([ULMKE *et al.* 2001]; Universität Bremen) über mehrere Größenordnungen ohne großen Aufwand möglich (vgl. Kapitel 3.2). Eine Auswertung der so erzeugten Krater wäre zudem mit dem hier vorgestellten Werkzeug zur Profilanalyse (Teil 2 der Arbeit) sehr effizient und schnell auch für eine statistisch signifikante Anzahl von Kratern möglich.

19.3 Untersuchung neuer Effekte mittels Simulationen

Wie die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen mit dem Stupperich'schen Simulator gezeigt haben, können mit Hilfe von Simulationen auch neue Skalierungsgesetze gefunden werden (vgl. Kapitel 15.2.2). Diese können wiederum dazu beitragen, den Herstellungsprozess der Mikrokrater besser zu kontrollieren und letzten Endes zuvor definierte Strukturen reproduzierbar herzustellen. Im Hinblick auf eine industrielle Nutzung der erzeugten Mikrostrukturen ist Letzteres unabdingbar.

Neben diesem Punkt und der Validierung neuer Methoden (vgl. Abschnitt 19.1) wurden FEM-Simulationen auch eingesetzt, um Effekte zu untersuchen, die bisher (noch) nicht experimentell erforscht werden konnten. Bestes Beispiel hierfür ist der in Kapitel 17.4 untersuchte Einfluss der elastischen, mechanischen Verformung des Substrates infolge eines aufsitzenden Tropfens. Beim Vergleich der resultierenden Kraterprofile mit einem im dritten Teil der Arbeit mit dem Stupperich'schen Modell ermittelten Profil hat ergeben, dass die vornehmlich durch den Laplace-Druck P und die Normalenkomponente der Flüssigkeit γ_{normal} (vgl. Kapitel 2.2.1 und 4.1) hervorgerufenen Verformungen nicht

als alleinige Ursache für die Entstehung der Krater verantwortlich gemacht werden können. Dennoch ist es wichtig, auch diese Aussage experimentell zu überprüfen.

Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, einen geeigneten Versuchsaufbau zu entwickeln, der in der Lage ist, während des Experiments die Substratverformungen in einer Größenordnung von 10^{-13} m bis 10^{-7} m aufzulösen (vgl. Abbildung 17.4, Tabelle 17.2). Die in Kapitel 17.4 gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass dies sehr schwer ist, zumal die in Kapitel 17.1 beschriebenen Effekte (Reflektion; Schattenbildung) bisher eine exakte Auswertung der Experimente erschweren.

Im Hinblick auf die Bestimmung der Resonanzfrequenzen und Federkonstanten der Cantilever bietet es sich an, die vorgestellte Methode auch auf dreieckige Cantilever zu erweitern. Hier lohnt sich in jedem Fall ein Versuch, inwieweit sich Ergebnisse von Experimenten mit Hilfe von Simulationen validieren oder umgekehrt Ergebnisse von Simulationen auf Experimente übertragen lassen, um so zu neuen Erkenntnissen oder Anwendungsmöglichkeiten zu gelangen.

Zusammen mit den Experimentatoren kann abschließend noch über den Nutzen eines frei verfügbaren Simulators zur Bestimmung der Cantileverdicke über die vorgestellte inverse Simulation diskutiert werden. Sollte sich diese Möglichkeit als interessante und vor allem schnellere Alternative zur Ermittlung der Cantileverdicken gegenüber der bisher praktizierten Vermessung der Cantilever mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) herausstellen, würde ein solcher Simulator die experimentellen (Kalibrierungs-) Arbeiten sicherlich beschleunigen. Eine interessante Plattform für die Implementierung bietet hier die FE-Bibliothek DEAL [SUTTMEIER 2007], die bereits für die Beschreibung der Tropfenverdunstung verwendet wurde.

19.4 Vergleich von Simulation und Experiment

Eine notwendige Voraussetzung für die Validierung sowohl neuer experimenteller Ergebnisse als auch neuer Simulationsresultate ist der Vergleich von Experiment und Simulation. Für den hier behandelten Themenkomplex war es erforderlich, ein effizientes Werkzeug zur Beschreibung und Analyse der erzeugten Kraterprofile zu entwickeln (Teil 2 der Arbeit), um diese anschließend mit den im dritten Teil der Arbeit vorgestellten Simulationen vergleichen zu können.

Das im zweiten Teil der Arbeit vorgestellte Werkzeug zur Profilanalyse erfüllt diese Vorgaben mit hoher Genauigkeit, wie die Ergebnisse in Kapitel 11 zeigen. Trotz der notwendigen Vereinfachungen bei der Beschreibung des Kraterprofils (z. B. Glätten veräuschter Strukturen, Mittelwertbildung, usw.) liegen die Abweichungen zwischen dem Originalkrater und dem synthetischen Krater im Bereich der vorgegebenen Fehlertoleranz. Darüber hinaus ermöglicht die im Anschluss an die Ermittlung des synthetischen

Kraters durchgeführte statistische Analyse hinsichtlich der definierten globalen geometrischen Parameter (s. Abbildung 9.3 und Tabelle 9.1) die Möglichkeit zu einer effizienten und schnellen Auswertung der Experimente. Damit können nicht nur Aussagen über den Einfluss der Prozessparameter auf das Kraterprofil (Fertigungskontrolle) oder über die Qualität der erzeugten Strukturen (Qualitätssicherung), sondern auch über die Reproduzierbarkeit der Krater (Prozesssicherheit) gemacht werden.

Auf diese Weise hilft das Profilanalyse-Werkzeug einerseits dabei, zunächst die Kontrolle über den Strukturierungsprozess zu gewinnen. Andererseits kann es später den industriellen Fertigungsprozess durch eine schnelle und effiziente Auswertung der vermessenen Strukturen unterstützen. Die Möglichkeit, das Analysewerkzeug auf einem Rechencluster zu nutzen, ermöglicht zusätzlich eine parallele Auswertung großer Serien (Stichwort „High Throughput Screening“).

Alle diese Punkte sind zum einen für ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse während der Tropfenverdunstung wichtig. Zum anderen sind sie unerlässlich für eine industrielle Anwendung der Strukturierungsmethode, wie sie [BONACCURSO *et al.* 2005a] beispielsweise im Hinblick auf die Fertigung von Mikrolinsen vorgeschlagen haben.

Ein weiterer Vorteil des vorgestellten Werkzeuges ist die Möglichkeit, den Algorithmus auf andere regelmäßige Strukturen anzupassen. Damit können z. B. auch „waffelförmige“ Strukturen (Abbildung 19.2) ausgewertet werden, wie sie durch die kontrollierte Aufquellung von Polymer substraten erzeugt werden [BONACCURSO *et al.* 2004].

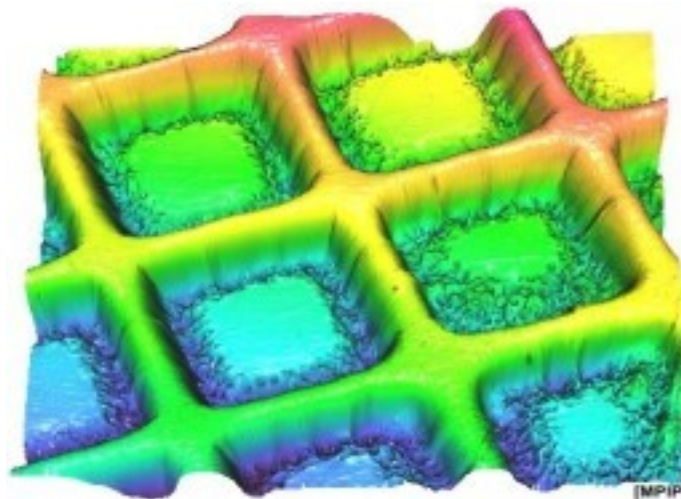


Abbildung 19.2 Durch kontrollierte Aufquellung eines Polymer substrates erzeugte, „waffelförmig“ strukturierte Oberfläche (vgl. [BONACCURSO *et al.* 2004]). Mit freundlicher Genehmigung des MPIP.

19.5 Entwicklung eines neuen Modellierungsansatzes

Eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines auf dem Stupperich'schen Modell [STUPPERICH-SEQUEIRA *et al.* 2003; STUPPERICH-SEQUEIRA *et*

al. 2006] aufbauenden, neuen Modellierungsansatzes zur Beschreibung des Verdunstungsprozesses von Toluol-Tropfen auf einem Polystyrol-Substrat.

Die hinsichtlich dieser Aufgabe im dritten Teil der Arbeit vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass durch die vollständige Formulierung des Problems in Form von partiellen Differentialgleichungen, der differenzierteren Beschreibung der von Stupperich berücksichtigten Effekte, der Hinzunahme neuer Effekte sowie der Verwendung eines adaptiven FEM-Algorithmus eine Verbesserung gegenüber dem Stupperich'schen Ansatz erzielt werden konnte. Auch wenn bisher nur eine qualitative Validierung erfolgen konnte (vgl. Kapitel 16.2), haben die vorgestellten Ergebnisse jedoch zum einen gezeigt, dass die implementierten physikalisch-chemischen Effekte (s. Tabelle 14.1) richtig beschrieben wurden. Zum anderen wurde deutlich, dass über den virtuellen Rückfluss (s. Gleichung (14.15) und Kapitel 16.2.2) mit der Krustenbildung an der Tropfenoberfläche ein weiterer Effekt beschrieben werden kann, der im Stupperich'schen Modell noch keine Berücksichtigung gefunden hat.

Obwohl eine quantitative Validierung noch aussteht und daher bis auf die Krustenbildung keine neuen Ergebnisse mit dem überarbeiteten Modellierungsansatz erzielt werden konnten, sind die bisher erzielten Ergebnisse vielversprechend. Die angesprochenen numerischen Probleme (z. B. „Nasenbildung“ am unteren Rand Γ^- ; vgl. Abbildung 16.11) sind größtenteils aus der Fachliteratur bekannt, so dass sie z. B. durch eine feinere Diskretisierung des Gitters behoben werden können (s. [JOHNSON 1987]).

19.5.1 Weitere Schritte

Aufgrund der fehlenden quantitativen Validierung ist die Anpassung des Modells an die reale Tropfengeometrie und die in Tabelle 15.2 genannten Parameter der nächste wichtige Schritt. Auf diese Weise ist dann auch ein Vergleich zwischen den Simulationen und den Experimenten möglich. Einerseits können dann Kontaktradius, Kontaktwinkel, Simulationszeit etc. mittels der aufgenommenen Videos direkt mit den experimentellen Werten verglichen werden, andererseits kann das Resultat beider Prozesse über die mit Hilfe der Profilanalyse bestimmten synthetischen Krater geschehen.

Die Genauigkeit der Simulationen kann darüber hinaus noch durch weitere Maßnahmen erhöht werden. Dazu zählt die Rücknahme der in Kapitel 14 beschriebenen Vereinfachungen, also z. B. die Berücksichtigung von konzentrationsabhängigen Konstanten oder der Dichteänderung beider Stoffe. Diese Erweiterungen sind bereits bei der Modellierung berücksichtigt, so dass das Simulationsmodell sehr schnell und einfach angepasst werden kann. Außerdem können das Modell bzw. der Simulator durch zusätzliche physikalisch-chemische Effekte ergänzt werden, falls sich durch weitere Untersuchungen herausstellt, dass diese wie die Substratquellung ebenfalls im Modell Berücksichtigung finden sollte. Der modulare Aufbau des Simulators und die Formulierung in Form

von partiellen Differentialgleichungen erweisen sich hier als sehr vorteilhaft, gerade gegenüber dem Stupperich'schen Ansatz, bei dem dies nicht möglich war.

Ist durch diese aufgezählten Maßnahmen die geforderte Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gewährleistet, können mit Hilfe des Simulators erneut Parameterstudien und Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden. Diese werden dann wiederum dazu beitragen, die komplexen Vorgänge während des Verdunstungsprozesses besser zu verstehen und zu einem tieferen Systemverständnis führen.

Eine möglichst hohe Genauigkeit der Simulationen ist auch eine notwendige Voraussetzung für die angesprochenen zusätzlichen Erweiterungen des Modells. Hier ist z. B. die Möglichkeit zu nennen, mehrere Tropfen im gleichen Krater verdunsten zu lassen und so die Entstehung der in Kapitel 15.2.1 beschriebenen Profile in Abhängigkeit der Tropfenanzahl besser verstehen zu können (vgl. Abbildung 16.1A).

Darüber hinaus kann das Modell in einem weiteren Schritt zu einem System mit zwei Lösungsmitteln ausgebaut werden. Diese Erweiterung ermöglicht dann beispielsweise die Beschreibung chemischer Reaktionen in der Lösung oder kann die Entstehung noch komplexerer Kraterstrukturen erklären, wie sie bereits experimentell in [KARABASHEVA *et al.* 2006] durch die Verwendung von zwei unterschiedlich schnell verdunstenden Lösungsmitteln gezeigt wurde.

19.5.2 Abschließende Bewertung

Im Hinblick auf eine Bewertung des neuen Modellierungsansatzes gegenüber seinem Vorgängermodell kann abschließend festgestellt werden, dass der Stupperich'sche Ansatz durch den neuen Modellierungsansatz vor allem in drei Punkten deutlich verbessert wurde:

1. Durch die vollständige Formulierung des Modells in Form von partiellen Differentialgleichungen.
2. Durch die detailliertere Beschreibung vorhandener Effekte und die zusätzliche Berücksichtigung neuer Effekte.
3. Durch die Implementierung in einer adaptiven FEM-Bibliothek, die die immer deutlicher zu Tage tretenden Schwierigkeiten der ersten Implementierung in Matlab behebt.

Gleichzeitig wurde aber auch im Rahmen der Arbeit deutlich, dass die Implementierung des neuen Modellierungsansatzes technisch sehr anspruchsvoll ist und einen hohen Aufwand nach sich zieht. Darüber hinaus bestehen noch eine Reihe numerischer Probleme, die sich z. B. in den angesprochenen numerischen Artefakten widerspiegeln (vgl. Kapitel 16.2).

Trotz dieser Probleme scheint der eingeschlagene Weg zielführend zu sein, so dass mit der kompletten Implementierung des neuen Modellierungsansatzes ein Werkzeug zur Verfügung stehen wird, das den Verdunstungsprozess von Mikrotropfen deutlich besser beschreiben kann als das Vorgängermodell. Durch seinen Einsatz sind daher neue Erkenntnisse über das komplexe Zusammenspiel der physikalisch-chemischen Effekte während der Verdunstung zu erwarten, die weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Außerdem kann das Modell jederzeit durch die Hinzunahme zusätzlicher Effekte erweitert werden, falls sich herausstellen sollte, dass diese einen wichtigen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse besitzen. Diese Möglichkeit zur Erweiterung des Modells und vor allem der Implementierung ist ein weiterer großer Vorteil des neuen Modellansatzes gegenüber dem Stupperich'schen Modell.

19.6 Substratquellung

Im Rahmen der Arbeit wurde mehrmals angesprochen, dass der Effekt der Substratquellung nach den vorliegenden Erkenntnissen in das Modell zur Beschreibung des Verdunstungsprozesses integriert werden sollte. In diesem Zusammenhang wurde jedoch gleichzeitig darauf hingewiesen, dass die Substratquellung noch nicht so weit verstanden ist, dass sie ausreichend genau modellmäßig erfasst werden kann.

Einerseits kann die Substratquellung als mögliche Erklärung für die mit Hilfe der Profilanalyse (Teil 2 der Arbeit) gefundenen Unterschiede zwischen dem Volumen des Kraterbodens (V_{KB}) und dem Volumen des Kraterwalls (V_{KW} ; vgl. Abbildung 11.1 und Tabelle 11.1) herangezogen werden. Andererseits ist der Einfluss der Substratquellung auf das Kraterprofil nach den Untersuchungen in Kapitel 17.4 keinesfalls als alleinige Erklärung für das Aufwachsen des Kraterwalls anzuführen. Dennoch hat sich gezeigt, dass er in einem Modellierungsansatz nicht vernachlässigt werden sollte. Die laufenden Arbeiten zu diesem Thema (z. B. [KRÜGER 2008]) setzen sich daher zum Ziel, diesen Effekt in den bestehenden Modellierungsansatz zu integrieren.

Es ist zu erwarten, dass durch die Berücksichtigung der Substratquellung weitere Effekte während des Verdunstungsprozesses der Mikrotropfen untersucht bzw. besser verstanden werden können, die bisher nicht oder nur unzureichend zu erklären sind. Dazu zählt auch die Untersuchung des viskoelastischen Anteils an der Deformation des Substrates (vgl. Kapitel 17.4), die mit dann bekannten orts- und zeitabhängigen E-Moduli und Viskositäten möglich wäre.

Daher sollten die bisher unternommenen Anstrengungen sowohl auf der experimentellen als auch auf der simulationstechnischen Seite weiter forciert werden, da ein besseres Verständnis über die Substratquellung insgesamt zu einem tieferen Verständnis der komplexen physikalisch-chemischen Prozesse auf der Mikro- und Nanometerskala beitragen wird.

20. Literatur

- Adam, S.; Graf, K.; Butt, H.-J. und Wiechert, W. (2005): *Polymer Swelling as a Basic Mechanism of Microarray Fabrication: Experiment & Simulation* (Konferenz Poster), Minisymposium „Lab-on-Microchip“ der DFG-Forschergruppe FOR 516, 17.-18.11.2005, Universität Siegen.
- Alberdi, A.; Merino, S.; Barragia, J. und Aranzabe, A. (2004): *Microstructured Surfaces for Tribological Applications*, in Proceedings of "Tribology and Lubrication Engineering", Esslingen, T. A. (Eds.), Eibar, Spain, 13.-15.01.2004.
- Atkins, P. W. und de Paula, J. (2001): *Physical Chemistry*, 7. Auflage, 1149 Seiten, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Benitez, P.; Minano, J. C. und Hernandez, M. (2004): *On the Analysis of Microstructured Surfaces*, in Proceedings of "Nonimaging Optics and Efficient Illumination Systems", Winston, R. und Koshel, R. J. (Eds.), Denver, Colorado, USA, 02.-04.08.2004, publ. by Proceedings of the SPIE Vol. 5529, Bellingham, Washington, USA.
- Berger, R.; Delamarche, E.; Lang, H. P.; Gerber, C.; Gimzewski, J. K.; Meyer, E. und Güntherodt, H.-J. (1997): *Surface Stress in the Self-Assembly of Alkanethiols on Gold*, in: Science, Vol. 276, Iss. 5321, Seiten 2021-2024.
- Birdi, K. S.; Vu, D. T. und Winter, A. (1989): *A Study of the Evaporation Rates of Small Water Drops Placed on a Solid Surface*, in: Journal of Physical Chemistry, Vol. 93, Iss. 9, Seiten 3702-3703.
- Bonaccurso, E. (2001): *Investigation of Electrokinetic Forces on Single Particles* (Dissertation), 80 Seiten, Fachbereich Chemie - Biologie, Universität Siegen, Siegen.
- Bonaccurso, E. und Butt, H.-J. (2005): *Microdrops on Atomic Force Microscope Cantilevers: Evaporation of Water and Spring Constant Calibration*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, Iss. 1, Seiten 253-263.
- Bonaccurso, E.; Butt, H.-J. und Graf, K. (2004): *Microarrays by Structured Substrate Swelling*, in: European Polymer Journal, Vol. 40, Iss. 5, Seiten 975-980.
- Bonaccurso, E.; Butt, H.-J.; Hankeln, B.; Niesenhaus, B. und Graf, K. (2005a): *Fabrication of Microvessels and Microlenses from Polymers by Solvent Droplets*, in: Applied Physics Letters, Vol. 86, Iss. 12, Seiten 124101.1-124101.3.
- Bonaccurso, E.; Butt, H.-J.; Lautenschlager, D.; Haschke, T. und Wiechert, W. (2005b): *Evaporation of Microdroplets Monitored with AFM Cantilevers* (Konferenz Poster), Minisymposium „Lab-on-Microchip“ der DFG-Forschergruppe FOR 516, 17.-18.11.2005, Universität Siegen.
- Bonaccurso, E.; Golovko, D. S.; Butt, H.-J.; Haschke, T.; Wiechert, W. und Schönfeld, F. (2008): *Atomic Force Microscope Cantilevers Used as Sensors for Monitoring Microdrop Evaporation (to be published)* in: Applied Scanning Probe Methods, Band 11-13 Bhushan, B.; Fuchs, H. und Tomitori, M. (Eds.), Seiten N.N., Springer Verlag, Berlin.
- Bonaccurso, E. und Graf, K. (2004): *Nanostructuring Effect of Plasma and Solvent Treatment on Polystyrene*, in: Langmuir, Vol. 20, Iss. 25, Seiten 11183-11190.
- Bonaccurso, E.; Schönfeld, F. und Butt, H.-J. (2006): *Electrostatic Forces Acting on Tip and Cantilever in Atomic Force Microscopy*, in: Physical Review B, Vol. 74, Iss. 8, Seiten 085413.1-085413.8.

- Bourges-Monnier, C. und Shanahan, M. E. R. (1995): *Influence of Evaporation on Contact Angle*, in: Langmuir, Vol. 11, Iss. 7, Seiten 2820-2829.
- Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A. und Musiol, G. (2005): *Taschenbuch der Mathematik*, 6. Auflage, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a. M.
- Butt, H.-J. (1996): *A Sensitive Method to Measure Changes in the Surface Stress of Solids*, in: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, Iss. 1, Seiten 251-260.
- Butt, H.-J. (2005): *Cylindrically Shaped Liquid Object Perpendicular to Cantilever Long Direction* (Personal Communication), 18.07.2005, Siegen.
- Butt, H.-J.; Cappella, B. und Kappl, M. (2005): *Force Measurements with the Atomic Force Microscope : Technique, Interpretation and Applications*, in: Surface Science Reports, Vol. 59, Iss. 1-6, Seiten 1-152.
- Butt, H.-J.; Golovko, D. S. und Bonaccorso, E. (2007): *On the Derivation of Young's Equation for Sessile Drops: Nonequilibrium Effects Due to Evaporation*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 111, Iss. 19, Seiten 5277-5283.
- Butt, H.-J.; Graf, K. und Kappl, M. (2006): *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2. Auflage, 386 Seiten, Wiley-VCH, Weinheim.
- Butt, H.-J. und Jaschke, M. (1995): *Calculation of Thermal Noise in Atomic Force Microscopy*, in: Nanotechnology, Vol. 6, Iss. 1, Seiten 1-7.
- Butt, H.-J.; Siedle, P.; Seifert, K.; Seeger, T.; Fendler, K.; Bamberg, E.; Goldie, K. und Engel, A. (1993): *Scan Speed Limit in Atomic Force Microscopy*, in: Journal of Microscopy, Vol. 169, Iss. 1, Seiten 75-84.
- DFG Forschergruppe FOR 516 "Physikalische und chemische Grundlagen, Komponenten und Systeme für die Lab-on-Microchip Technologie" der Universität Siegen (2003) von: Cµ, Quelle: <http://www.cu.uni-siegen.de/>, Zugriff am 11.07.2007.
- Chemnitz, S.; Ehrhardt, D. und Böhm, M. (2002): *Microfluidic on ASIC - A Novel Concept for an Integrated Lab on Chip*, in Proceedings of "6th International Conference on Microreaction Technology", New Orleans, Louisiana, USA.
- Chemnitz, S.; Schäfer, H.; Schumacher, S.; Koziy, V.; Fischer, A.; Meixner, A. J.; Ehrhardt, D. und Böhm, M. (2003): *Monolithic Integration of Polymer based Microfluidic Structures on Application Specific Integrated Circuits*, in: Proceedings of the SPIE: Smart Sensors, Actuators, and MEMS, Vol. 5116, Bellingham, Washington, USA, Vol. 5116, Seiten 782-789.
- Chen, Y.; Best, A.; Butt, H.-J.; Reinhard, B.; Haschke, T. und Wiechert, W. (2006): *Pressure Distribution in a Mechanical Microcontact*, in: Applied Physics Letters, Vol. 88, Iss. 23, Seiten 234101.1-234101.3.
- Chen, Y.; Best, A.; Haschke, T.; Wiechert, W. und Butt, H.-J. (2007): *Stress and Failure at Mechanical Contacts of Microspheres Under Uniaxial Compression*, in: Journal of Applied Physics (accepted for publication), Vol. 101, Iss. 8, Seiten 084908.1-084908.6.
- Genetic Algorithm TOOLBOX For Use with MATLAB - Version 1.2 (1999) von Chipperfield, A.; Fleming, P.; Pohlheim, H. und Fonseca, C., Department of Automatic Control and System Engineering, University of Sheffield, UK.

- Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D. und Hansma, P. K. (1993): *A Nondestructive Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Scanning Force Microscopy*, in: Review of Scientific Instruments, Vol. 64, Iss. 2, Seiten 403-405.
- Collet, P.; De Coninck, J.; Dunlop, F. und Regnard, A. (1997): *Dynamics of the Contact Line: Contact Angle Hysteresis*, in: Physical Review Letters, Vol. 79, Iss. 19, Seiten 3704-3707.
- Comsol Multiphysics 3.3 (2007) von Comsol AB, Stockholm, Sweden.
- Cordeiro, R. M. und Pakula, T. (2005): *Behavior of Evaporating Droplets at Nonsoluble and Soluble Surfaces: Modeling with Molecular Resolution*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, Iss. 9, Seiten 4152-4161.
- Craig, V. S. J.; Hyde, A. M. und Pashley, R. M. (1996): *Application of the Light-Lever Technique to the Study of Colloidal Forces*, in: Langmuir, Vol. 12, Iss. 15, Seiten 3557-3562.
- Craig, V. S. J. und Neto, C. (2001): *In Situ Calibration of Colloid Probe Cantilevers in Force Microscopy: Hydrodynamic Drag on a Sphere Approaching a Wall*, in: Langmuir, Vol. 17, Iss. 19, Seiten 6018-6022.
- Cuk, T.; Troian, S. M.; Hong, C. M. und Wagner, S. (2000): *Using Convective Flow Splitting for the Direct Printing of Fine Copper Lines*, in: Applied Physics Letters, Vol. 77, Iss. 13, Seiten 2064-2065.
- Darwin, C. (2006): *Charles Darwin: Gesammelte Werke*, 1. Auflage, übersetzt aus dem Englischen von J. Victor Carus (Eds.), 1370 Seiten, ZWEITAUSENDEINS, Frankfurt a.M.
- de Gennes, P.-G. (2002): *Solvent Evaporation of Spin Cast Films: "Crust" Effects*, in: The European Physical Journal E - Soft Matter, Vol. 7, Iss. 1, Seiten 31-34.
- Deegan, R. D. (2000): *Pattern Formation in Drying Drops*, in: Physical Review E, Vol. 61, Iss. 1, Seiten 475-485.
- Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R. und Witten, T. A. (1997): *Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops*, in: Nature, Vol. 389, Seiten 827-829.
- Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R. und Witten, T. A. (2000): *Contact Line Deposits in an Evaporating Drop*, in: Physical Review, Vol. 62, Iss. 1, Seiten 756-765.
- Erbil, H. Y. (1997): *Evaporation of Sessile Drops on Polymer Surfaces: Ellipsoidal Cap Geometry*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, Iss. 35, Seiten 6867-6873.
- Fabbri, M.; Jiang, S. und Dhir, V. K. (2005): *A Comparative Study of Cooling of High Power Density Electronics Using Sprays and Microjets*, in: Journal of Heat Transfer, Vol. 127, Iss. 1, Seiten 38-48.
- DNA Analysis Device (2007) von: Febit Biotech GmbH, Quelle: <http://www.febit.com>, Zugriff am 11.07.2007.
- Floudas, G.; Steffen, W. und Fischer, E. W. (1993): *Solvent and Polymer Dynamics in Concentrated Polystyrene/Toluene Solutions*, in: The Journal of Chemical Physics, Vol. 99, Iss. 1, Seiten 695-703.
- Gasch, R. und Knothe, K. (1989): *Strukturdynamik II. Kontinua und ihre Diskretisierung*, 336 Seiten, Springer Verlag, Berlin.

- DNA Microarraying (2007) von: Genetix GmbH, Quelle: <http://www.genetix.com/microarray/dna.asp>, Zugriff am 11.07.2007.
- Goldberg, D. E. (1989): *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, 1. Auflage, 432 Seiten, Addison-Wesley Longman, Bonn.
- Golovko, D. S.; Haschke, T.; Wiechert, W. und Bonaccorso, E. (2007): *A Nondestructive and Noncontact Method for Determining the Spring Constant of Rectangular Cantilevers: Refinement of the Cleveland Technique*, in: Review of Scientific Instruments, Vol. 78, Iss. 4, Seiten 043705.1-043705.6.
- Gonuguntla, M. und Sharma, A. (2004): *Polymer Patterns in Evaporating Droplets on Dissolving Substrates*, in: Langmuir, Vol. 20, Iss. 8, Seiten 3456-3463.
- Technische Daten zu "Polystyrol (PS)" (2007) von: Goodfellow GmbH, Quelle: <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp?MATID=ST31>, Zugriff am 06.08.2007.
- Gorand, Y.; Pauchard, L.; Calligari, G.; Hulin, J. P. und Allain, C. (2004): *Mechanical Instability Induced by the Desiccation of Sessile Drops*, in: Langmuir, Vol. 20, Iss. 12, Seiten 5138-5140.
- Grote, K.-H. und Feldhusen, J. (2004): *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, 21. Auflage, 1856 Seiten, Springer Verlag, Berlin.
- Hardt, S. (2006): *Micro- and Nanofluidics: Fundamentals & Applications*, in Proceedings of "Nanotech2006: 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show", Nano Science and Technology Institute (Eds.), Boston, Massachusetts, USA, 07.-11.05.2006, publ. by CD Publication, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Hardt, S.; Baier, T. und Schönfeld, F. (2004): *Computational Models and Methods for Microfluidics: From Flow Distributions to Mixing*, in Proceedings of "ECCOMAS2004, 4th European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering", Neittaanmäki, P.; Rossi, T.; Majava, K.; Pironneau, O.; Korotov, S.; Oñate, E.; Périaux, J. und Knörzer, D. (Eds.), Jyväskylä, Finland, 24.-28.07.2004, publ. by CD Publication, Department of Mathematical Information Technology, University of Jyväskylä, Jyväskylä, Finland.
- Haschke, T. (2004): *Evaporating Droplets as a Model System for Lab-on-a-Chip-Applications: Experiment and Simulation* (Vortrag), 22. CADFEM Users' Meeting, 11.11.2004, Dresden.
- Haschke, T. (2005a): *Modeling and Simulation of Physico-Chemical Processes in Microcompartments* (Konferenz Poster), Workshop der ASIM - Arbeitsgemeinschaft Simulation, Fachgruppe 1, 09.-11.03.2005, Bergische Universität Wuppertal.
- Haschke, T. (2005b): *Modelling and Data Evaluation in Micro Droplet Research*, in: FOMAAS Statusreport 2002-2005, Wiechert, W. (Eds.), publ. by FOMAAS - Forschungszentrum für Multidisziplinäre Analysen und Angewandte Systemoptimierung, Siegen, ISBN: 3-00-017769-8.
- Haschke, T. (2006): *Evaporation of Solvent Microdrops on Polymer Substrates: Crater Geometries and Parameter Sensitivity Analysis* (Vortrag), Second International Conference on Transport Phenomena in Micro and Nanodevices, 11.06.2006, Barga, Italy.
- Haschke, T.; Bonaccorso, E.; Butt, H.-J.; Lautenschlager, D.; Schönfeld, F. und Wiechert, W. (2006a): *Sessile-drop-induced Bending of Atomic Force Microscope*

- Cantilevers: A Model System for Monitoring Microdrop Evaporation*, in: Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 16, Seiten 2273-2280.
- Haschke, T.; Bonaccorso, E.; Butt, H.-J.; Schönfeld, F. und Wiechert, W. (2006b): *Simulation of Evaporating Droplets on AFM-Cantilevers II: Confocal Microscopy and Transversal Bending*, in Proceedings of "COMSOL Anwenderkonferenz 2006", Frankfurt a. M., publ. by FEMLAB GmbH, Göttingen.
- Haschke, T.; Graf, K.; Bonaccorso, E.; Li, G.; Suttmeier, F.-T. und Wiechert, W. (2006c): *Evaporation of Solvent Microdrops on Polymer Substrates: Crater Geometries and Parameter Sensitivity Analysis*, in Proceedings of "Second International Conference on Transport Phenomena in Micro and Nanodevices", Gad-el-Hak, M. (Eds.), Barga, Italy, 11.-15.06.2006, publ. by CD Publication, Engineering Conference International, Brooklyn, New York.
- Haschke, T.; Lautenschlager, D.; Bonaccorso, E.; Butt, H.-J.; Schönfeld, F. und Wiechert, W. (2006d): *Simulation of Microdrop Induced Deflections of Atomic Force Microscope Cantilevers* (Konferenz Poster), International Workshop on Nanomechanical Sensors, 7.-10.Mai 2006, Danmarks Tekniske Universitet, Copenhagen, Denmark.
- Haschke, T.; Lautenschlager, D.; Wiechert, W.; Bonaccorso, E. und Butt, H.-J. (2005a): *Simulation of Evaporating Droplets on AFM-Cantilevers*, in Proceedings of "FEMLAB Konferenz 2005", Frankfurt a. M., publ. by FEMLAB GmbH, Göttingen.
- Haschke, T.; Payer, H.; Bonaccorso, E.; Graf, K. und Wiechert, W. (2006e): *Profile Evaluation of Micro Reaction Volumes* (Konferenz Poster), Workshop der ASIM - Arbeitsgemeinschaft Simulation, Fachgruppe 1, 22.-24.02.2006, TU München.
- Haschke, T.; Stupperich-Sequeira, C.; Bonaccorso, E.; Graf, K. und Wiechert, W. (2004): *An Engineering Model for the Evaporation of Solute Droplets on Polymer Substrates*, in Proceedings of "International Conference on Transport Phenomena in Micro and Nanodevices", Gad-el-Hak, M. (Eds.), Kona Coast, Hawaii, USA, 17.-21.10.2004, publ. by CD Publication, Engineering Conference International, Brooklyn, New York, USA.
- Haschke, T.; Stupperich, C.; Graf, K. und Wiechert, W. (2005b): *A Model for the Evaporation of Solute Droplets on Polymer Substrates* (Konferenz Poster), Minisymposium „Lab-on-Microchip“ der DFG-Forschergruppe FOR 516, 17.-18.11.2005, Universität Siegen.
- Haschke, T.; Suttmeier, F.-T.; Bonaccorso, E.; Graf, K.; Butt, H.-J. und Wiechert, W. (2007a): *Numerical Simulation of the Evaporation Process of Solute Droplets on Polymer Substrates* (Konferenz Poster), Workshop der ASIM - Arbeitsgemeinschaft Simulation, Fachgruppe 1, 28.02.-02.03.2006, RWTH Aachen.
- Haschke, T. und Wiechert, W. (2005): *Lab-on-a-Chip-Technology*, in: FOMAAS Statusreport 2002-2005, Wiechert, W. (Eds.), publ. by FOMAAS - Forschungszentrum für Multidisziplinäre Analysen und Angewandte Systemoptimierung, Siegen, ISBN: 3-00-017769-8.
- Haschke, T.; Wiechert, W.; Graf, K.; Bonaccorso, E.; Li, G. und Suttmeier, F.-T. (2007b): *Evaporation of Solvent Microdrops on Polymer Substrates: From Well Controlled Experiments to Mathematical Models and Back*, in: Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering, Vol. 11, Iss. 1, Seiten 31-41.

- Head, D. A. (2006): *Modeling the Elastic Deformation of Polymer Crusts Formed by Sessile Droplet Evaporation*, in: Physical Review E, Vol. 74, Iss. 2, Seiten 021601.1-021601.8.
- Heilmann, J. und Lindqvist, U. (2000): *Effect of Drop Size on Print Quality in Continuous Ink Jet Printing*, in: Journal of Imaging Science and Technology, Vol. 44, Iss. 6, Seiten 491-494.
- Hoßfeld, W.; Wittwer, V.; Nitz, P.; Gombert, A.; Bläsi, B.; Bühler, C.; Walze, G. und Georg, A. (2003): *Application of Microstructured Surfaces in Architectural Glazings*, in Proceedings of "Glass Processing Days, 8th International Conference on Architectural and Automotive Glas 2003", Vitkala, J. (Eds.), Tampere, Finland, June 15 - 18, 2003.
- Hu, H. und Larson, R. G. (2002): *Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 106, Iss. 6, Seiten 1334-1344.
- Hu, H. und Larson, R. G. (2005): *Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet*, in: Langmuir, Vol. 21, Iss. 9, Seiten 3963-3971.
- Hutter, J. L. und Bechhoefer, J. (1993): *Calibration of Atomic Force Microscope Tips*, in: Review of Scientific Instruments, Vol. 64, Iss. 7, Seiten 1868-1873.
- Properties of Silicon at 300K* (2007) von: IC Knowledge, Quelle: http://www.icknowledge.com/misc_technology/Silicon%20properties.pdf, Zugriff am 30.01.2007.
- Ichikawa, Y. und Toriwaki, J.-I. (1996): *Confocal Microscope 3D Visualizing Method for Fine Surface Characterization of Microstructures*, in Proceedings of "Flatness, Roughness, and Discrete Defect Characterization for Computer Disks, Wafers, and Flat Panel Displays II", Stover, J. C. (Eds.), Denver, Colorado, USA, publ. by Proceeding of SPIE Vol. 2862, Bellingham, Washington, USA.
- Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH* (2007) von: IMM, Quelle: <http://www.imm-mainz.de/>, Zugriff am 11.07.2007.
- New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties: Silicon* (2007) von: Ioffe Institute, Quelle: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVANSM/Semicond/Si/index.html>, Zugriff am 30.01.2007.
- Ionescu, R. E.; Marks, R. S. und Gheber, L. A. (2003): *Nanolithography Using Protease Etching of Protein Surfaces*, in: Nano Letters, Vol. 3, Iss. 12, Seiten 1639-1642.
- Hochgeschwindigkeitskamera Systeme* (2007) von: IS – Imaging Solutions GmbH, Quelle: http://www.imaging-solutions.de/Info_Produkte_Kameras.htm, Zugriff am 09.08.2007.
- Johnson, C. (1987): *Numerical Solutions of Partial Differential Equations by FEM*, 1. Auflage, 278 Seiten, Studentlitteratur, Lund, Sweden.
- Kagerer, B.; Brodmann, R.; Valentin, J.; Filzek, J. und Popp, U. (2002): *3D-Confocal Microscopy for Surface Analysis of Microstructured Materials*, in Proceedings of "Optical Scanning 2002", Sagan, S. F.; Marshall, G. F. und Beiser, L. (Eds.), Seattle, Washington, USA, publ. by Proceedings of SPIE Vol. 4773, Bellingham, Washington, USA.
- Kajiya, T.; Nishitani, E.; Yamaue, T. und Doi, M. (2006): *Piling-to-buckling Transition in the Drying Process of Polymer Solution Drop on Substrate Having a Large Contact Angle*, in: Physical Review E, Vol. 73, Iss. 1, Seiten 011601.1-011601.5.

- Kalsani, V.; Bodenstedt, H.; Fenske, D. und Schmittl, M. (2005): *Supramolecular Copper Phenanthroline Racks: Structures, Mechanistic Insight and Dynamic Nature*, in: European Journal of Inorganic Chemistry Vol. 2005, Iss. 10, Seiten 1841-1849.
- Karabasheva, S.; Balushev, S. und Graf, K. (2006): *Microstructures on Soluble Polymer Surfaces Via Drop Deposition of Solvent Mixtures*, in: Applied Physics Letters, Vol. 89, Iss. 3, Seiten 031110.1 - 031110.3.
- Kawase, T.; Siringhaus, H.; Friend, R. H. und Shimoda, T. (2001): *Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits*, in: Advanced Materials, Vol. 13, Iss. 21, Seiten 1601-1605.
- Krol, S.; Nolte, M.; Diaspro, A.; Mazza, D.; Magrassi, R.; Gliozzi, A. und Fery, A. (2005): *Encapsulated Living Cells on Microstructured Surfaces*, in: Langmuir, Vol. 21, Iss. 2, Seiten 705-709.
- Krüger, T. (2008): *Modellierung und Simulation von Micro-Quellungsprozessen in Polymeren (in preparation)* (Dissertation), N.N. Seiten, betreut durch die Arbeitsgruppe für Wissenschaftliches Rechnen, Fachbereich Mathematik, Universität Siegen, Siegen.
- Lautenschlager, D. (2007): *FEM-Simulationen von Mikrotropfen auf RKM-Cantilevern* (Studienarbeit), 65 Seiten, betreut durch den Lehrstuhl für Simulationstechnik und Informatik im Maschinenbau, Institut für Systemtechnik, Fachbereich Maschinentechnik, Universität Siegen, Siegen.
- Lautenschlager, D.; Haschke, T.; Wiechert, W.; Bonaccorso, E. und Butt, H.-J. (2005): *Calibration of AFM Cantilevers for Experiments with Evaporating Droplets* (Konferenz Poster), Minisymposium „Lab-on-Microchip“ der DFG-Forschergruppe FOR 516, 17.-18.11.2005, Universität Siegen.
- Li, G.; Butt, H.-J. und Graf, K. (2006a): *Microstructures by Solvent Drop Evaporation on Polymer Surfaces: Dependence on Molar Mass*, in: Langmuir, Vol. 22, Iss. 26, Seiten 11395-11399.
- Li, G.; Höhn, N. und Graf, K. (2006b): *Microtopologies in Polymer Surfaces by Solvent Drops in Contact and Noncontact Mode*, in: Applied Physics Letters, Vol. 89, Iss. 24, Seiten 241920.1 - 241920.3.
- Liu, R.; Gao, X.; Adams, J. und Oppermann, W. (2005): *A Fluorescence Correlation Spectroscopy Study on the Self-Diffusion of Polystyrene Chains in Dilute and Semidilute Solution*, in: Macromolecules, Vol. 38, Iss. 21, Seiten 8845-8849.
- Maeda, N. und Senden, T. J. (2000): *A Method for the Calibration of Force Microscopy Cantilevers via Hydrodynamic Drag* in: Langmuir, Vol. 16, Iss. 24, Seiten 9282-9286.
- Magnani, A.; Priamo, A.; Pasqui, D. und Barbucci, R. (2003): *Cell Behaviour of Chemically Microstructured Surfaces*, in: Material Science and Engineering: C, Vol. 23, Iss. 3, Seiten 315-328.
- Manz, A.; Graber, N. und Widmer, H. M. (1990): *Miniaturized Total Chemical Analysis Systems: A Novel Concept for Chemical Sensing*, in: Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 1, Iss. 1-6, Seiten 244-248.
- McCreeedy, T. (2000): *Fabrication Techniques and Materials Commonly Used for the Production of Microreactors and Micro Total Analytical Systems*, in: Trends in Analytical Chemistry, Vol. 19, Iss. 6, Seiten 396-401.

- McDonald, P. J.; Godward, J.; Sackin, R. und Sear, R. P. (2001): *Surface Flux Limited Diffusion of Solvent into Polymer*, in: *Macromolecules*, Vol. 34, Iss. 4, Seiten 1048-1057.
- McHale, G.; Rowan, S. M.; Newton, M. I. und Banerjee, M. K. (1998): *Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface*, in: *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, Iss. 11, Seiten 1964-1967.
- Material Properties: Silicon (Si), bulk* (2007) von: MEMS and Nanotechnology Clearinghouse, Quelle: <http://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/>, Zugriff am 28.02.2007.
- Meric, R. A. und Erbil, H. Y. (1998): *Evaporation of Sessile Drops on Solid Surfaces: Pseudospherical Cap Geometry*, in: *Langmuir*, Vol. 14, Iss. 7, Seiten 1915-1920.
- Miller-Chou, B. A. und Koenig, J. L. (2003): *A Review of Polymer Dissolution*, in: *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, Iss. 8, Seiten 1223-1270.
- Min, G.; Savin, D.; Gu, Z.; Patterson, G. D.; Kim, S. H.; Ramsay, D. J.; Fishman, D.; Ivanov, I.; Sheina, E.; Slaby, E. und Oliver, J. (2003): *Solution Characterization of Monodisperse Atactic Polystyrenes by Static and Dynamic Light Scattering*, in: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 8, Iss. 3, Seiten 187-207.
- Möhwald, H.; Antonietti, M.; Fratzl, P.; Lipowsky, R. und Gupta, H. S. (2004): *Jahresbericht 2003 - 2004*, Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam.
- Mollaret, R.; Sefiane, K.; Christy, J. R. E. und Veyret, D. (2004): *Experimental and Numerical Investigation of Evaporation into Air of a Drop on a Heated Surface*, in: *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 82, Iss. A4 Special Issue: 8th UK National Heat Transfer Conference, Seiten 471-480.
- Morozumi, Y.; Ishizuka, H. und Fukai, J. (2004): *Solute Deposit During Evaporation of a Sessile Binary Liquid Micro-Droplet on a Substrate*, in: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 37, Iss. 9, Seiten 778-784.
- Arbeitskreis "Physik der Polymere"*, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz (2007) von: MPIP, Quelle: <http://www.mpip-mainz.mpg.de/groups/butt>, Zugriff am 11.07.2007.
- Müller-Plathe, F. (1996): *Local Structure and Dynamics in Solvent-Swollen Polymers*, in: *Macromolecules*, Vol. 29, Iss. 13, Seiten 4782-4791.
- Nguyen, V. X. und Stebe, K. J. (2002): *Patterning of Small Particles by a Surfactant-Enhanced Marangoni-Bénard Instability*, in: *Physical Review Letters*, Vol. 88, Iss. 16, Seiten 164501.1-164501.4.
- Nun, E.; Oles, M.; Schleich, B.; Adler, H. J. und Potje-Kamloth, K. (2002): *Lotus-Effect®: Surfaces*, in: *Die Makromolekulare Chemie. Macromolecular symposia* Vol. 187, Seiten 677-682.
- Osfouri, S.; Stano, P. und Luisi, P. L. (2005): *Condensed DNA in Lipid Microcompartments*, in: *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, Iss. 42, Seiten 19929-19935.
- Pauchard, L. und Allain, C. (2003): *Stable and Unstable Surface Evolution During the Drying of a Polymer Solution Drop*, in: *Physical Review E*, Vol. 68, Iss. 5, Seiten 052801.1-052801.4.

- Payer, H.; Haschke, T.; Graf, K.; Bonaccorso, E. und Wiechert, W. (2006): *Evaluation of Microstructure Profiles on Polymer Substrates* (Konferenz Poster), IMRET 9, 06.-08.09.2006, Potsdam.
- Payer, H.; Haschke, T.; Reichardt, R.; Li, G.; Graf, K. und Wiechert, W. (2007): *Profile Analysis of Regularly Microstructured Surfaces*, in: Fluid Dynamics & Material Processing (submitted), Vol. N.N., Iss. N.N., Seiten N.N.
- Payer, H.; Haschke, T.; Wiechert, W.; Bonaccorso, E.; Graf, K. und Butt, H.-J. (2005): *Profile Analysis of Micro Reaction Volumes on Polystyrene Substrates* (Konferenz Poster), Minisymposium „Lab-on-Microchip“ der DFG-Forschergruppe FOR 516, 17.-18.11.2005, Universität Siegen.
- Pericet-Camara, R.; Bonaccorso, E. und Graf, K. (2007a): *Microstructuring of polystyrene surfaces by non-solvent sessile droplets*, in: Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (to be submitted), Vol. N.N., Iss. N.N., Seiten N.N.
- Pericet-Camara, R.; Haschke, T.; Wiechert, W.; Graf, K. und Bonaccorso, E. (2007b): *Influence of Drop Size and Young's Modulus on the Deformation of Soft, Elastic Surfaces by Microdrops (in preparation)*, in: N.N., Vol. N.N., Iss. N.N., Seiten N.N.
- Pham, N. T.; McHale, G.; Newton, M. I.; Carroll, B. J. und Rowan, S. M. (2004): *Application of the Quartz Crystal Microbalance to the Evaporation of Colloidal Suspension Droplets*, in: Langmuir, Vol. 20, Iss. 3, Seiten 841-847.
- Phillies, G. D. J. (1986): *Universal Scaling Equation for Self-Diffusion by Macromolecules in Solution*, in: Macromolecules, Vol. 19, Iss. 9, Seiten 2367-2376.
- Picknett, R. G. und Bexon, R. (1977): *The Evaporation of Sessile or Pendant Drops in Still Air*, in: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 61, Seiten 336-350.
- Pickup, S. und Blum, F. D. (1989): *Self-Diffusion of Toluene in Polystyrene Solutions*, in: Macromolecules, Vol. 22, Iss. 10, Seiten 3961-3968.
- Prautzsch, H.; Böhm, W. und Paluszny, M. (2001): *Bezier and B-Spline Techniques*, 1. Auflage, 304 Seiten, Springer Verlag, Berlin.
- Preuss, M. und Butt, H.-J. (1998): *Direct Measurement of Particle-Bubble Interactions in Aqueous Electrolyte: Dependence on Surfactant*, in: Langmuir, Vol. 14, Iss. 12, Seiten 3164-3174.
- Renardy, Y.; Popinet, S.; Duchemin, L.; Renardy, M.; Zaleski, S.; Josserand, C.; Dru-mright-Clarke, M. A.; Richard, D.; Clanet, C. und Quéré, D. (2003): *Pyramidal and Toroidal Water Drops After Impact on a Solid Surface*, in: Journal of Fluid Mechanics, Vol. 484, Seiten 69-83.
- Roberts, A. J. (1994): *One Dimensional Introduction to Continuum Mechanics*, 1. Auflage, 162 Seiten, World Scientific Publishing, New Jersey, USA.
- Rowan, S. M.; Newton, M. I. und McHale, G. (1995): *Evaporation of Microdroplets and the Wetting of Solid Surfaces*, in: Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, Iss. 35, Seiten 13268-13271.
- Sader, J. E.; Chon, J. W. M. und Mulvaney, P. (1999): *Calibration of Rectangular Atomic Force Microscope Cantilevers*, in: Review of Scientific Instruments, Vol. 70, Iss. 10, Seiten 3967-3969.

- Sauer, H. (1999): *Untersuchung zur Haftung von Metallschichten auf Kunststoffen* (Dissertation), 167 Seiten, Institut für Werkstofftechnik, Labor für Oberflächentechnik, Universität Siegen, Siegen.
- Schäfer, H.; Chemnitz, S.; Schumacher, S.; Koziy, V.; Fischer, A.; Meixner, A. J.; Ehrhardt, D. und Böhm, M. (2003a): *Microfluidics Meets Thin Film Electronics - A New Approach towards an Integrated Intelligent Lab-on-a-Chip*, in Proceedings of "Smart Sensors, Actuators, and MEMS", Chiao, J.-C.; Varadan, V. K. und Cane, C. (Eds.), Maspalomas, Gran Canaria, Spain, 19.-21.05.2003, publ. by Proceedings of the SPIE Vol. 5116, Bellingham, Washington, USA.
- Schäfer, H.; Chemnitz, S.; Seibel, K.; Koziy, V.; Fischer, A.; Ehrhardt, D. und Böhm, M. (2003b): *A New Technology for an Application Specific Lab-on-Microchip*, in Proceedings of "Nano-Micro-Interface Conference (NAMIX) 2003", Berlin, 26.-28.05.2003.
- Schmittl, M.; Kalsani, V. und Bats, J. W. (2005): *Metal-Driven and Covalent Synthesis of Supramolecular Grids from Racks: A Convergent Approach to Heterometallic and Heteroleptic Nanostructures*, in: Inorganic Chemistry, Vol. 44, Iss. 12, Seiten 4115-4117.
- Schöler, L.; Lange, B.; Seibel, K.; Schäfer, H.; Walder, M.; Friedrich, N.; Ehrhardt, D.; Schönfeld, F.; Zech, G. und Böhm, M. (2005): *Monolithically Integrated Micro Flow Sensor for Lab-on-Chip Applications*, in: Microelectronic Engineering, Vol. 78-79, Seiten 164-170.
- Schönfeld, F. (2005): *Micro Multiphase Flows in CFD Simulations*, in Proceedings of "Nanotech2005: 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show", Nano Science and Technology Institute (Eds.), Anaheim, California, USA 08.-12.05.2005, publ. by CD Publication, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, Massachusetts, USA.
- Schönfeld, F. (2007): *Einfluss der Marangoni-Konvektion auf die Verdunstungskinetik bei Mikrotropfen* (Personal Communication), 24.09.2007, Siegen.
- Seemann, R.; Brinkmann, M.; Kramer, E. J.; Lange, F. F. und Lipowsky, R. (2004): *Wetting Morphologies at Microstructured Surfaces*, in: Proceedings of the National Academy of Science, Vol. 102, Iss. 6, Seiten 1848-1852.
- Service, R. F. (1998): *Microchip Arrays Put DNA on the Spot*, in: Science, Vol. 282, Iss. 5388, Seiten 396-399.
- Shastry, A.; Case, M. J. und Böhringer, K. F. (2006): *Directing Droplets Using Microstructured Surfaces*, in: Langmuir, Vol. 22, Iss. 14, Seiten 6161.1-6161.7.
- Lehrstuhl für Simulationstechnik und Informatik im Maschinenbau, Fachbereich Maschinenbau, Universität Siegen (2007) von: Simtec, Quelle: <http://www.uni-siegen.de/fb11/simtec/>, Zugriff am 27.06.2007.
- Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. und Woo, E. P. (2000): *High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits*, in: Science, Vol. 290, Iss. 5000, Seiten 2123-2126.
- Soolaman, D. M. und Yu, H.-Z. (2005): *Water Microdroplets on Molecularly Tailored Surfaces: Correlation Between Wetting Hysteresis and Evaporation Mode Switching*, in: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, Iss. 38, Seiten 17967-17973.

- Stupperich-Sequeira, C.; Graf, K. und Wiechert, W. (2003): *Modelling of the Production of Microwells*, in Proceedings of "4th Mathmod", Troch, I. und Breitenecker, F. (Eds.), Vienna, Austria, 05.-07.02. 2003, publ. by Conference Proceedings "4th Mathmod" in: ARGESIM-Reports, Vienna, Austria.
- Stupperich-Sequeira, C.; Graf, K. und Wiechert, W. (2006): *Modelling and Simulation of Micro-well Formation*, in: Mathematical and Computer Modelling of Dynamical Systems, Vol. 12, Iss. 4, Seiten 263-276.
- Suttmeier, F.-T. (2007): *On Concepts of PDE-Software: The Cellwise Oriented Approach in DEAL.*, in: International Mathematical Forum, Vol. 2, Iss. 1, Seiten 1-20.
- DEAL (1992) von Suttmeier, F.-T. und Kanschat, G., Heidelberg.
- DEAL (2007) von: Suttmeier, F.-T. und Kanschat, G., Quelle: <http://www.math.uni-siegen.de/suttmeier/deal/deal.html>, Zugriff am 27.08.2007.
- MatLab R2006a (2007) von The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA.
- Torii, A.; Sasaki, M.; Hane, K. und Okuma, S. (1996): *A Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Atomic Force Microscopy* in: Measurement Science & Technology, Vol. 7, Iss. 2, Seiten 179-184.
- Tortonese, M. und Kirk, M. (1997): *Characterization of Application-specific Probes for SPMs*, in Proceedings of "Proceedings of the SPIE Vol. 3009: Imaging and Fabrication, Bellingham, Washington, USA", Michalske, T. A. und Wendman, M. A. (Eds.), San Jose, California, USA.
- Tullo, A. H. (2002): *Automotive Coatings*, in: Chemical and Engineering News, Vol. 80, Iss. 42, Seiten 27-30.
- Ulmke, H.; Wriedt, T. und Baukhage, K. (2001): *Piezoelectric Droplet Generator for the Calibration of Particle-Sizing Instruments*, in: Chemical Engineering & Technology, Vol. 24, Iss. 3, Seiten 265-268.
- Ulrich, S.; Stoll, S. und Pefferkorn, E. (2003): *Computer Simulations of Homogeneous Deposition of Liquid Droplets*, in: Langmuir, Vol. 20, Iss. 5, Seiten 1763-1771.
- Valentin, J. (2006): *Mikrooptiken optisch vermessen*, in: Sonderdruck aus der Fachzeitschrift "Mikroproduktion" (Band 2/2006), Seiten 1-4.
- Veenstra, T. T.; Tiggelaar, R. M.; Sanders, R. G. P.; Berenschot, J. W.; Gardeniers, J. G. E.; Wissink, J.; Mateman, R.; Elwenspoek, M. C. und van den Berg, A. (2001): *Monolithic Versus Modular Integration of a Micro-fia System for Ammonium Determination*, in Proceedings of "6th International Conference on Micro Total Analysis Systems Conference (microTAS)", Nara, Japan, 03.-07.11.2001, publ. by Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Niederlande.
- Genetischer Algorithmus (2007) von: Wikipedia, Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/Genetischer_Algorithmus, Zugriff am 27.06.2007.
- Arbeitsgruppe "Wissenschaftliches Rechnen", Fachbereich Mathematik, Universität Siegen (2007) von: WiR AG, Quelle: <http://www.uni-siegen.de/fb6/wir/>, Zugriff am 11.07.2007.
- Zhang, R.; Adam, S.; Wiechert, W.; Graf, K. und Berger, R. (2006a): *Study of Mass Change of Polystyrene Particle Upon Exposure to Toluene Vapor Using Micro-mechanical Cantilevers*, in Proceedings of "International Workshop on Nanomechanical Sensors", Copenhagen, Denmark, 07.-10.05.2006.

Zhang, R.; Graf, K. und Berger, R. (2006b): *Swelling of Cross-linked Polystyrene Spheres in Toulene Vapor*, in: Applied Physics Letters, Vol. 89, Iss. 22, Seiten 223114.1-223114.3.