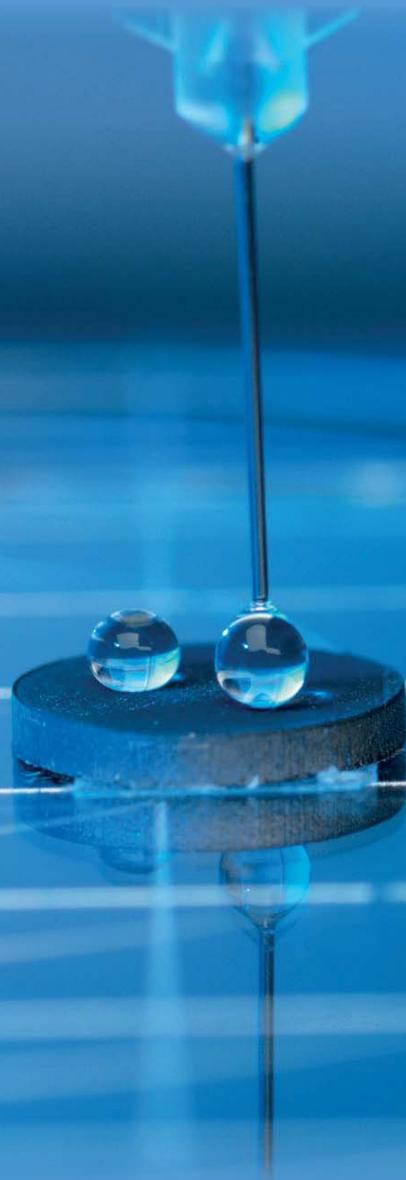


Elena Fadeeva

Funktionalisierung von Metalloberflächen durch Femtosekundenlaserstrahlung



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Funktionalisierung von Metalloberflächen durch Femtosekundenlaserstrahlung





Funktionalisierung von Metalloberflächen durch Femtosekundenlaserstrahlung

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Elena Fadeeva

geboren am 15.10.1972 in Sankt Petersburg

2014



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: Hannover, Univ., Diss., 2014

Vorsitzender: Prof. Dr. Rolf J. Haug

1. Referent: Prof. Dr. Boris Chichkov

2. Referent: Prof. Dr. Alexander Horn

Tag der Promotion: 10. November 2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-886-1

eISBN 978-3-7369-4886-0



Vorwort, Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Laser Zentrum Hannover e.V. Meine Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 599 „Zukunftsfähige bioresorbierbare und permanente Implantate aus metallischen und keramischen Werkstoffen“ finanziell unterstützt.

Ich danke Herrn Prof. Chichkov für die Möglichkeit die Promotion durchzuführen, seine Unterstützung und für die Übernahme des ersten Referates. Meinem herzlichen Dank gilt Prof. Dr. Alexander Horn für die fachliche Korrektur meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferats. Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof. Haug für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Sigrun Schroth-Wiechert (Fachsprachenzentrum der Leibniz Universität Hannover) für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit und Dr. Elke Mittag für den Coaching-Prozess während der schwierigen Phase des Zusammenschreibens.

Ich danke zudem allen Kollegen und Studenten der Abteilung Nanotechnologie und Produktions- und Systemtechnik und insbesondere Jürgen Koch, Dr. Sabrina Schlie-Wolter, Claudia Unger, Andrea Deiwick, Dr. Lothar Koch, Dr. Kotaro Obata, Viktor Schutz, Rainer Gebauer, Dr. Tatiana Melnyk, Dr. Andrey Evlyukhin und Dr. Roman Kiyon für ihre Hilfe und die stets gute Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich allen Kollegen des Sonderforschungsbereichs 599 und insbesondere Dr. Gerrit Paasche, Dr. Wibke Dempwolf, Dr. Uta Reich, Dr. Kirsten Wissel, Dr. Athanasia Warnecke, Dr. Pooyan Alious und Dr. Andreas Winkel. Die Arbeit im SFB 599 war angenehm, abwechslungsreich und sehr interessant.

Des Weiteren danke ich allen Partnern, mit den ich im Rahmen zahlreicher Kooperationen zusammengearbeitet habe, und insbesondere Prof. Elena Ivanova (Swinburne University of Technology) und Dr. Anatoliy Vorobyev (University of Rochester).

Ein herzlicher Dank geht an meine liebe Familie und Freunde für ihre wertvolle Unterstützung.



Eine superhydrophobe Funktionalisierung der Oberflächen von Metallobjekten ist für verschiedene Anwendungen im Flugzeug-, Schiff-, Windkraftwerk- und Maschinenbau sowie in der Biomedizintechnik von großer Bedeutung. Dabei ist eines der Hauptmerkmale der superhydrophoben Oberflächen deren spezifische Oberflächenstruktur. In dieser Arbeit wird eine universale Strukturierungstechnik – Ablation durch ultrakurzgepulste Laserstrahlung – angewendet, um die Oberflächen von Metallproben superhydrophob zu funktionalisieren. Verschiedene quasiperiodische Strukturen, die spontan unter Laserbestrahlung entstehen und deren Abmessungen viel kleiner als der Fokusbereich der Laserstrahlung sind, können durch diese Technik generiert werden. Die Untersuchung der Benetzungseigenschaften von quasiperiodischen Strukturen auf Metallen wurde durchgeführt. Die Strukturtypen, die für die superhydrophobe Funktionalisierung der Metalloberflächen geeignet sind, wurden definiert. Die quantitativen Charakteristiken von strukturierten superhydrophoben Metalloberflächen wurden ermittelt und mit Charakteristiken von natürlichen superhydrophoben Oberflächen verglichen. Der Einfluss der ultrakurzgepulsten Laserstrahlung auf die chemische Komposition der Metalloberflächen wurde untersucht und diskutiert. Des Weiteren wurde die Funktion der superhydrophoben Metalloberflächen nach der Immersion ins Wasser und unter der Einwirkung von Vibration untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass in beiden Fällen die Lufteinschlüsse in der Struktur durch Wasser ersetzt werden, was zum Verlust der superhydrophoben Eigenschaften führt. Eine Lösung dieses Problems – die Infusion der Struktur mit einem Schmiermittel – wurde vorgeschlagen und in diesem Zusammenhang die Benetzung der strukturierten Metalloberflächen nach der Infusion mit Schmiermittel untersucht. Ferner wurde die Wechselwirkung der strukturierten superhydrophoben Oberflächen mit Bakterien untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Steigung der bakteriellen Adhäsion mit dem Ersetzen der Luft auf superhydrophoben, spike-strukturierten Oberflächen infolge der Immersion im Wasser zusammenhängt. Bei der Adhäsion der Zellen zu einer vollständig benetzten Oberfläche spielen geometrische Parameter der Struktur eine entscheidende Rolle. Da die Zellen bei der Wechselwirkung mit Strukturen, die Abmessungen kleiner oder gleich der Zellgröße haben, zu dem oberen Bereich der Struktur adhären, kann die Kontaktfläche, die die Zelle für die Adhäsion zur Verfügung hat, durch Strukturierung effektiv reduziert werden. Infolgedessen kann die Zelladhäsion und somit die Zellproliferation gehemmt werden. Da die kritische minimale Fläche, die die Zelle für die Adhäsion braucht, vom Zelltyp abhängig ist, können verschiedene Zelltypen selektiv beeinflusst werden.



Superhydrophobic functionalization of the surfaces of metallic objects has a wide range of applications including optimization of the performance of construction materials, marine crafts, aircrafts, automobiles, refrigeration machines, wind power stations, medical devices and many others. Thereby, one of the key features of man-made superhydrophobic surfaces is a particular surface structure. In this work, a universal structuring technique – ablation using ultra-short pulsed laser irradiation – is applied for superhydrophobic functionalization of metal samples. Different quasi-periodical structures, which are generated spontaneously under laser radiation with dimensions much smaller than the focus diameter of laser irradiation, can be fabricated on metal surfaces using this technique. A study of wettability of metal samples after structuring with different quasi-periodical structures was performed. The structure types, which are suitable for superhydrophobic functionalization on metals, were determined. The quantitative characterisation of structured superhydrophobic metal surface was performed, and the obtained data were compared with characteristics of natural superhydrophobic surfaces. The influence of ultra-short on chemical composition of metal surfaces pulsed laser irradiation was investigated and discussed. The performance of superhydrophobic metal surfaces while immersed in water and under vibration was studied. It was found that in both cases, the replacement of trapped air in the structure by water leads to a loss of the superhydrophobic properties. A solution to this problem – infusion of the structure with a lubricant – was suggested, and wettability of the structured metal surfaces after infusion with a lubricant was studied. Moreover, bacterial adhesion to the structured superhydrophobic surfaces was investigated. It was shown that an increasing amount of adherent bacterial cells coincides with the replacement of trapped air by the incubation medium. Concerning cell adhesion to fully wetted structured surface the geometrical parameters of the structure play an important role. Due to cell interaction with structures whose dimensions are smaller or equal to cell size, cells adhere to the top of the surface features. Therefore, the contact solid surface available for cell adhesion can be reduced. In this way, cell adhesion and therefore cell proliferation can be suppressed. While the minimal critical surface which is necessary for successful cell adhesion and proliferation depends on the cell type, different cell types can be controlled selectively.





Gott schuf die Materie, aber die Oberfläche ist ein Werk des Teufels.

Wolfgang Pauli

Es lohnt sich immer, in die Oberfläche zu investieren.

Frauenmagazin





Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	13
2 Theoretische Grundlagen	16
2.1 Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung	16
2.1.1 Energieabsorption	17
2.1.2 Thermalisation	18
2.1.3 Ablation	21
2.2 Kurzpulslasergenerierte Oberflächenstrukturen	27
2.2.1 Geometrisch definierte Strukturen	28
2.2.2 Quasiperiodisch definierte Strukturen	29
2.3 Benetzbarkeit	39
2.3.1 Benetzbarkeit eines Drei-Phasen-Systems	39
2.3.2 Kontaktwinkel auf strukturierten Oberflächen	42
2.3.3 Flüssigkeitsabweisende Oberflächen	48
2.3.4 Benetzbarkeitssteuerung durch Strukturierung der Oberflächen mit Ultrakurzpulslaserstrahlung	49
2.4 Wechselwirkung zwischen Oberflächenstrukturen und Zellen	51
2.4.1 Gewebezellen	52
2.4.2 Bakterien	55
3 Experimentelle Grundlagen	58
3.1 Pulsenergie und Fluenz	58
3.2 Der Versuchsaufbau	58
3.3 Strahlformung	59
3.4 Charakterisierung der lasergenerierten Strukturen	61
3.5 Charakterisierung der Benetzbarkeit	62
3.6 Elektrochemische Charakterisierung	66
4 Ergebnisse und Diskussion	68
4.1 Superhydrophobe Oberfläche auf Metallen durch Strukturierung mit Femtosekundenlaserstrahlung	68
4.1.1 Natürliche Vorbilder	68
4.1.2 Strukturierung von Metalloberflächen mit Femtosekundenlaserstrahlung	71



4.1.3 Einfluss der Femtosekundenlaserstrahlung auf die chemische Zusammensetzung von Metalloberflächen	81
4.1.4 Charakterisierung der Benetzbarkeit der strukturierten Metalloberflächen	87
4.1.5 Übergang von einem heterogenen zu einem homogenen Benetzungsszenario (Cassie-Wenzel-Übergang) auf superhydrophoben Metalloberflächen	94
4.1.6 Beschichtung der strukturierten Oberflächen mit niederenergetischen Polymeren und Infusion mit Schmiermitteln	99
4.2 Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Bakterien	104
4.3 Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Gewebezellen	109
5 Zusammenfassung und Ausblick	129
6 Anhang	133
6.1 Literaturverzeichnis	133
6.2 Liste eigener Publikationen	141
6.3 Femtosekundenlasersystem	143
6.4 Qualitative Beschreibung des Einflusses der Struktur auf die Flüssigkeitsausbreitung	145



1 Einleitung

In der Natur sind Oberflächen selten glatt. Sie weisen meistens eine spezifische Textur auf, die im Laufe der Evolution für die bestimmten Bedürfnisse des Lebewesens optimiert wurden. So ist zum Beispiel eine Schlüsseleigenschaft des Lotusblattes die Antihaftefunktion, die dessen einzigartige Oberflächenstruktur ausmacht.

Auch bei Oberflächen industriell hergestellter Objekte können die Funktionen nach dem Vorbild der Natur optimiert werden. Eine der Eigenschaften, die durch eine Strukturierung weitgehend beeinflusst werden kann, ist die Oberflächenbenetzung. Durch die Strukturierung kann die Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit in Abhängigkeit von dem Benetzungsszenario entweder vergrößert oder reduziert werden. Dabei benetzt im ersten Fall die Flüssigkeit die strukturierte Oberfläche komplett und im zweiten Fall befinden sich Lufteinschlüsse in der Struktur. Die Realisation des letztgenannten Szenarios führt wegen der starken Reduktion des Festkörperanteils und der Erhöhung des Luftanteils unter dem Wasser zu den superhydrophoben Eigenschaften. Ferner ist die Wechselwirkung vom alloplastischen Material mit Gewebezellen und Bakterien von der Beschaffenheit seiner Oberfläche abhängig. In diesem Fall kann die Grenzfläche zwischen Festkörper und Zelle auch durch Strukturierung vergrößert oder reduziert und somit die Adhäsion und Proliferation der Zellen kontrolliert werden.

Die Strukturierung der Oberfläche mit dem Ziel, bestimmte Charakteristiken bzw. Funktionen zu optimieren, kann als physikalische Funktionalisierung bezeichnet werden. Die Strukturierung der Oberflächen mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung hat viele Vorteile für die Funktionalisierung der Oberflächen: (1) Diese Technologie kann für fast alle Festkörpermateriale, einschließlich aller Metalle, angewendet werden; (2) dadurch ist eine flexible und kontrollierbare Strukturierung der Proben mit komplexen Formen möglich. (3) Diese Technik ist besonders geeignet für ein schnelles Screening der Eignung der verschiedenen Strukturen für eine bestimmte Anwendung; (4) die Strukturierung kann unter normalen Umgebungsbedingungen, d. h. ohne einen speziellen Reinraum, durchgeführt werden. Die Strukturierung erfolgt dabei durch Ablation (Materialabtrag von der Probe durch Laserstrahlung). Durch Laserablation können sowohl Strukturen definierter Geometrie als auch verschiedene quasiperiodische Strukturen generiert werden. Die quasiperiodischen Strukturen entstehen spontan unter Laserbestrahlung und haben geometrische Abmessungen,



die viel kleiner als der Fokusbereich des Laserstrahls sind. Da diese Strukturen eine Regelmäßigkeit in ihrer Anordnung aufweisen, werden sie auch als quasiperiodische Strukturen bezeichnet.

Diese Arbeit befasst sich mit der Beantwortung folgender Fragestellungen: Welche quasiperiodischen Strukturen sind für die superhydrophobe Funktionalisierung von Metalloberflächen geeignet? Sind diese quasiperiodischen Strukturen für alle Metalle universal? Wie wird die chemische Komposition der Metalloberfläche durch die Wechselwirkung mit Laserstrahlung geändert? Welche quantitativen Charakteristiken der Benetzung haben laserstrukturierte Oberflächen? Welche Strukturen sind geeignet für die Beeinflussung des Zellverhaltens? Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung?

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im zweiten Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Ultrakurzpulslaser-Materie-Wechselwirkung veranschaulicht und theoretisch beschrieben. Des Weiteren wird auf die geometrischen Parameter der kurzpulslasergenerierten Strukturen eingegangen. Darüber hinaus werden die Modelle, die die Benetzung strukturierter Oberflächen beschreiben, dargestellt. Gesondert werden dabei die superhydrophoben Oberflächen aufgeführt. Abschließend werden die Grundlagen der Wechselwirkung zwischen strukturierten Oberflächen und Zellen wiedergegeben.

Im dritten Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit zusammengefasst. Es werden der Versuchsaufbau zur Oberflächenstrukturierung und die Methoden zur Charakterisierung strukturierter Oberflächen vorgestellt.

Im vierten Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Dabei wird zunächst die Benetzung der natürlichen superhydrophoben Oberflächen des Lotusblattes und des Zikadenflügels charakterisiert und die geometrischen Parameter ihrer Oberflächenstruktur quantifiziert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Experimente zur Generierung und Charakterisierung von quasiperiodischen Strukturen – Spikes – vorgestellt. Die Universalität der Strukturierung mit Spikes im Hinblick auf diverse Metalle wird diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse der Experimente zur Generierung weiterer quasiperiodischer Strukturen – Ripples und eine Kombination von Mikro- und Nanorauigkeit – dargestellt. Der Einfluss der Laserstrahlung auf die chemische Komposition der Metalloberflächen wird diskutiert. Die Strukturen, die für die Herstellung der superhydrophoben Oberflächen auf Metallen geeignet sind, werden definiert. Schließlich werden die Ergebnisse der Charakterisierung von den durch Laserstrahlung strukturierten



superhydrophoben Oberflächen dargestellt. Außerdem werden die Resultate der Charakterisierung der strukturierten Oberflächen in Kombination mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung und einer Infusion mit Schmiermittel aufgeführt. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Wechselwirkung der strukturierten Oberflächen mit Zellen wiedergegeben. Gesondert wird dabei auf den Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung eingegangen.

Im Appendix wird eine Beschreibung des verwendeten Lasersystems (A), eine qualitative Beschreibung des Einflusses der Struktur auf die Flüssigkeitsausbreitung (B) gegeben.



2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung

Das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und einem Festkörper ist sowohl von den Eigenschaften des Lasers (Pulsdauer τ_L , Wellenlänge λ und Fluenz F (Energie pro Fläche)) als auch von optischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des Festkörpers abhängig. Die Prozesse, die während der Wechselwirkung ablaufen, können grob in drei Phasen unterschieden werden:

- **Energieabsorption,**
- **Thermalisation,**
- **Ablation.**

Die Zeitdauer der Energieabsorption ist durch die Dauer des Laserpulses (τ_L) bestimmt. Die Thermalisation endet nach dem Erreichen des Gleichgewichts zwischen Elektronen und Gitter. Die dazu notwendige Zeit (τ_{TER}) beträgt 10^{-12} bis 10^{-11} s [Siegal1995].

Die Definition von „langem“ und „kurzem“ Laserpuls basiert nach [Linde1997] auf dem Vergleich von Laserpulsdauer τ_L und Zeitdauer der Thermalisationsphase τ_{TER} . Für die „langen“ Laserpulse ($\tau_L \gg \tau_{\text{TER}}$) wird das Elektronen-Gitter-Gleichgewicht noch während der Energieabsorptionsphase erreicht. Ist die Laserpulsdauer „kurz“ ($\tau_L \ll \tau_{\text{TER}}$), wird der Festkörper in einen starken Nichtgleichgewichtszustand gebracht. In diesem Fall bei mäßigen Mengen absorbiertes Laserenergie vollziehen sich die einzelnen Phasen der Laser-Material-Wechselwirkung auf verschiedenen Zeitskalen und können unabhängig voneinander betrachtet werden.

In dieser Arbeit wird die Materialbearbeitung ausschließlich mit Femtosekundenlaserstrahlung durchgeführt. Dementsprechend werden im Weiteren die einzelnen Phasen der Laser-Materie-Wechselwirkung mit kurzen Laserpulsen ausführlicher dargestellt.



2.1.1 Energieabsorption

Metalle

In Metallen wird die Laserpulsenergie zumeist durch ein Subsystem der freien Elektronen absorbiert. Die Absorption eines Photons durch ein Elektron mit darauffolgender Erhöhung der kinetischen Energie des Elektrons wird als inverse Bremsstrahlung bezeichnet. Absorption in Metallen kann als ein quasi-linearer Prozess betrachtet werden. Dies ermöglicht die Verwendung des Beer-Lambert-Gesetzes für die Beschreibung der Energiedeposition in Metallen:

$$I(t, z) = I_0(t) \exp(-\alpha z) \quad (2.1)$$

Dabei sind $I_0(t)$ die Intensität des einfallenden Laserlichtes, $I(t)$ die Intensität des transmittierten Laserlichtes, α der Absorptionskoeffizient bei den verwendeten Laserwellenlängen und z die Dicke der durchstrahlten Probe.

Es wird angenommen, dass der Absorptionskoeffizient α einen konstanten Wert hat. Dieser Koeffizient ist für das gegebene Metall von den verwendeten Laserwellenlängen abhängig und wird durch die Dichte der freien Elektronen im Material bestimmt. Diese Annahme ist aber nicht exakt, da die Ionisation in Metallen nicht berücksichtigt wird [Bulgakova2010].

Halbleiter und Dielektrika

In Dielektrika und Halbleitern ist die Dichte der freien Elektronen bei Raumtemperatur deutlich geringer als in Metallen. Die bereits existierenden freien Elektronen sind die Folge thermischer Anregung oder von Fehlstellen im Gitter. Deshalb werden in Bandlückenmaterialien vor dem Absorptionsbeginn durch Ionisation freie Elektronen generiert. Zu den Ionisationsmechanismen gehören Stoß-, Multiphotonen- und Tunnelionisation [Jiang2003].

2.1.2 Thermalisation

Nach der Absorption der Ultrakurzpulslaserstrahlung erfolgt die Thermalisation. In dieser Phase können drei charakteristische Zeitintervalle entsprechend der folgenden drei Relaxationsphasen der optisch angeregten Elektronen unterschieden werden [Hohlfeld2000]:

- (1) Direkt nach der Energieabsorption befindet sich das Subsystem der Elektronen in einem Ungleichgewichtszustand (Abbildung 2.1, links). Zwei konkurrierende Prozesse laufen ab: der ballistische Transport der angeregten Elektronen in der Probentiefe und die Ausbildung der Elektronentemperatur (T_e) durch Stoßprozesse zwischen angeregten Elektronen und Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus.
- (2) Nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts innerhalb des Elektronensubsystems können die Elektronen durch eine Fermi-Verteilung charakterisiert werden (Abbildung 2.1, Mitte). Die Elektronentemperatur (T_e) ist am Anfang viel höher als die Gittertemperatur (T_i). Infolge des existierenden Temperaturgradienten diffundieren die heißen Elektronen in die Tiefe des Materials. Dies erfolgt jedoch mit langsameren Geschwindigkeiten im Vergleich zu dem ballistischen Transport. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist der Grund für das Abkühlen des Elektronensystems und eine Einschränkung in Bezug auf die Diffusionslänge der Elektronen.
- (3) Anschließend erreichen Elektronen und Gitter einen thermischen Gleichgewichtszustand. Aufgrund des erheblichen Unterschiedes der Wärmekapazitäten der Elektronen und des Gitters ist die Temperatur, die den Gleichgewichtszustand charakterisiert, ein bis zwei Größenordnungen kleiner im Vergleich zu der anfänglichen Elektronentemperatur (T_e). Der restliche Temperaturgradient ist dementsprechend schwach. Ein finaler Wärmetransport ist die Folge dieses Gradienten und der Wärmeleitfähigkeit des Gitters.

Diese Prozesse sind anschaulich in Abbildung 2.1 dargestellt.

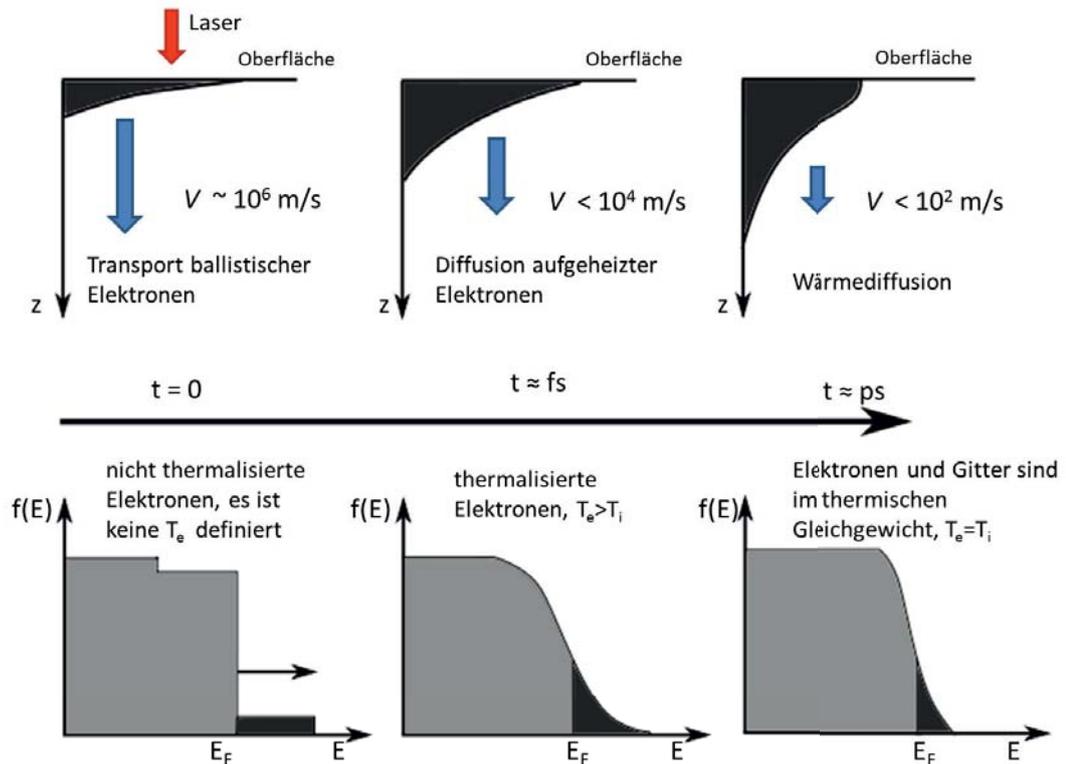


Abbildung 2.1: Verschiedene Stadien der Relaxation der durch Laserpuls eingebrachten Energie in Metalle, modifiziert nach [Hohlfeld2000]

Das Zwei-Temperatur-Modell

Die zeitliche Entwicklung der Temperaturen der Elektronen und des Gitters nach der Wechselwirkung mit kurzen Laserpulsen kann im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben werden [Anisimov 1974].

Das Zwei-Temperatur-Modell betrachtet das Material als Kontinuum. Unter Kontinuum wird ein homogenes Medium verstanden, das durch makroskopische Eigenschaften und Parameter, wie z. B. Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Absorption, charakterisiert werden kann. Eine der Charakteristiken eines Kontinuums ist die Temperatur. Im Wesentlichen beschreibt das Zwei-Temperatur-Modell die Wechselwirkung zwischen den zwei Kontinuen Elektronensystem und Gittersystem mit dem gestörten Gleichgewicht dazwischen. Dabei befindet sich jedes System in einem lokalen Gleichgewicht. Der Energieaustausch kann durch die Gleichung

$$-C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (2.2)$$



beschrieben werden, wobei C_e und C_i die spezifischen Wärmekapazitäten des Elektronen- bzw. Gittersystems und T_e und T_i die dazugehörigen Temperaturen sind. Der Faktor γ gibt die Stärke der Kopplung zwischen dem Elektronensystem und dem Gittersystem an und ist materialspezifisch.

Die gesamte zeit- und ortsabhängige Energiebilanz des Prozesses basiert auf der Aufheizung der Elektronen durch Absorption der Laserenergie als Quellterm $S(t, z)$ sowie den Gradienten des Wärmestroms, der nach dem fourierschen Gesetz berechnet wird. Im eindimensionalen Fall lauten die Gleichungen

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S(t, z) \quad (2.3)$$

und

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} k_i \frac{\partial T_i}{\partial z} + \gamma(T_e - T_i) \quad (2.4)$$

mit z als Richtungscoordinate senkrecht zur Festkörperoberfläche, $S(t, z) = I_0(t)(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z)$ als die durch Laserstrahlung ins Elektronengas eingebrachte Energie pro Zeit und Volumen, $I_0(t)(1 - R)$ als die an der Oberfläche vorliegende Intensität der Strahlung, die sich aus der auftreffenden Intensität $I_0(t)$ und der Reflektivität R des Metalls ergibt, sowie α als Absorptionskoeffizient. Die Koeffizienten k_e und k_i stellen die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen bzw. des Gitters dar. Da die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen viel größer als die des Gitters ist, wird der Wärmeleitungsterm der Gittergleichung in den meisten Fällen vernachlässigt [Rethfeld2000].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Energieabsorption und die Thermalisierung im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben werden können. Der prädikative Wert der Kontinuum-Modelle für z. B. die Beschreibung der Ablation ist durch die Notwendigkeit von A-priori-Annahmen über Mechanismen und Kinetik der simulierten Prozesse begrenzt. Deshalb wird die Modellierung der schnellen Phasenübergänge und des Materialabtrages oft im Rahmen der Molekulardynamik (MD) vorgenommen.

Molekulardynamik (MD)

Die Molekulardynamik (MD) umfasst Computersimulationen, die die zeitliche Entwicklung eines Systems der wechselwirkenden Teilchen (Atome, Moleküle usw.) beschreiben können



[Frenkel2001]. Dabei werden die klassischen Bewegungsgleichungen für ein isoliertes System, das aus N -Teilchen besteht, wie folgt gelöst:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (2.5)$$

Dabei sind m_i und r_i die Masse und der Radiusvektor der i -Teilchen und F_i die Kraft, die auf die i -Teilchen von allen anderen Teilchen des Systems ausgeübt wird. Die Kraft F_i kann mithilfe der potenziellen Energie der Teilchenwechselwirkung $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ ausgerechnet werden:

$$F_i = - \frac{\partial}{\partial r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.6)$$

Wenn die Anfangsbedingungen (die anfänglichen Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen im System) und die potenzielle Energie der Teilchenwechselwirkung gegeben sind, können die Bewegungsgleichungen (2.5) numerisch gelöst werden. Die Ergebnisse der MD-Berechnungen sind Trajektorien (Ort und Geschwindigkeit) aller Teilchen in Abhängigkeit von der Zeit. Dies ermöglicht die Berechnung der Änderungen in der Struktur und der thermodynamischen Parameter des Systems. Die Nachteile der MD-Berechnungen sind die begrenzten Längs- und Zeitskalen (typischerweise zehn nm und wenige ns), auf denen die Modellierung erfolgt.

Hybride Kontinuum-atomistische Modelle [Ivanov2003, Schafer2002, Lorazo2003, Zhigilei2010] kombinieren die Vorteile des Zwei-Temperatur-Modells mit den MD-Methoden. Dabei wird die Energieabsorption und Thermalisation in Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells beschrieben, während die Phasenübergänge und die Ablation durch die Methoden der MD simuliert werden.

2.1.3 Ablation

Experimente zur Untersuchung des Materialabtrags

In der finalen Phase der Laser-Material-Wechselwirkung findet der Materialabtrag von der Oberfläche aus statt. Die Zeitdauer dieser Phase wird durch die Geschwindigkeit des Massentransportes bestimmt. Diese Zeitbestimmung basiert auf den Pump-Probe-Experimenten [Linde1997, Sokolowski-Tinten1998, Linde2000], bei denen die Probe von einem Pump-Puls, der eine Modifikation in der Probe erzeugt, angeregt wird. Nach einer

optisch einstellbaren Zeitverzögerung trifft ein Probe-Puls, dessen Energie das betrachtete System nicht beeinflusst, die angeregte Oberfläche. Die reflektierte Strahlung wird mit hochauflösender optischer Mikroskopie untersucht. Bei der Verwendung dieser experimentellen Methode wurde eine charakteristische Ringstruktur (Abbildung 2.2) einige Nanosekunden nach der Wechselwirkung des Pump-Pulses ($\tau_L = 100$ fs, Fluenz etwas über der Ablationsschwelle) mit verschiedenen untersuchten Materialien (z. B. Si, GaAs, Ti, Au, Al) beobachtet.

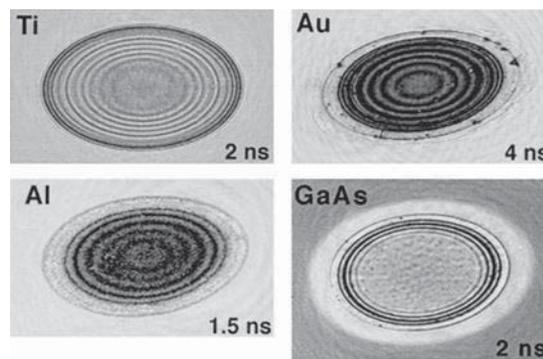


Abbildung 2.2: Ringstruktur auf verschiedenen Materialien [Linde2000]

Die Experimente mit den Probe-Pulsen verschiedener Wellenlänge haben gezeigt, dass es sich bei der Ringstruktur um newtonsche Ringe handelt. Daraus folgt, dass während der Ablation zwei optisch scharfe, reflektierende Oberflächen vorliegen. Das ablatierte Material befindet sich dazwischen, ist transparent und wird durch einen hohen Brechungsindex ($n > 2$) charakterisiert. Die aus diesen Experimenten abgeschätzte Geschwindigkeit der mittleren, ablatierten Materialschicht beträgt ca. 1000 m/s. Die newtonschen Ringe können ab einer bestimmten Schwellfluenz beobachtet werden. Bei großen Laserfluenzen werden die newtonschen Ringe nicht mehr beobachtet. Dies spiegelt die zeitliche Evolution und die physikalischen Eigenschaften der ablatierten Materialschicht wider.

Die nach der Ablation mit kurzen Laserpulsen modifizierten Festkörperoberflächen wurden detailliert in anderen Experimenten untersucht. [Nolte1997, Hertel2001] Es hat sich herausgestellt, dass die Materialabtragqualität stark von der Menge der laserdeponierten Energie abhängt. Es existieren unterschiedliche Ablationsregime, die sich sowohl durch die verschiedenen Abhängigkeiten der mittleren Ablationstiefe pro Puls als Funktion der Fluenz als auch durch unterschiedliche Ablationsbodenrauigkeiten unterscheiden. Dieses Verhalten

wird als universell sowohl für Metalle [Nolte1997] als auch für nicht metallische Werkstoffe [Hertel2001] betrachtet (Abbildung 2.3).

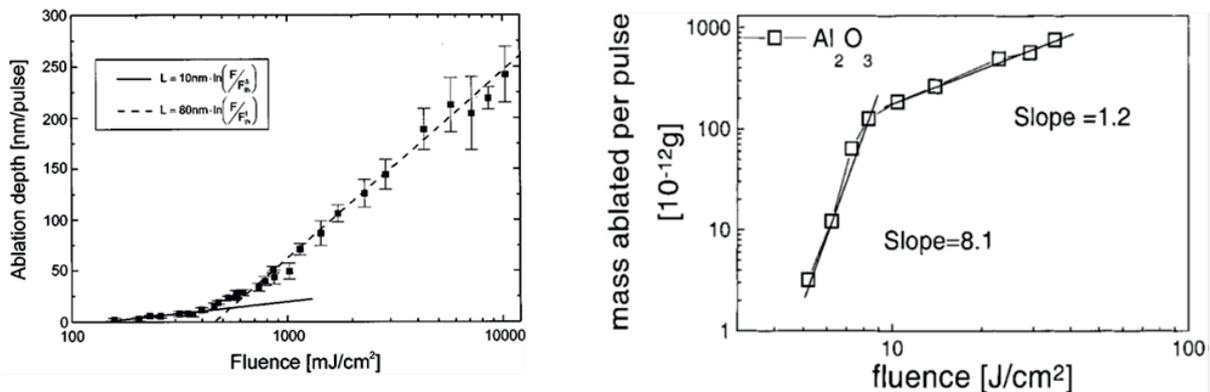


Abbildung 2.3: Mittlere Ablationstiefe in Kupfer (links, [Nolte1997]) und in $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rechts, [Hertel2001]) pro Puls als Funktion der Fluenz zeigt zwei unterschiedliche Regime im Bereich der niedrigen und höheren Fluenzen.

Für den Bereich der kleinen Fluenzen (auch „gentle“ Ablation genannt) ist eine niedrige Ablationsrate (z. B. 20 bis 30 nm per Puls für Al_2O_3 [Hertel2001]) charakteristisch. Darüber hinaus deutet eine Steigung von ≈ 8 in diesem Bereich in dem Diagramm für Al_2O_3 auf einen hohen Grad der optischen Anregung hin (Fotoionisation). Die Ablationsbodenrauigkeit ist in diesem Fall gering (einige nm). In [Nolte1997, Hertel2001] wurde auch gezeigt, dass die „gentle“ Ablation nur bei der Wechselwirkung mit Ultrakurzpulslaserstrahlung ($\tau_L < 1$ ps) beobachtet wird. Der Bereich der großen Fluenzen (auch „strong“ Ablation genannt) wird durch eine höhere Ablationsrate (ca. 200 bis 300 nm per Puls für Al_2O_3 [Hertel2001]) und eine Ablationsbodenrauigkeit im Mikrometerbereich charakterisiert. Die Morphologie der Rauigkeit deutet auf einen Prozess thermischer Natur hin.

In [Nolte1997] wurden die „gentle“ Ablation mit der optischen Eindringtiefe $\delta = 1/\alpha$ und die „strong“ Ablation mit der thermischen Eindringtiefe $l = (D\tau_\alpha)^{1/2}$ der absorbierten Laserpulsenergie in Zusammenhang gebracht. Dabei ist D das thermische Diffusionskoeffizient der Elektronen, τ_α die Ablationsdauer und α der Absorptionskoeffizient bei den verwendeten Laserwellenlängen. Somit können zwei charakteristische Fälle unterschieden werden. Im Bereich niedriger Fluenzen („gentle“ Ablation) ist die Dichte der aufgeheizten Elektronen niedrig. Der Energietransfer zwischen Elektronen und Gitter erfolgt



deshalb nur im Bereich der optischen Eindringtiefe. Damit ist die Ablationstiefe geringer als die optische Eindringtiefe. Im Bereich der hohen Fluenzen („strong“ Ablation) wird die Diffusionslänge der aufgeheizten Elektronen signifikant. Die Ablationstiefe ist deshalb größer als die optische Eindringtiefe. Dies führt zu höheren Ablationsraten und erklärt die Spuren der thermischen Prozesse auf der Ablationsbodenrauigkeit.

Ablationsmechanismen

Die Expansion des laserangeregten Materials stellt einen relativ langsamen Prozess dar, weil dieser die Bewegung der Bestandteile des Materials einschließt. Prozesse der Materialexpansion vollziehen sich in der Zeit von mehreren Hundert ps bis zu ns. Im Weiteren wird eine Übersicht der heute meist diskutierten Mechanismen der Laserablation gegeben.

- **Desorption und normales Verdampfen**

Die Wechselwirkung des Materials mit Laserstrahlung niedriger Fluenzen ($F < F_{th}$) führt zur thermisch aktivierten Desorption der Partikel (Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen) von der Probenoberfläche [Zhigilei2000]. Die MD-Simulationsergebnisse zeigen, dass dieser Prozess unabhängig von der Laserpulsdauer stattfindet. Wird die Schwellfluenz überschritten, steigt die Menge des ablatierten Materials um eine Größenordnung. Dabei ändert sich der Abtragmechanismus von normalem Verdampfen zur kollektiven Ablation der makroskopischen Materialmenge.

- **Coulomb-Explosion**

Das fundamentale Konzept der Coulomb-Explosion basiert auf der Tatsache, dass der laserbestrahlte Festkörper infolge der Fotoemission der Elektronen eine hohe positive Ladung bekommt. Wird die Ladungsneutralität nicht wieder hergestellt, wird die Abstoßungskraft zwischen den Ionen die Stärke der Gitterbindungsenergie überschreiten. Dies führt zur Desintegration der oberen Schichten des Festkörpers. Der Kontinuum-Modell-Ansatz [Bulgakova2010] zeigte, dass dieser Mechanismus nur für Dielektrika (z. B. Saphir) im Laserfluenzbereich nahe der Abtragschwelle relevant ist. Bei Halbleitern und Metallen führen die hohe Elektronenmobilität und die vorhandene frei Elektronen bei großer Dichte zur Abschirmung der positiven Ladung, sodass die resultierende Feldstärke nicht ausreichend für die elektrostatische Zerlegung der Festkörper ist. Dieser Ablationsmechanismus erklärt die Existenz der „gentle“ Ablation für Dielektrika [Hertel2001].

- **Vorderseite-Spallation**

Die Geschwindigkeit der Energieabsorption ist, neben der Menge der deponierten Laserenergie und deren Verteilung, ein ausschlaggebender Faktor für die Etablierung des Ablationsmechanismus. Eine schnelle Aufheizung des Festkörpers mit kurzen Laserpulsen führt zum Auftreten hoher thermoelastischer Druckspannungen in den oberen Schichten des Materials. Bei Wirkung einer Druckspannung auf die Probenoberfläche kann eine starke Zugspannung entstehen. Dies hat eine mechanische Zerstörung des Materials und stimulierte Kavitationen oder Fragmentationen in der metastabilen Schmelze, die nahe der Probenoberfläche vorhanden ist, zur Folge. In Analogie zur „Spallation“ (Abspaltung), die die Zerstörung bei der Reflexion der Druckwelle von der Rückseite der Probe beschreibt, kann dieser Prozess als „Vorderseite-Spallation“ bezeichnet werden [Zhigilei2004, Zhigilei2009]. Prozesse der fotomechanischen Spallation der Vorder- und Rückseite der bestrahlten Proben sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

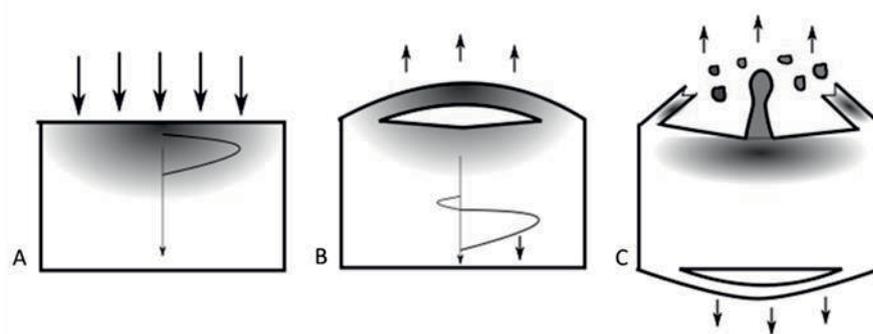


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der fotomechanischen Spallation der Vorder- und Rückseite der bestrahlten Proben: Entstehung der hohen Druckspannung in der Oberflächenschicht der Probe (A); Druckwellenausbreitung in der Probentiefe, Bildung der Zugwelle, Abspaltung der Vorderseite der Probe: Dicke der abgeschalteten Schicht entspricht der Strecke, bei der die Zugspannung die Zugfestigkeit der Probe überschreitet (Probe ist üblicherweise geschmolzen) (B); die Druckwelle interagiert mit der Rückseite der Probe, was zur Abspaltung der Rückseite führt, die abgespaltene Vorderschicht zerfällt (C); modifiziert nach [Zhigilei2010].

Die MD-Simulationen haben gezeigt, dass die Hauptmechanismen der Vorderschicht-Spallation Bildung, Vergrößerung, Fusion und Perkolation von Poren darstellen [Zhigilei2004, Zhigilei2009]. Der Beitrag der fotomechanischen Effekte in der Laserablation wird durch den Grad der Spannungslokalisierung bestimmt. Da dieser Prozess bei



Laserfluenzen nahe der Ablationsschwelle auftritt, kann Vorderseite-Spallation als einer der Hauptmechanismen bei der „gentle“ Ablation betrachtet werden.

- **Phasenexplosion**

Bei diesem Ablationsmechanismus geht ein Festkörper nach der Wechselwirkung mit Ultrakurzpulslaserstrahlung in den Zustand der überhitzten Flüssigkeit über, erreicht die Grenze seiner thermodynamischen Stabilität und durchläuft einen schnellen („explosiven“) Phasenübergang. Dabei wird die überhitzte Flüssigkeit in eine Zwei-Phasen-Mischung von Dampf und Flüssigkeitströpfchen überführt. Die heterogene Zwei-Phasen-Mischung mit einer niedrigen Dichte befindet sich zwischen dem nicht ablatierten Bereich des Festkörpers und einer dünnen, sich bewegenden, Materialschicht. Die Ausbildung dieser Schicht wurde in [Anisimov2006] modelliert. Die Expansion des mit der Laserstrahlung aufgeheizten Materievolumens im Vakuum tritt in einer Dekompressionswelle auf. Die Reflexion der Dekompressionswelle von der nicht-ablatierten Festkörperoberfläche führt zur Formation der dünnen, kondensierten Materialschicht, die sich mit einer konstanten Geschwindigkeit fortbewegt. In [Anisimov2006] wurde auch gezeigt, dass die Schichtdicke mit der verwendeten Laserfluenz korreliert. Die Beobachtung der newtonschen Ringe in den Pump-Probe-Experimenten wird als eine Bestätigung dieses Ablationsmechanismus betrachtet. Die Phasenexplosion wird als Hauptmechanismus der Laserablation mit den kurzen Pulsen bei mäßigen Laserfluenzen betrachtet [Bulgakova2002, Rethfeld2004, Zhigilei2009, Lewis2010].

- **Fragmentation**

Fragmentation wird als Prozess definiert, bei dem das ursprünglich homogene Material infolge einer Außenwirkung oder einer Expansion in Fragmente zerfällt. Die fotomechanische Fragmentation des Materials, das in einem überkritischen Fluid-Zustand expandiert, wird in [Perez2003] als einer der Mechanismen der Ablation bei höheren Laserfluenzen vorgeschlagen. Das Ergebnis der MD-Simulationen – Massen-Verteilung der Fragmente in der Ablationsproduktwolke – kann bei höheren Laserfluenzen nicht mehr durch eine Phasenexplosion erklärt werden und deutet auf eine Fragmentation als Ablationsmechanismus hin. Unabhängig davon wird die Fragmentation auch in [Glover2003] als Ablationsmechanismus vorgeschlagen.

- **Direkter Festkörper-Plasma-Übergang**

Bei der Wechselwirkung mit Laserpulsen höherer Intensitäten ($> 10^{14}$ W/cm²) wird auch ein direkter Festkörper-Plasma-Übergang als möglicher Abtragmechanismus genannt [Rethfeld2004]. Ein Festkörper wird dabei ionisiert. Infolge der Ionisation wird ein heißes,



nahezu festkörperdichtes Plasma erzeugt. Die Energie der angeregten Elektronen wird in diesem Fall viel höher sein als die Bindungsenergie des Festkörpers, sodass ein direkter Festkörper-Plasma-Übergang möglich wird.

Die hier aufgeführten Modelle der Laserablation ermöglichen, trotz vieler Vereinfachungen, sich an die Komplexität der Prozesse der Ablation mit kurzen Laserpulsen anzunähern. Allerdings macht es die Vielfältigkeit der Prozesse, die bei der Ablation mit kurzen Laserpulsen ablaufen, heutzutage nicht möglich, einen bestimmten Ablationsmechanismus explizit den definierten Prozessparametern zuzuordnen. Deswegen sollen die einzelnen Mechanismen erst dann als Hauptmechanismen betrachtet werden, wenn sie eine dominierende Rolle spielen. Der Fachausdruck der fotomechanischen Ablation oder „Vorderseite-Spallation“ wird dementsprechend für die Beschreibung der Ablationsregime benutzt, bei denen die thermoelastischen Spannungen eine dominierende Rolle spielen und die Prozesse der Dampfbildung zweitrangig sind. Bei der Phasenexplosion hingegen ist die Dampfbildung ein Hauptprozess, der zu der Ejektion des Materials führt.

2.2 Kurzpulslasergenerierte Oberflächenstrukturen

Nach der Ablation kühlt sich die Festkörperoberfläche mit einer Geschwindigkeit von 10^{13} bis 10^{15} K/s ab [Zavestovskaya2008] und die wiedererstarteten Bereiche resultieren in Oberflächenstrukturen. In Abbildung 2.5 sind die Wechselwirkungsprozesse zwischen der Femtosekundenlaserstrahlung und einem Festkörper zusammengefasst.

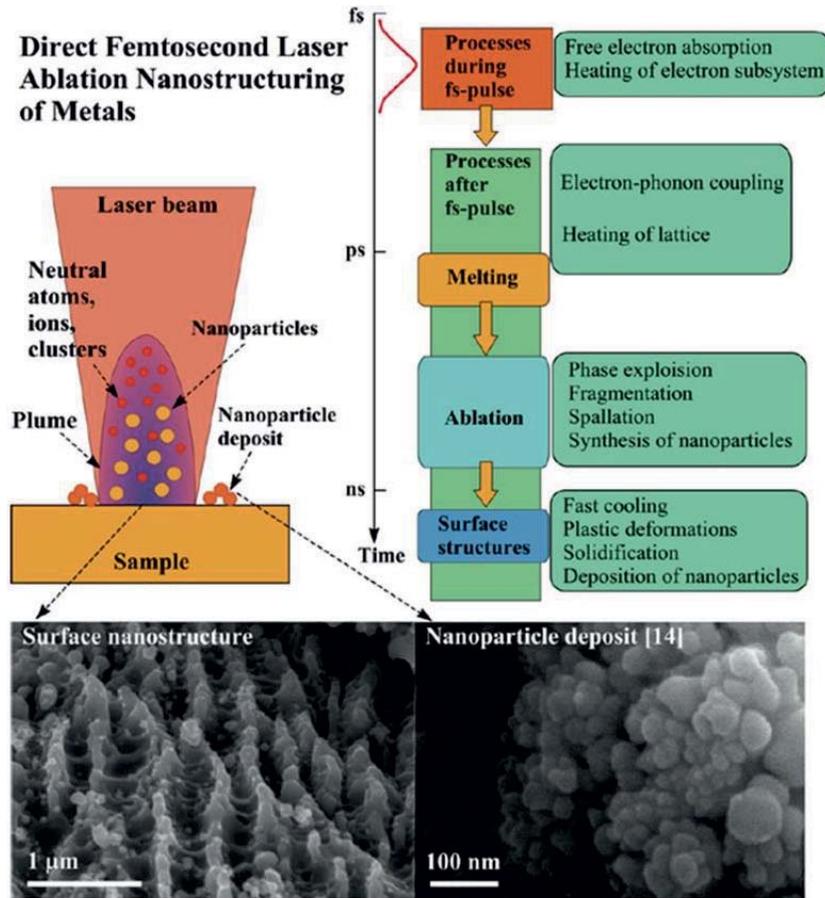


Abbildung 2.5: Oberflächenstrukturierung mit Ultrakurzlaserpuls laserstrahlung, [Vorobyev2013]

Wie Abbildung 2.5 verdeutlicht, können zur Entstehung der Oberflächenstrukturen sowohl eine direkte Modifikation der Oberfläche mit der Laserstrahlung als auch eine Re-deposition der Nanopartikeln aus der Ablationsproduktwolke in den angrenzenden Bereichen beitragen. Die Redeposition der Nanopartikel ist u. a. vom Druck des Umgebungsgases abhängig [Vorobyev2013]. Die lasergenerierten Strukturen, die durch direkte Modifikation der Oberfläche mit der Laserstrahlung entstehen, können grob in die zwei Hauptklassen (die geometrisch definierte und die quasiperiodisch definierte Strukturen) unterteilt werden.

2.2.1 Geometrisch definierte Strukturen

Die Form der geometrisch definierten Strukturen wird vom Laseranwender vorgegeben. Die geometrischen Abmessungen dieser Strukturen werden oft mit hoher Genauigkeit angestrebt. Als Beispiel solcher Oberflächenstrukturen können Graben- und Löcher-Strukturen genannt werden. Um eine kleine geometrische Abmessung bzw. eine hohe

Auflösung der Struktur zu erreichen, wird gewöhnlich ein kleiner Laserfokussdurchmesser d_f verwendet. In der gaußschen Optik mit der Strahlqualität $M^2 \geq 1$ gilt:

$$d_f = \frac{M^2 \cdot f \cdot \lambda}{\pi \cdot d_{roh}} \quad (2.7)$$

Dabei ist f die Brennweite der Fokussieroptik, λ die Laserwellenlänge und d_{roh} der ausgeleuchtete Durchmesser der Fokussieroptik. Demzufolge liegt der kleinstmögliche Laserfokussdurchmesser im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge.

Bedingt durch die Tatsache, dass es bei der Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen eine scharf definierte Ablationsschwelle gibt [Pronko1995], können Strukturen mit geometrischen Abmessungen kleiner als der verwendete Laserfokussdurchmesser hergestellt werden. Dies gilt nur für glockenförmige Intensitätsverteilungen, z. B. gaußförmige Intensitätsverteilung. In diesem Fall können durch Reduktion oder Faltung der Spitzenintensität Strukturen mit Abmessungen von bis zu 100 nm durch Ablation mit Ultrakurzlaserpulsen bei der Fundamentalwellenlänge von 800 nm hergestellt werden [Korte2003].

Die geometrisch definierten Strukturen weisen eine spezifische Bodenrauigkeit auf. Diese Bodenrauigkeit bilden quasiperiodisch definierte Strukturen, deren Form und geometrische Abmessungen sowohl von den verwendeten Laserparametern als auch von den Materialeigenschaften der Probe abhängig sind. Im Unterschied zu den geometrisch definierten Strukturen entstehen quasiperiodisch definierte Strukturen spontan unter Laserbestrahlung und haben Abmessungen viel kleiner als den Durchmesser der bestrahlten Fläche. Im Folgenden werden diese Strukturen detailliert beschrieben.

2.2.2 Quasiperiodisch definierte Strukturen

Nanostrukturen

Bei der Ablation eines Festkörpers mit wenigen Ultrakurzlaserpulsen und mit Fluenzen nahe an der Ablationsschwelle können Oberflächennanostrukturen bis zu einer Größe von 20 nm erzeugt werden [Vorobyev2006, Vorobyev2007a]. Die charakteristischen Strukturen auf Metallen sind z. B. (Abbildung 2.6):

- kreisförmige Nanoporen mit Durchmessern im Bereich von 40 bis 100 nm

- Nanospitzen mit einem Durchmesser im Bereich von 20 bis 70 nm und einer Länge im Bereich von 20 bis 80 nm
- Nanokavitäten willkürlicher Form mit einem Nanorand

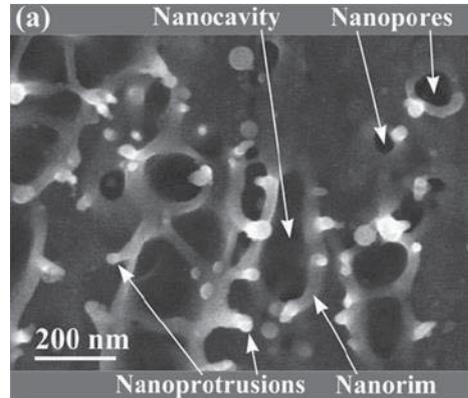


Abbildung 2.6: Charakteristische Nanostrukturen auf Kupfer bei der Ablation mit einem ultrakurzen Laserpuls (Laserfluenz $0,35 \text{ J/cm}^2$) [Vorobyev2006]

Wie Abbildung 2.6 zu entnehmen ist, weisen die Ränder (Nanorim) der Nanoporen und der Nanokavitäten Nanospitzen (Nanoprotrusions) auf. Dies deutet auf eine nanoskalige Neuverteilung des Materials hin. Die Entwicklung der Nanostruktur auf Kupfer mit zunehmender Pulsanzahl wurde in [Vorobyev2006] untersucht. Nach der Wechselwirkung einer polierten Metalloberfläche mit einem Laserpuls entstehen erste einzelne Nanostrukturen, die über die laserbestrahlte Fläche zufällig verteilt sind. Diese Anfangsstruktur wird infolge der erhöhten Energieabsorption durch die vorhandenen Defekte der Probenoberfläche erzeugt. Mit zunehmender Pulsanzahl wird die durchschnittliche Größe der einzelnen Nanostrukturen größer, was zur Entstehung von Mikrostrukturen bei einer ausreichend hohen Laserpulsanzahl führt (Abbildung 2.7).

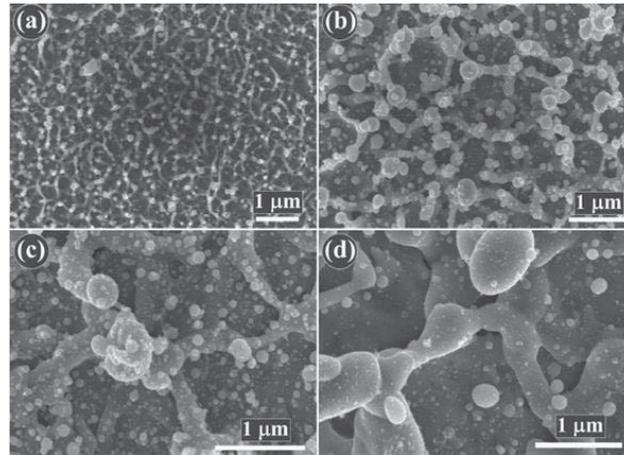


Abbildung 2.7: Kupferoberfläche nach der Ablation mit einem Femtosekundenlaserpuls (a), zwei (b), zehn (c) und tausend (d) Femtosekundenlaserpulsen bei einer Fluenz von $1,52 \text{ J/cm}^2$ [Vorobyev2006]

In [Hwang2009] wurde eine vergleichende Untersuchung von Nanostrukturen, die unter identischen Versuchsbedingungen erzeugt wurden, auf drei Edelmetallen (Kupfer, Silber und Gold) durchgeführt. Diese Untersuchung zeigte, dass die Elektron-Phonon-Kopplung γ eine dominante Rolle bei der Strukturentstehung spielt. Und zwar wurde auf Kupfer, das durch einen großen Wert der Elektron-Phonon-Kopplung γ charakterisiert ist, eine größere Dichte der Nanostrukturen beobachtet. Dies wurde durch eine hohe lokale Energieabsorption für Materialien mit einem hohen Wert γ erklärt.

Die folgenden Mechanismen der Entstehung von Nanostrukturen wurden vorgeschlagen:

- Ultrakurzpulslaserinduzierte Schmelzdynamik [Vorobyev2006, Hwang2009]
- Vorderseite-Spallation [Inogamov2008, Zhakhovskii2008]
- Redeposition und Verschmelzung der ablatierten Nanopartikeln [Pereira2004, Vorobyev2005]

Ripples

Laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (auch Ripples genannt) haben eine regelmäßige Rillenform mit einer Periode, deren Größe etwa der verwendeten Laserwellenlänge entspricht, und einer Orientierung senkrecht zur Laserpolarisation. Die Ripplestrukturen, die mit Laserstrahlung (Pulsdauer $\geq \text{ns}$) hergestellt wurden, wurden bereits intensiv untersucht [Emmony1973, Guosheng1982, Bonch-Bruevich1992]. Die Entstehung von Ripples auf Metallen wird aktuell vorwiegend durch Interferenz der einfallenden

Laserstrahlung mit den angeregten Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (engl.: Surface Plasmon Polaritons, SPPs) erklärt. Die Interferenz resultiert in einer räumlich periodischen Intensitätsverteilung auf der Metalloberfläche. Für linear polarisierte Laserstrahlung wird dabei die Ripples-Periode d auf einer Metalloberfläche an der Grenze mit einem Dielektrikum durch die folgende Gleichung ausgedrückt: [Bonch-Bruevich1992]

$$d = \lambda_{\text{Laser}} / (\text{Re}[\eta] \mp \sin \beta) \quad (2.8)$$

Dabei ist λ_{Laser} die Laserwellenlänge; β der Winkel, unter dem die Laserstrahlung die Materialoberfläche trifft ($\beta = 0^\circ$ entspricht einem senkrechten Einfall); $\eta = [\varepsilon_{\text{Dielektrikum}} \varepsilon_{\text{Metall}} / (\varepsilon_{\text{Dielektrikum}} + \varepsilon_{\text{Metall}})]^{1/2}$ der effektive Brechungsindex von der Grenzfläche Metall-Dielektrikum für die Oberflächen-Plasmonen; $\varepsilon_{\text{Dielektrikum}}$ die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums; und $\varepsilon_{\text{Metall}}$ die Dielektrizitätszahl des Metalls.

Ähnlich der langpulslasergenerierten Ripples (LPL-Ripples), die unter Verwendung von Laserstrahlung mit einer Laserpulsdauer > 5 ps erzeugt werden, werden ultrakurzpulslasergenerierte Ripples (UKPL-Ripples) gewöhnlich mittels Multipulslaserablation mit Fluenzen etwas über der Ablationsschwelle produziert. Es gibt aber Unterschiede in den physikalischen Prozessen, die zur Formation dieser beiden Ripples-Typen führen. Erstens erfolgt die Absorption der Ultrakurzpulslaserstrahlung unter der Bedingung eines starken thermischen Ungleichgewichts zwischen Elektronen- und Gitter-Subsystemen. Zweitens werden die periodischen Strukturen auf der Materialoberfläche erst lange nach dem Ende der Ultrakurzpulsabsorption gebildet.

Die wesentlichen physikalischen Prozesse der Ausbildung und Formung der UKPL-Ripples wurden in [Vorobyev2013] zusammengefasst. Wie bereits oben beschrieben, entstehen infolge der Wechselwirkung der ersten Laserpulse mit dem Material singuläre zufällig verteilte Nanostrukturen auf der Metalloberfläche. Mittels dieser Nanostrukturen kann die einfallende Laserstrahlung zur SPPs durch Beugung eingekoppelt werden. [Zayats2003] Deshalb wird die Strahlung der darauffolgenden Laserpulse durch die Wechselwirkung mit den Nanostrukturen zur SPPs eingekoppelt. Die Interferenz zwischen der linear polarisierten Laserstrahlung und den SPPs resultiert in einer räumlich periodischen Intensitätsverteilung auf der Festkörperoberfläche [Vorobyev2007]. Dies führt zu der räumlich modulierten Aufheizung der Oberfläche und zur Entstehung der periodischen Ripplestruktur. Im Anfangsstadium entstehen kleine Areale der sich bildenden Ripples innerhalb der bestrahlten Fläche. Mit Ausbildung der Ripples erfolgt der Wechsel von einer

nicht-resonanten zu einer resonanten und deswegen einer viel effizienteren Kopplung der Laserstrahlung zur SPPs. Mit weiteren Laserpulsen wird die Ripplestruktur eingepprägter und die einzelnen Areale verbinden sich zu einer deutlichen, ausgedehnten periodischen Struktur. Ähnlich der LPL-Ripples ist der Wellenvektor der UKPL-Ripples senkrecht zur Laserpolarisation gerichtet. Aber im Unterschied zu glatten LPL-Ripples sind UKPL-Ripples dicht mit Nanostrukturen bedeckt und weisen eine Ripples-Periode d auf, die deutlich kleiner als die verwendete Laserwellenlänge ist (Abbildung 2.8). Die kleinere Periode der UKPL-Ripples wird durch eine Änderung des effektiven Brechungsindex von der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche in Folge der Bildung von Nanostrukturen auf der Metalloberfläche und dem damit verbundenen Einfluss auf die Ausbreitung der angeregten SPP erklärt [Vorobyev2007].

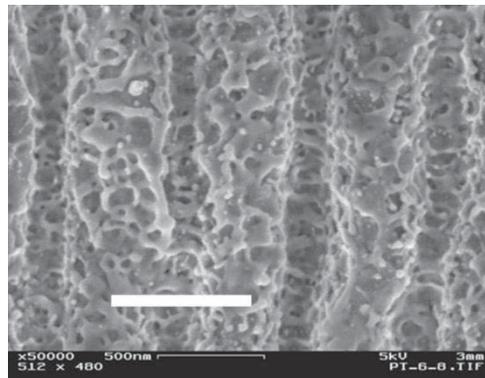


Abbildung 2.8: Ultrakurzpulslasergenerierte Ripples auf Platin; die Richtung der Laserpolarisation ist blau gekennzeichnet

Spikes

Spikes – kegelförmige, quasigeordnete mikrometergroße Strukturen – werden sowohl auf Metallen [Mannion2004, Vorobyev2007a, Oliveira2009, Nayak2010] als auch auf Halbleitern [Her1998, Nayak2007a, Overmeyer2013] beobachtet. Als geometrische Parameter der Spikes werden üblicherweise die mittlere Spikehöhe und der mittlere Abstand zwischen den Spikes angegeben. Es wird auch die Spikedichte – Anzahl der Spikes pro Fläche – verwendet. Insbesondere auf Silizium wurde der Einfluss der Bearbeitungsparameter auf die finale Spikemorphologie detailliert untersucht [Carey2004, Crouch2004, Her2000, Tull2006, Schuetz2012, Overmeyer2013]. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Oberflächenmorphologie der lasergenerierten Spikes von den folgenden Parametern abhängt:

Anzahl der absorbierten Laserpulse, Laserfluenz, Laserpolarisation, Laserwellenlänge, Laserpulsdauer, Umgebungsbedingungen bzw. Art des Prozessgases oder der Prozessflüssigkeit und deren Druck, Laserfokusdurchmesser.

- **Anzahl der absorbierten Laserpulse**

Unabhängig von den anderen Prozessparametern verläuft die Entwicklung der Spike-Morphologie mit zunehmender Laserpulsanzahl ähnlich und kann nach [Tull2006] grob in eine Früh- und eine Spätphase unterteilt werden. Im Laufe der Frühphase entstehen nach der Bestrahlung mit dem ersten Laserpuls kleine, zufällig verteilte Nanostrukturen (Abbildung 2.9, links). Nach der Bestrahlung mit einem zweiten Puls entstehen Ripples (Abbildung 2.9, Mitte). Nach ca. fünf Laserpulsen werden die Ripples durch tropfenförmige Verdickungen ersetzt. Mit zunehmender Laserpulsanzahl wird die Periode der Verdickungen größer (Abbildung 2.9, rechts). Mit Ausbildung der Verdickungen und der Etablierung deren Periode ist die Frühphase der Spikeformation abgeschlossen. Der stattfindende Übergang von Ripples zu Verdickungen wird als „Cylindrical Collapse“ bezeichnet und mit ungleichmäßigen Schmelztemperaturprofilen der Oberfläche in Verbindung gebracht [Tull2006]. In [Schuetz2012] wird ausgeführt, dass sowohl die Entstehung der Spikes als auch die der Ripples auf Oberflächen-Plasmon-Polaritonen zurückzuführen sind.

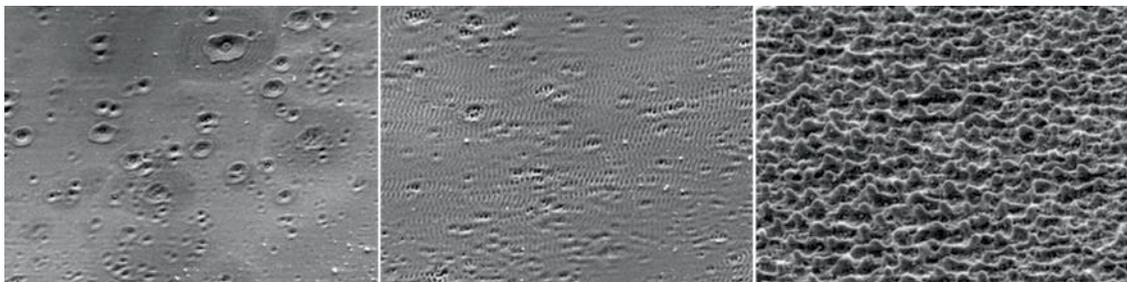


Abbildung 2.9: Frühphase der Spike-Entstehung: Morphologie der Siliziumoberfläche nach der Bestrahlung mit dem ersten (links), dem zweiten (Mitte) und zehn (rechts) Laserpulsen [Tull2006]

Im Laufe der Spätphase (Abbildung 2.10) wird das Material überwiegend an den Seiten der Verdickungen selektiv abgetragen. Wenn die Strukturseiten steiler werden, wird dieser Prozess durch die Mehrfachreflexionen an gegenüber liegenden Oberflächen von Spikes begünstigt. Nach ca. 200 Laserpulsen ist die finale, kegelartige Form der Spikes erreicht.

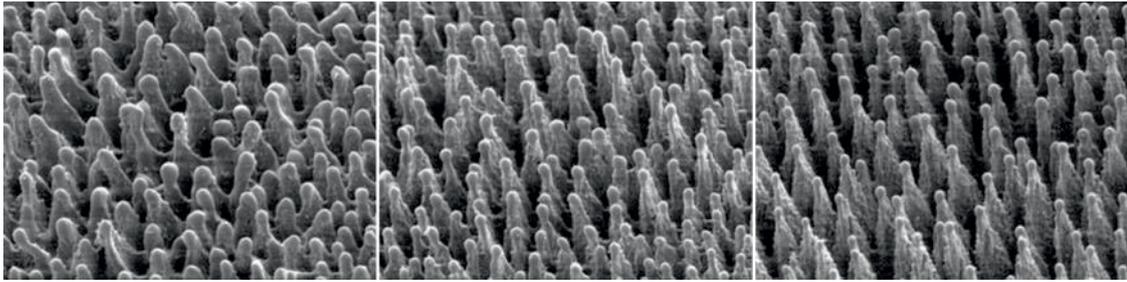


Abbildung 2.10: Spätphase der Entstehung der Spikes-Strukturen: Morphologie der Siliziumoberfläche nach der Bestrahlung mit 50 (links), 100 (Mitte) und 600 (rechts) Laserpulsen [Tull2006]

- **Laserfluenz**

Abbildung 2.11 veranschaulicht die Abhängigkeit der Spikesmorphologie von der Laserfluenz und zeigt Spikestrukturen, die bei einer Laserfluenz von 10 kJ/m^2 mit 500 Ultrakurzlaserpulsen ohne Translationsbewegung gemacht wurden.

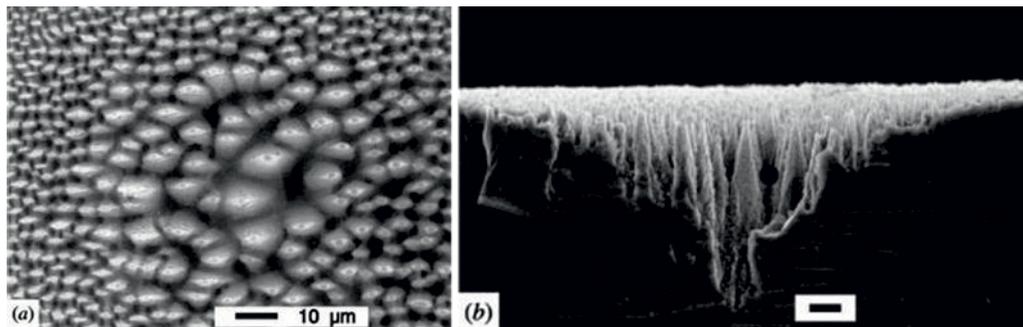


Abbildung 2.11: Drauf- (a) und Querschnittsansicht (b) von Spikestrukturen, hergestellt ohne Translationsbewegung [Her2000]

Offensichtlich ist, dass Spikehöhe und -dichte laserenergieabhängig sind. Die Änderung der Spikes-Abmessungen innerhalb des ablatierten Spots spiegelt die räumliche Energieverteilung des gaußschen Laserstrahlprofils wider. Der Zusammenhang zwischen der Spikehöhe (h) und dem Spike-zu-Spike-Abstand (d) wird durch $h \sim d^p$, mit $p=2.4 \pm 0.1$ beschrieben. [Her2000]

Die Entwicklung der Spikemorphologie mit steigender Laserfluenz (Abbildung 2.12 a-c) ähnelt sehr der Entwicklung der Spikes mit zunehmender Laserpulsanzahl (Abbildungen 2.9 und 2.10). Bei der Bestrahlung der Siliziumoberfläche mit Laserstrahlung einer Laserfluenz von 2 kJ/m^2 , die geringfügig größer als die Schmelzschwelle für Silizium ($1,5 \text{ kJ/m}^2$) ist, bildet sich ausschließlich eine Ripplestruktur (Abbildung 2.12 a).

Bei einer Laserfluenz von 3 kJ/m^2 , die sehr nahe der Ablationsschwelle ($3,1 \text{ kJ/m}^2$) ist, bildet sich eine „grobe“ Ripplestruktur mit einer Periode größer als die verwendete Laserwellenlänge. Sogar eine sehr lange Bestrahlung bei dieser Fluenz führt nicht zur Ausbildung von kegelförmigen Spikes. Die Bestrahlung des Siliziums mit 500 Laserpulsen bei 4 kJ/m^2 führt zur gleichen Spikemorphologie wie bei Einwirkung von 15 Pulsen bei 8 kJ/m^2 ; es entstehen jeweils kegelförmige Spikes. Die Erhöhung der Laserfluenz von 5 bis 8 kJ/m^2 resultiert in Morphologieänderungen, die der Entwicklung der kegelförmigen Spikes bei einer Bestrahlung mit 10 bis 500 Laserpulsen bei 8 kJ/m^2 ähnelt. Die weitere Erhöhung der Fluenz von 8 kJ/m^2 bis 12 kJ/m^2 bewirkt eine kleine Vergrößerung der Spikehöhe. Die Bestrahlung der Siliziumoberfläche bei sehr hohen Laserfluenzen ($>12 \text{ kJ/m}^2$), die mehrfach die Ablationsschwelle des Siliziums übersteigen, führt nicht mehr zur Ausbildung einer Spikestruktur. Es entstehen dabei Vertiefungen mit einem gaußförmigen Tiefenprofil auf der Oberfläche [Carey2004].

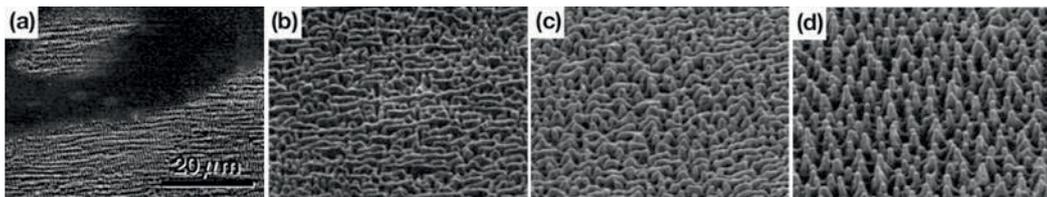


Abbildung 2.12: Siliziumoberflächen nach der Bestrahlung mit 500 Ultrakurzlaserpulsen bei der Fluenz 2 kJ/m^2 (a), 3 kJ/m^2 (b), 4 kJ/m^2 (c), 5 kJ/m^2 (d) [Carey2004]

- **Laserpolarisation**

Infolge der Bestrahlung einer Siliziumoberfläche mit linear polarisierter Laserstrahlung haben die Spikebasen eine asymmetrische, elliptische Form, ausgerichtet mit der kurzen Achse immer parallel zu der Laserpolarisation (Abbildung 2.13 a). Dies lässt sich erklären mit unterschiedlich starker lokaler Energieabsorption von s- und p- polarisiertem Laserstrahlung auf unterschiedlichen Seiten der Spikes. Als Folge der stärkeren Absorption der p-polarisierten Strahlung ergibt sich ein stärkerer Abtrag in Richtung der Laserpolarisation. Dementsprechend führt die Rotation der Polarisation um 90° auch zur Rotation der Spike-Achse um 90° (Abbildung 2.13 b). Zirkular polarisierte Strahlung führt nicht zur bevorzugten Ablation in Abhängigkeit von der Richtung. Die Spikebasen sind dabei kreisförmig [Carey2004].

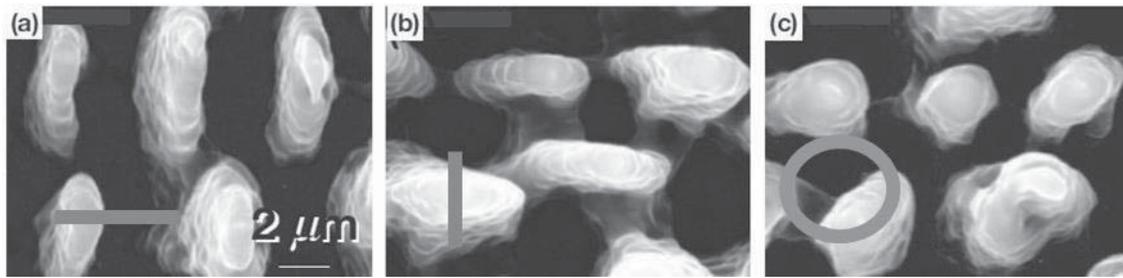


Abbildung 2.13: Bei der Verwendung linear polarisierter Laserstrahlung sind die kurzen Achsen der Spikes parallel zu der Laserpolarisation ausgerichtet (a, b); bei der Verwendung zirkular polarisierte Laserstrahlung sind Spikebasen kreisförmig (c); die Richtung der Laserpolarisation ist blau gekennzeichnet [Carey2004].

- **Laserwellenlänge**

Die Änderung der Laserwellenlänge führt zur Änderung der Rippleperiode während der Frühphase der Spikesentstehung und zur Änderung der Spikedichte während der Spätphase. In [Carey2004] wurden für die Herstellung der Spikes die frequenzverdoppelten Ultrakurzlaserpulse verwendet ($\lambda = 400 \text{ nm}$). Dabei wurde während der Frühphase eine Ripplestruktur mit einer Periode von 400 nm und während der Spätphase eine kleinere und doppelt dichte Spikestruktur gebildet (Abbildung 2.14).

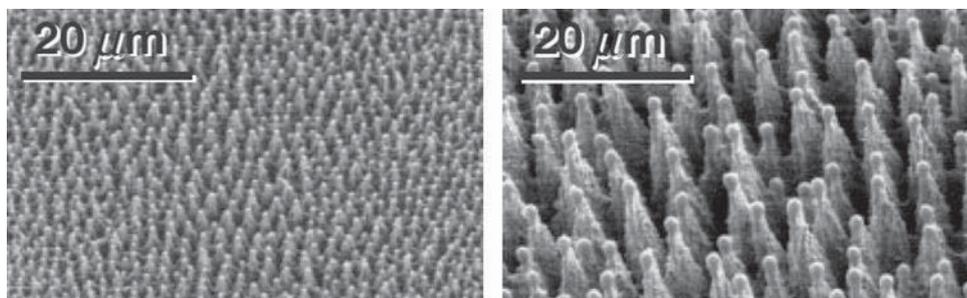


Abbildung 2.14: Bei der Bestrahlung der Siliziumoberfläche mit Ultrakurzpulsen mit der Wellenlänge 400 nm (links) bilden sich kleinere und doppelt dichte Spikes im Vergleich zur Bestrahlung mit 800 nm Ultrakurzlaserpulsen. [Carey2004]

- **Laserpulsdauer**

In [Crouch2004] wurde die Morphologie der femtosekundenlasergenerierten Spikes mit den nanosekundenlasergenerierten Spikes, die mit KrF+-Eximerlaserstrahlung hergestellt wurden, verglichen (Abbildung 2.15). Offensichtlich ist, dass sich die Spikemorphologie in beiden Fällen nur auf den ersten Blick ähnelt. Die nanosekundenlasergenerierten Spikes

haben deutlich größere Abmessungen im Vergleich zu den femtosekundenlasergenerierten Spikes. Die Spitzen der femtosekundenlasergenerierten Spikes befinden sich unter der ursprünglichen Siliziumoberfläche, während die nanosekundenlasergenerierten Spikes oberhalb der Oberfläche hinausragen.

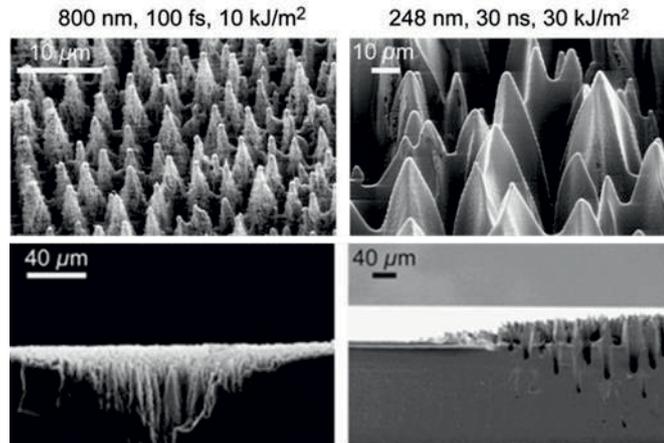


Abbildung 2.15: Spikes auf Silizium, generiert durch Femtosekundenlaserstrahlung (links) und durch Nanosekundenlaserstrahlung (rechts) [Crouch2004]

In [Her2000] wurde die Spikedichte in Abhängigkeit von der Laserpulsdauer im Bereich von 100 fs bis 100 ps untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Spikedichte mit der zunehmenden Pulsdauer zuerst zunimmt und dann ab ca. 5 ps wieder abnimmt. Dieser Übergang in der Spikemorphologie deutet auf einen Übergang zu einem prinzipiell anderen Mechanismus der Spikeausbildung hin. Anscheinend ist bei dem Übergang von kurzer zu langer Pulsdauer die Redeposition des aufgeschmolzenen Materials ein dominierender Mechanismus gegenüber Ablation und Ätzen für die Spikesentstehung [Carey2004].

- **Umgebungsbedingungen**

Die Morphologie der Spikestrukturen hängt sehr stark von dem verwendeten Prozessgas ab. Konkret bedeutet dies, dass das Prozessgas die Spikeform, -dichte und -anordnung beeinflusst. Durch die Ablation des Siliziums in der Prozessgasatmosphäre von SF₆ oder Cl₂ entstehen Spikes mit scharfen Spitzen. In der Atmosphäre von N₂ und im Vakuum sind die Spikespitzen abgerundet. Die SF₆-Atmosphäre ermöglicht außerdem – im Vergleich zu anderen Umgebungsmedien – die Herstellung von Spikefeldern mit einer größeren Dichte. Die Spikedichte ist außerdem von dem Druck des Prozessgases abhängig. Die maximale Spikedichte in der SF₆-Atmosphäre entspricht dem Prozessgasdruck von 0,54 bar. Die

Nanorauigkeit auf den Spikeoberflächen ist außerdem je nach verwendetem Gas unterschiedlich [Her1998, Carey2004].

- **Laserfokusedurchmesser**

In [Schuetz2012] wurde demonstriert, dass sowohl der mittlere Abstand zwischen Spikes als auch die mittlere Spikehöhe mit dem Verkleinern der Laserstrahldurchmesser bei einer konstant bleibenden Laserfluenz abnimmt.

Zusammengefasst ist festzustellen, dass durch Ultrakurzpulslaserablation geometrisch definierte Strukturen in nahezu allen Materialien mit einer Auflösung von bis zu 100 nm hergestellt werden können. Die geometrischen Parameter von quasiperiodisch definierten Strukturen können durch Prozessparameter gesteuert werden. Die letztgenannten Strukturen sind sehr attraktiv im Hinblick auf die Bearbeitungszeit. Unter Verwendung von großen Laserfokusedurchmessern und Lasersystemen mit großen Repetitionsraten können quasiperiodisch definierte Strukturen zeiteffizient hergestellt werden [Reinhardt2007].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die mit Femtosekundenlaserstrahlung generierten Oberflächenstrukturen für eine gezielte Modifizierung der Benetzungseigenschaften von Metallproben eingesetzt. Deswegen werden im nächsten Kapitel die Grundlagen der Benetzung von strukturierten Oberflächen behandelt.

2.3 Benetzbarkeit

2.3.1 Benetzbarkeit eines Drei-Phasen-Systems

Die phänomenologische Theorie von der Benetzung wurde von Young und Laplace aufgestellt. Die Benetzbarkeit eines Drei-Phasen-Systems (Festkörper/Flüssigkeit/Gas) wird durch den Kontaktwinkel (θ) charakterisiert. Der Kontaktwinkel wird als der Winkel zwischen der Tangente zu der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas und der Tangente zur Festkörperoberfläche an der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen definiert und üblicherweise an der Seite der Flüssigkeit gemessen (Abbildung 2.16). Im Mittelpunkt der Young-Laplace-Theorie steht, dass der Kontaktwinkel durch Balance von zwei Kräften an der Kontaktlinie bestimmt wird. Die erste Kraft stellt die Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle zu den benachbarten Flüssigkeitsmolekülen an der Tröpfchenoberfläche dar. Umgerechnet auf die Längeneinheit der Kontaktlinie wird die Kraft der Oberflächenspannung der Flüssigkeit

σ_{lf} mit der Maßeinheit mN/m angegeben. Die Richtung der Kraft verläuft ausgehend von der Kontaktlinie entlang der Tangente zu der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche. Die zweite Kraft wirkt durch Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle zu den angrenzenden Molekülen an der Grenzfläche Festkörper/Gas. Young hat diese Kraft als Adhäsionskraft τ (mN/m) bezeichnet. Die Gleichung, die die Benetzung beschreibt, wurde von Young ursprünglich in der folgenden Form formuliert:

$$\cos \theta_Y = \frac{\tau}{\sigma_{lf}} \quad (2.9)$$

In allgemeinerer Form hat Gibbs die Gleichung für den Kontaktwinkel aus der Bedingung des Minimums der freien Oberflächenenergie des Drei-Phasen-Systems G aufgestellt. Für den Fall, der in Abbildung 2.16 dargestellt ist, gilt

$$G = \sigma_{lf}f_{lf} + \sigma_{sf}f_{sf} + \sigma_{sl}f_{sl} \quad (2.10)$$

Dabei sind f_{lf} , f_{sf} und f_{sl} die Kontaktflächen zwischen Flüssigkeit/Gas, Festkörper/Gas sowie Flüssigkeit/Festkörper (m^2) und σ_{lf} , σ_{sf} und σ_{sl} sind die Grenzflächenspannungen zwischen den jeweiligen Phasen (mJ/m^2). Aus der Bedingung $G = \min$ folgt der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und den Grenzflächenspannungen:

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{sf} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lf}} \quad (2.11)$$

Gleichung 2.11 wurde für den Fall einer idealen (d. h. glatten, starren, chemisch homogenen, unlöslichen und nicht reaktiven) Festkörperoberfläche aufgestellt. In diesem Fall ist der Kontaktwinkel nur von der physikalisch-chemischen Natur der drei Phasen bzw. σ_{lf} , σ_{sf} und σ_{sl} abhängig.

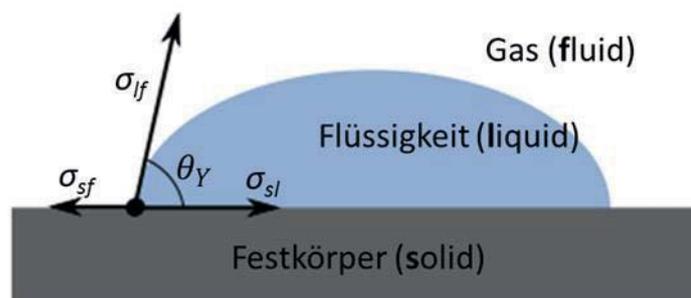


Abbildung 2.16: Kontaktwinkel auf einer idealen Festkörperoberfläche

Wird Wasser als Testflüssigkeit genommen, wird die Oberfläche bei $\theta_Y \leq 90^\circ$ als hydrophil und bei $\theta_Y > 90^\circ$ als hydrophob bezeichnet. Hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Natur können alle Festkörperoberflächen grob in zwei Kategorien unterteilt werden [Gennes2003]:

- **Hochenergetische Oberflächen ($\sigma_{sf} = 500 - 5000 \text{ mN/m}$)**

Solche Oberflächen haben Materialien mit ionischen, kovalenten und metallischen Bindungen mit der chemischen Bindungsenergie von ca. 1 eV. Die hochenergetischen Oberflächen werden von nahezu allen Flüssigkeiten gut benetzt.

- **Niedrigenergetische Oberflächen ($\sigma_{sf} = 10 - 50 \text{ mN/m}$)**

Schlecht benetzbare Oberflächen haben eine niedrige Oberflächenenergie und bestehen in der Regel aus dicht gepackten Molekülen mit z. B. methylierten oder fluorierten Kohlenstoffen, deren Energie in der Reihenfolge $-\text{CH}_2- > -\text{CH}_3 > -\text{CF}_2- > \text{CF}_2\text{H} > -\text{CF}_3$ sinkt. Deshalb besteht die Oberfläche mit der niedrigsten Energie aus den dicht gepackten Trifluormethylgruppen ($-\text{CF}_3$). Diese Oberfläche ist durch einen Wasserkontaktwinkel von ca. 120° charakterisiert. Das ist der maximale Wasserkontaktwinkelwert, der auf einer idealen Festkörperoberfläche erreichbar ist [Genzer2006].

Im Idealfall, d. h. bei einer glatten, starren, chemisch-homogenen, unlöslichen und nicht-reaktiven Festkörperoberfläche, hat die Kurve Gibbs-Energie als Funktion des Kontaktwinkels nur ein einziges Minimum bei θ_Y . Das System ist durch einen einzigen Kontaktwinkel θ_Y charakterisiert.

Auf einer realen Festkörperoberfläche können viele Kontaktwinkel θ koexistieren. Experimentell kann das bei der Messung der Fortschritt- und Rückzugwinkel beobachtet werden. Wird eine Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche dosiert, vergrößert sich zuerst ihr Kontaktwinkel (Abbildung 2.17) bei einer unverändert bleibenden Kontaktlinie. Nachdem θ seinen maximalen Wert θ_{max} , der auch Fortschrittkontaktwinkel genannt wird, erreicht hat, bewegt sich die Kontaktlinie vorwärts. Die Bewegung der Kontaktlinie kann als abwechselndes Anhaften und Gleiten bezeichnet werden. Wird das Tropfenvolumen verkleinert, bleibt die Kontaktlinie zunächst bei dem kleiner werdenden Kontaktwinkel unverändert. Nachdem der Kontaktwinkel seinen minimalen Wert θ_{min} , der auch Rückzugskontaktwinkel genannt wird, erreicht hat, bewegt sich die Kontaktlinie rückwärts.

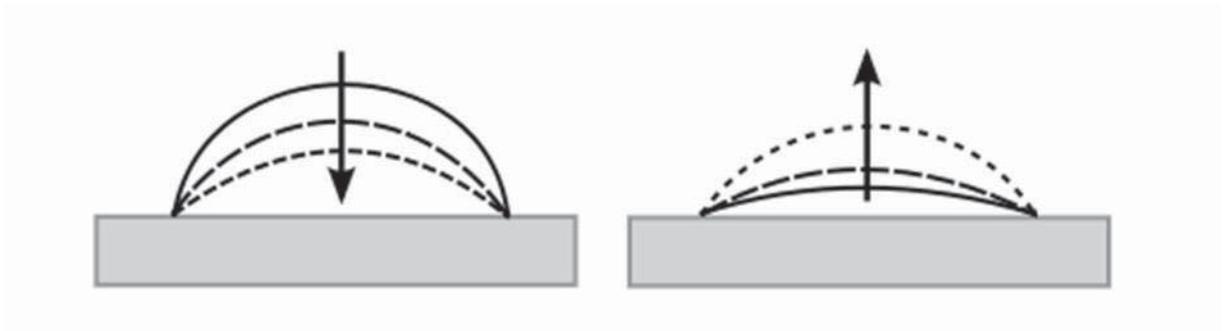


Abbildung 2.17: Dosierung der Flüssigkeit bei der Messung des Fortschreit- (links) und Rückzugskontaktwinkels (rechts); modifiziert nach [Marmur2006]

Deshalb ist bei realen Festkörperoberflächen, die meistens rau und chemisch heterogen sind, zwischen dem tatsächlichen bzw. dem Young-Kontaktwinkel θ_Y und dem beobachteten bzw. Apparent-Kontaktwinkel θ_A zu unterscheiden. In Abbildung 2.18 ist das Messprinzip der beiden Kontaktwinkel auf einer rauen Oberfläche dargestellt [Marmur2006].

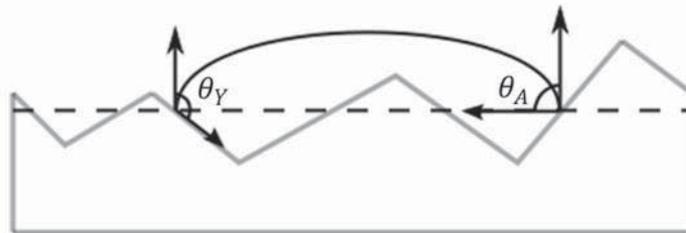


Abbildung 2.18: Der Unterschied zwischen dem Young-Kontaktwinkel θ_Y und dem Apparent-Kontaktwinkel θ_A auf einer rauen Oberfläche; modifiziert nach [Marmur2006]

Im Fall einer rauen Oberfläche wird der Young-Kontaktwinkel θ_Y zwischen der Tangente zur Grenzfläche Flüssigkeit/Gas und der tatsächlichen, lokalen Festkörperoberfläche gemessen. Der Apparent-Kontaktwinkel θ_A wird als der Winkel zwischen der Tangente zur Grenzfläche Flüssigkeit/Gas und der makroskopisch-geometrischen Festkörperoberfläche (in Abbildung 2.18 dargestellt als gestrichelte Linie) gemessen. Die Differenz zwischen den beiden Kontaktwinkeln kann sehr groß sein.

2.3.2 Kontaktwinkel auf strukturierten Oberflächen

Durch Variation der Oberflächenstruktur kann nur der Apparent-Kontaktwinkel θ_A beeinflusst werden. Wie in Abbildung 2.19 (Experimente von Johnson und Dettre, 1964) zu erkennen ist, hängen sowohl der Kontaktwinkel θ_A als auch seine Hysterese von den

geometrischen Parametern der Oberflächenstruktur ab [Gennes2003]. Als geometrische Parameter der Struktur wird oft die Oberflächenrauigkeit r verwendet. Letztgenannte wird hier als das Verhältnis zwischen der realen, durch die Struktur vergrößerten Oberfläche (durchgezogene Linie in Abbildung 2.18) und der makroskopisch-geometrischen Oberfläche (gestrichelte Linie in Abbildung 2.18) definiert.

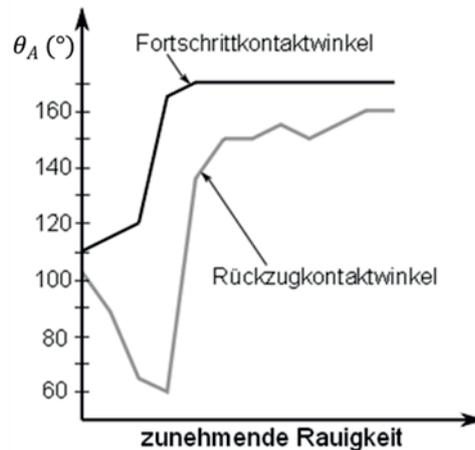


Abbildung 2.19: Der gemessene Fortschritt- und der Rückzugskontaktwinkel sowie deren Hysterese hängen stark von der Oberflächenrauigkeit ab; frei nach [Gennes2003].

Der Zusammenhang zwischen dem Apparent-Kontaktwinkel θ_A und den geometrischen Parametern der Oberflächenstruktur wird im Rahmen verschiedener theoretischer Modelle beschrieben [Wenzel1936, Cassie1944]. Wie in [Wolansky1999, Brandon2003] gezeigt wurde, sind diese Modelle nur dann gültig, wenn die geometrischen Abmessungen der Struktur viel kleiner als die Tröpfchengröße sind.

- **Wenzel-Modell**

Unter der Annahme, dass eine Flüssigkeit eine durch die Struktur vergrößerte Oberfläche komplett benetzt (Abbildung 2.20, Mitte), wird der Einfluss der Strukturparameter auf den Apparent-Kontaktwinkel im Rahmen des Wenzel-Modells [Wenzel1936] bestimmt:

$$\cos \theta_{A(W)} = r \cos \theta_Y \quad (2.12)$$

Dabei ist r die Oberflächenrauigkeit, θ_Y der Young-Kontaktwinkel auf der glatten Oberfläche und $\theta_{A(W)}$ der Apparent-Kontaktwinkel auf der strukturierten Oberfläche eines Festkörpers. Letztgenanntes ist errechnet nach dem Wenzel-Modell. Da in diesem Fall die Flüssigkeit eine

vergrößerte Kontaktfläche mit der durch die Strukturierung vergrößerten Festkörperoberfläche hat, wird sowohl der hydrophile als auch der hydrophobe Charakter der Oberfläche verstärkt. Im Fall $\theta_Y < 90^\circ$ und unter Berücksichtigung, dass r immer >1 ist, lässt sich leicht erkennen, dass $\theta_{A(W)} < \theta_Y$ wird. Im Fall einer hydrophoben Oberfläche, bei $\theta_Y > 90^\circ$, wird $\theta_{A(W)}$ immer größer als θ_Y sein. Die Schwäche dieses Modells liegt darin, dass durch Anpassung der Rauigkeit sowohl $\theta_{A(W)} = 0$ als auch $\theta_{A(W)} = 180^\circ$ errechnet werden kann, was in der Realität durch Strukturierung aber nicht erreicht werden kann. Der Gültigkeitsbereich des Wenzel-Modells wird im Weiteren durch das Cassie-Baxter-Modell begrenzt.

- **Cassie-Baxter-Modell**

Ein anderer Ansatz, der die Beziehung zwischen dem Apparent-Kontaktwinkel θ_A und den geometrischen Parametern der Oberflächenstruktur bestimmt, ist dem Cassie-Baxter-Modell zu entnehmen, das sich mit der Benetzung einer chemisch heterogenen Oberfläche beschäftigt. Im Rahmen dieses Modells wird eine Oberfläche, die aus zwei chemisch unterschiedlichen Materialien besteht, betrachtet. Dabei ist jedes der zwei Materialien durch den eigenen Young-Kontaktwinkel θ_{Y1} und θ_{Y2} und den eigenen Flächenanteil f_1 und f_2 ($f_1 + f_2 = 1$) charakterisiert. In diesem Fall wird der Apparent-Kontaktwinkel $\theta_{A(CB)}$ durch die Mittelung der beiden Kontaktwinkel definiert, wobei sich die Mittelung auf den jeweiligen Kosinus der Winkel bezieht [Cassie1944]:

$$\cos \theta_{A(CB)} = f_1 \cos \theta_{Y1} + f_2 \cos \theta_{Y2} \quad (2.13)$$

Bei der Benetzung einer strukturierten Oberfläche kann folgende Situation realisiert werden: Die Vertiefungen in der Struktur werden mit der Flüssigkeit gefüllt bzw. ein Prekursor-Flüssigkeitsfilm breitet sich vor den Tröpfchen aus (Abbildung 2.20, links). Dabei befindet sich ein Flüssigkeitströpfchen auf einem Mosaik aus den Festkörper- und Flüssigkeitsanteilen. Der Apparent-Kontaktwinkel kann in diesem Fall im Rahmen des Cassie-Baxter-Modells wie folgt berechnet werden:

$$\cos \theta_{A(CB, Film)} = 1 - f_{sl} + f_{sl} \cos \theta_Y \quad (2.14)$$

Diese Gleichung ergibt sich aus (2.13), wenn $f_1 = f_{sl}$, $f_2 = 1 - f_{sl}$, $\cos \theta_1 = \cos \theta_Y$ sowie $\cos \theta_2 = 1$ gesetzt wird. Dabei sind f_{sl} der Festkörperoberflächenanteil und $1 - f_{sl}$ der Flächenanteil der mit Flüssigkeit gefüllten Vertiefungen in der Struktur unter dem Flüssigkeitstropfen.



Betrachtet man eine Struktur in der Kombination mit unterschiedlichen Testflüssigkeiten, die durch verschiedene Oberflächenspannungen σ_{lf} bzw. verschiedene Young-Kontaktwinkel charakterisiert sind, erfolgt bei einem kritischen Young-Kontaktwinkel $\theta_{Y_{krit}(Cassie+Film \rightarrow Wenzel)}$ ein Übergang von dem Benetzungsszenario, wo sich vom Tropfen ein sogenannter Precursor-Film ausbreitet und sich deswegen eine heterogene Flüssigkeit/Festkörper-Oberfläche unter dem Flüssigkeitstropfen befindet, zu dem Benetzungsszenario, das durch das Wenzel-Modell beschrieben wird.

Der kritische Young-Kontaktwinkel wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\cos \theta_{Y_{krit}(Cassie+Film \rightarrow Wenzel)} = \frac{1 - f_s}{r - f_s} \quad (2.15)$$

Damit wird die Gültigkeit des Wenzel-Modells begrenzt.

Es kann aber auch die Situation eintreten, in der sich Lufteinschlüsse in den Vertiefungen der Struktur bilden (Abbildung 2.20, rechts). In diesem Fall kann die Oberfläche auch als chemisch-heterogen, d. h. mit einer Komponente Festkörperoberfläche und einer zweiten Komponente Luft, betrachtet werden. Der Apparent-Kontaktwinkel wird dabei durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\cos \theta_{A(CB,Luft)} = f_{sl} (\cos \theta_Y + 1) - 1 \quad (2.16)$$

Dabei ist $f_1 = f_{sl}$ der Anteil der Festkörperoberfläche und $f_2 = 1 - f_{sl}$ der Anteil der Lufteinschlüsse in der Struktur unter dem Flüssigkeitstropfen. Durch den kritischen Kontaktwinkel $\theta_{Y_{krit}(Wenzel \rightarrow Cassie+Luft)}$ wird der Übergang vom Benetzungsszenario, das durch das Wenzel-Modell beschrieben wird, zum Benetzungsszenario, wo sich eine chemisch heterogene Luft-Festkörper-Fläche unter dem Flüssigkeitstropfen befindet, definiert:

$$\cos \theta_{Y_{krit}(Wenzel \rightarrow Cassie+Luft)} = \frac{f_s - 1}{r - f_s} \quad (2.17)$$

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei einer unverändert bleibenden Rauigkeit durch Verwendung von Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen bzw. Young-Kontaktwinkeln θ_Y verschiedene Benetzungsszenarien realisiert werden können. Der Übergang zwischen diesen Szenarien wird durch die kritischen Kontaktwinkel festgelegt.

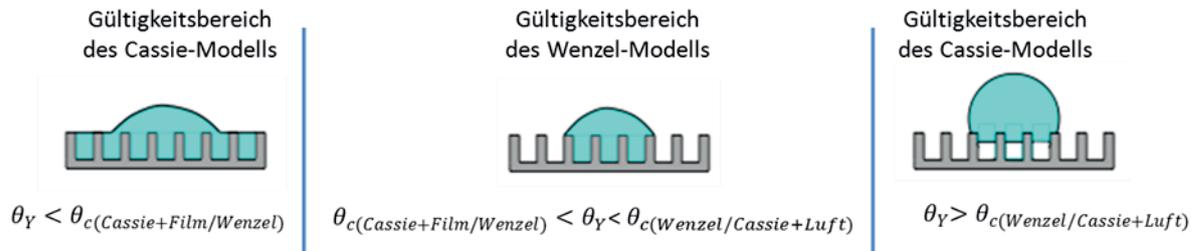


Abbildung 2.20: Gültigkeitsbereiche des Cassie-Baxter- und des Wenzel-Modells bei unverändert bleibender Rauigkeit und Verwendung von Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Young-Kontaktwinkeln θ_Y

Der Übergang vom Benetzungsszenario mit homogener Benetzung zum Benetzungsszenario mit heterogener Benetzung, die durch das Vorhandensein der Lufteinschlüsse charakterisiert ist, kann auch durch Verwendung einer Flüssigkeit ($\theta_Y = \text{const}$) und die Variation der geometrischen Parameter der Oberflächenstruktur erreicht werden (Abbildung 2.21). Unter der Annahme, dass das Strukturprofil durch die Gleichung $z = a \cos(kx)$ beschrieben wird, wird in [Gennes2003] die Bedingung für die Formation der Lufteinschlüsse unter dem Flüssigkeitströpfchen durch

$$a > \frac{\lambda \tan \theta_Y}{2\pi} \quad (2.18)$$

gegeben, wobei λ die „Wellenlänge“ der Oberfläche ($k = 2\pi/\lambda$) darstellt.

Im Grenzfall $|ka| \ll 1$ wird die Rauigkeit durch folgende Gleichung angegeben:

$$r = 1 + \frac{(ka)^2}{4}. \quad (2.19)$$

Durch die Kombination von (2.20) und (2.21) kann die Rauigkeitsschwelle für die Formation der Lufteinschlüsse unter dem Flüssigkeitströpfchen wie folgt abgeleitet werden:

$$r^* = 1 + \frac{(\tan \theta_Y)^2}{4}. \quad (2.20)$$

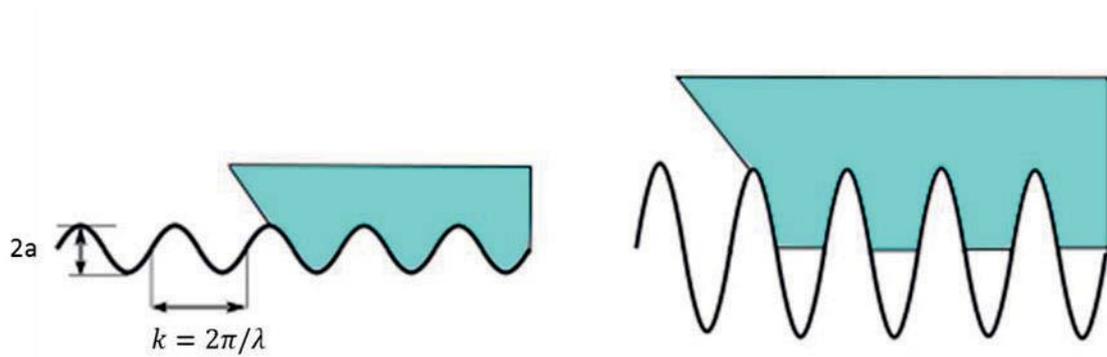


Abbildung 2.21: Für eine raue Festkörperoberfläche mit einem sinusförmigen Profil kann die Flüssigkeit bei kleinen Profilamplituden die Welligkeiten füllen (links). Übersteigt die Strukturamplitude einen bestimmten Schwellwert, führt dies zur Formation der Luftanschlüsse unter dem Flüssigkeitströpfchen (rechts); modifiziert nach [Gennes2003].

Die letztgenannten Modelle gehen davon aus, dass das Benetzungsverhalten lediglich durch Wechselwirkung an der Flüssigkeit-Festkörper-Grenzfläche bestimmt wird. Dabei wird die Wechselwirkung an der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen sowie der Einfluss von scharfen Kanten und Ecken der Struktur nicht berücksichtigt. Einige theoretische Modelle befassen sich mit diesen Aspekten. [Swain1998, Extrand2002]

In [Extrand2002] wurden beide Faktoren – Wechselwirkung an der Kontaktlinie und Einfluss von scharfen Kanten – berücksichtigt. Der Apparent-Kontaktwinkel wurde dabei als der Mittelwert entlang der Kontaktlinie ausgerechnet. Die Gleichungen wurden für den Fortschritt- ($\theta_{A,max}$) und den Rückzugskontaktwinkel ($\theta_{A,min}$) auf einer strukturierten Oberfläche mit Luftanschlüssen in den Vertiefungen der Struktur aufgestellt. Dabei wurden auch der Fortschritt- ($\theta_{A,max,0}$) und der Rückzugskontaktwinkel ($\theta_{A,min,0}$) auf einer flachen Oberfläche gleichen Materials angeführt.

$$\theta_{A,max} = \lambda_s (\theta_{A,max,0} + \omega) + (1 - \lambda_s)\theta_{air} \quad (2.21)$$

$$\theta_{A,min} = \lambda_s \theta_{A,min,0} + (1 - \lambda_s)\theta_{air} \quad (2.22)$$

In den Gleichungen 2.23 und 2.24 ist λ_s der Anteil der Drei-Phasen-Linie im Kontakt mit dem Festkörper und ω der Steigungswinkel an der Seite der Oberflächen-Features.

2.3.3 Flüssigkeitsabweisende Oberflächen

Flüssigkeitsabweisende Oberflächen sind ein Spezialfall des heterogenen Benetzungsszenarios (Abbildung 2.20, rechts), das bereits in Kapitel 2.2.2 behandelt wurde. Aus praktischer Sicht ist eine geringe Adhäsion zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper ein wichtiges Merkmal solcher Oberflächen. Ein Schlüsselfaktor für die Flüssigkeitsabweisung ist eine niedrige Kontaktwinkelhysterese. Die Kontaktwinkelhysterese bzw. die Differenz zwischen dem Kosinus des Fortschritt- und dem Kosinus des Rückzugskontaktwinkels ist direkt proportional zu der Haltekraft (F_H), die für das Entfernen eines Flüssigkeitströpfchens von einer Festkörperoberflächen eingebracht werden muss.

$$F_H = \left(\frac{2}{\pi}\right) \sigma_{lf} D (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max}) \quad (2.23)$$

Dabei sind θ_{min} und θ_{max} jeweils Rückzug- und Fortschrittkontaktwinkel, D ist der Kontaktdurchmesser und σ_{lf} ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Wasserabweisende Oberflächen werden auch superhydrophob genannt. Zusammenfassend ist festzustellen, dass auf den flüssigkeitsabweisenden Oberflächen folgendes **Verhalten von Flüssigkeit** beobachtet wird: [Extrand2006]

- Die Kraft, die für das Entfernen eines Flüssigkeitströpfchens notwendig ist, ist äußerst klein.
- Flüssigkeitströpfchen haben eine sphärische Form mit einer minimalen Kontaktfläche zum Festkörper.
- Der Apparent-Kontaktwinkel θ_A der Flüssigkeit ist hoch (von 140° bis 160°).
- Die Kontaktwinkelhysterese ist klein ($\Delta\theta_A < 10^\circ$).
- Flüssigkeitströpfchen können auf der Festkörperoberfläche springen.

Die **wichtigsten Merkmale von flüssigkeitsabweisenden Oberflächen** sind: [Extrand2006]

- Die Festkörperoberfläche weist einen niedrigen Wert der Oberflächenenergie auf.
- Die Festkörperoberfläche weist eine Struktur im Mikro- oder Nanometerbereich auf.
- In den Vertiefungen der Struktur bilden sich Lufteinschlüsse, sodass die Flüssigkeit lediglich mit dem oberen Bereich der Struktur wechselwirkt und darauf haftet.
- Der Fortschritt- und Rückzugskontaktwinkel sind größer als der Young-Kontaktwinkel.



2.3.4 Benetzbarkeitssteuerung durch Strukturierung der Oberflächen mit Ultrakurzpuls laserstrahlung

Im Unterschied zu der langgepulsten Laserstrahlung [Lawrence2001], die in der Regel für die Modifikation der Oberflächenenergie der Festkörperphase verwendet wird, wird Ultrakurzpuls laserstrahlung zum Zweck der Benetzbarkeitssteuerung für die Oberflächenstrukturierung eingesetzt. Insbesondere die quasiperiodisch definierte Spike-Struktur auf Silizium ist ein sehr beliebtes Modell für die experimentelle Untersuchung der Benetzung von strukturierten Oberflächen, weil die geometrischen Parameter dieser Struktur einfach durch die Änderung der Prozessparameter variiert werden können [Zorba2006, Zorba2008, Baldacchini2006]. Außerdem sind quasiperiodisch definierte Strukturen besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Prozesszeit. Letztgenannte Strukturen können bei der Verwendung von Lasern mit großen Repetitionsraten und einem großen Fokusbereich in kurzer Zeit generiert werden [Reinhardt2007].

Bei der Benetzungsanalyse der mit den Spikes strukturierten Siliziumproben wurde zuerst untersucht, wie sich der Young-Kontaktwinkel θ_Y für das Drei-Phasen-System Luft/Wasser/Silizium durch die Wechselwirkung zwischen einer Ultrakurzpuls laserstrahlung und Silizium ändert. Die chemische Zusammensetzung von Siliziumproben nach der Laserablation mit Ultrakurzpuls laserstrahlung in einer Schwefelhexafluoridatmosphäre wurde in [Carey2004] mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und in [Crouch2004, Carey2004] mittels der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS) untersucht. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die in SF_6 -Prozessgas mit den Spikes strukturierten Siliziumoberflächen in ihrer oberen Schicht 0,7 Atomprozent Schwefel enthalten.

In [Zorba2006] wurde der Einfluss von verschiedenen Dotierungskonzentrationen auf den Young-Kontaktwinkel des Drei-Phasen-Systems Luft/Wasser/Silizium untersucht. Unabhängig von der Konzentration der Dotierungen wurde ein nahezu gleicher Wert des Wasserkontaktwinkels (ca. 70°) nach der Reinigung in der Fluss säure gemessen. Dies deutet darauf hin, dass die Dotierungskonzentration einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Young-Wasserkontaktwinkel θ_Y hat.

Die spike-strukturierten Proben wurden in [Zorba2006] durch Wasserkontaktwinkelmessungen charakterisiert. Wie in Kapitel 2.2.2 bereits beschrieben wurde, können geometrische Parameter der Spikes (mittlere Höhe und Dichte) hauptsächlich

durch Variation der Laserfluenz geändert werden. Steigt die Laserfluenz von $0,17 \text{ J/cm}^2$ bis auf $1,0 \text{ J/cm}^2$, wird dabei die mittlere Spike-Höhe größer und die Spike-Dichte kleiner. Ab einem Fluenz-Wert von ca. $1,0 \text{ J/cm}^2$ ändert sich die Spike-Dichte nicht mehr und beträgt ca. 10^6 cm^{-2} . Der Apparent-Wasserkontaktwinkel erhöht sich dabei von 95° auf bis 130° . (Abbildung 2.22) Da die Änderungen in dem Young-Kontaktwinkel dabei ausgeschlossen wurden, wurden die Veränderungen des Apparent-Wasserkontaktwinkels ausschließlich durch die Variation der geometrischen Parameter der Spikes erklärt. Die Zunahme der hydrophoben Eigenschaft der Proben deutet auf die Formation der heterogenen Festkörper-Luft-Kontaktfläche unter Wassertropfen hin. Der nach Gleichung 2.16 bestimmte Anteil des benetzten Siliziumoberflächenflächenanteils wurde auf 7 % geschätzt.

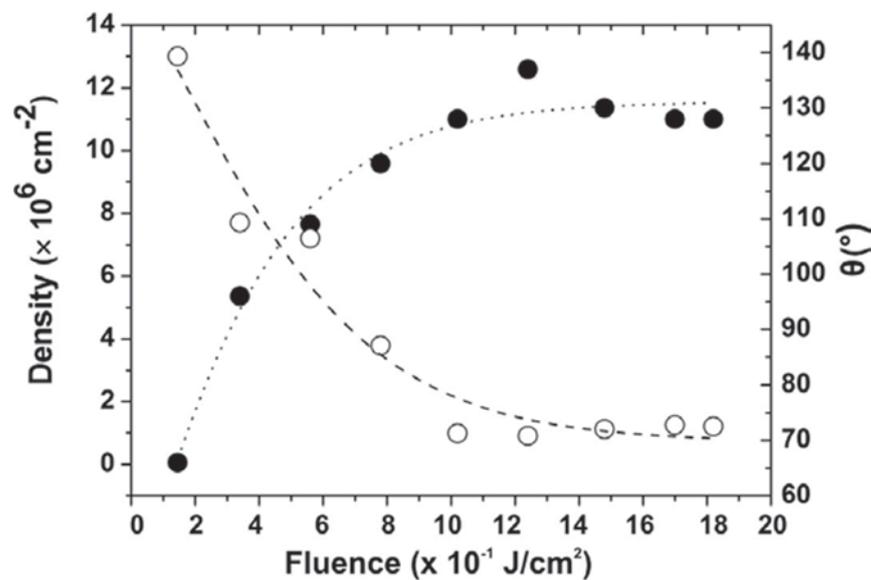


Abbildung 2.22: Reduktion der Spike-Dichte führt zur Erhöhung des hydrophoben Charakters von Siliziumoberflächen [Zorba2006].

Allerdings war es nicht möglich, dass die Proben ausschließlich durch Laserstrukturierung der Siliziumoberfläche mit Spikes superhydrophobe Eigenschaften ($\theta_A > 150^\circ$ und $\Delta\theta_A < 10^\circ$) annehmen. Daher wurde in [Zorba2008, Baldacchini2006] eine Reduktion der Oberflächenenergie der Festkörperphase durch zusätzliche Beschichtungen realisiert. In [Zorba2008] wurde eine Beschichtung mit Dimethyldichlorsilan ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, DMDCS) angewendet. Der Young-Wasserkontaktwinkel auf der mit DMDCS beschichteten unstrukturierten Siliziumoberfläche betrug 104° . Nach der Beschichtung waren die spike-strukturierten Oberflächen, die bei Laserfluenzen $> 1,25 \text{ J/cm}^2$ hergestellt wurden und die durch eine große Spikehöhe und einen größeren Spike-zu-Spike-Abstand charakterisiert sind, superhydrophob. In [Baldacchini2006] wurden die Proben nach der Laserbearbeitung in der



Atmosphäre des (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-)Trichlorosilans ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) exponiert. Dies resultierte in dem Anstieg des Young-Wasserkontaktwinkels auf unstrukturierten Siliziumoberflächen auf 115° . Die superhydrophoben Eigenschaften wurden bereits auf den spike-strukturierten Oberflächen, die bei den Fluenzen $> 0,5 \text{ J/cm}^2$ hergestellt werden, detektiert. Im Vergleich zu [Zorba2008] war bei der letztgenannten Beschichtung ein superhydrophober Zustand bei den Spikes mit einer niedrigen Spikehöhe und einem kleineren Spike-zu-Spike-Abstand erreicht.

Spikestrukturen auf Metallen [Kam2013] wurden auch im Hinblick auf die Kontrolle der Benetzung untersucht. In [Kam2013] wurden z. B. Edelstahlproben (AISI 316L) durch Strukturierung mit Spikes modifiziert. Durch Änderung der geometrischen Parameter der Spikes wurden Wasserkontaktwinkel bis zu 113° auf strukturierten Stahloberflächen erreicht. Darüber hinaus wurden diese Oberflächen durch die Silanbeschichtung superhydrophob gestaltet.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde, wird die Benetzung der Oberfläche durch die Oberflächenstruktur beeinflusst. Auch die Wechselwirkung von Zellen mit einer alloplastischen Oberfläche wird durch die topologische Beschaffenheit der Oberfläche maßgebend beeinflusst. Eine der Fragenstellungen dieser Arbeit ist: Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung? Diese Fragestellung angehend, wird im nächsten Kapitel die Wechselwirkung zwischen Oberflächenstrukturen und Zellen beschrieben.

2.4 Wechselwirkung zwischen Oberflächenstrukturen und Zellen

Heutzutage werden Biomaterialien weitgehend als Gewebeersatz bzw. Implantate eingesetzt. Die wichtigsten Hürden für einen langfristigen Einsatz der Implantate sind: (1) die Möglichkeit der bakteriellen Adhäsion, die eine implantat-assoziierte Infektion verursacht, und (2) mangelnde Integration des Implantates in das Empfängergewebe [Gristina1987]. Deswegen ist die Wechselwirkung zwischen Zellen, Bakterien und der Biomaterialoberfläche entscheidend für die Akzeptanz und den langfristigen Erfolg eines Implantates. Diese Wechselwirkung wird nicht nur durch spezifische Rezeptoren und Moleküle der äußeren Zellmembran, sondern auch durch die chemische Zusammensetzung und Oberflächenstruktur der Biomaterialoberfläche geregelt. Das Verständnis dieser Mechanismen ist von besonderer Bedeutung für alle Bereiche der Medizin und wird in Zusammenarbeit von Medizinern,



Biologen, Mikrobiologen, Biochemikern und Physikern erarbeitet. Durch eine Modifikation bzw. Funktionalisierung der Biomaterialoberfläche können Prozesse an der Grenzfläche zwischen Gewebe, Bakterien und Biomaterial gezielt beeinflusst werden und somit eine verbesserte Integration des Implantates in das Empfängergewebe und eine Hemmung der bakteriellen Adhäsion erreicht werden. Um ein besseres Verständnis der komplexen Wechselwirkungsprozesse zu erhalten, werden diese vorerst *in vitro*, d. h. in Zellkultur, mit tierischen Zellen oder Bakterien untersucht.

2.4.1 Gewebezellen

Viele wissenschaftliche Publikationen haben gezeigt, dass Gewebezellen bzw. eukaryotische Zellen mit nano- und mikrometergroßen Strukturen in ihre Umgebung wechselwirken [z. B. Alberts2004, Anselme2010]. Dabei wird durch die Struktur der Umgebung die Zelladhäsion, Proliferation, Migration, Differenzierung und Genexpression beeinflusst. Bei der Wechselwirkung der meisten eukaryotischen Zellen mit der Biomaterialoberfläche ist die Zelladhäsion immer der erste Schritt, der alle weiteren Vorgänge in der Zelle beeinflusst. Wie adhären Gewebezellen auf einer Biomaterialoberfläche? Die eukaryotischen Zellen adhären nicht direkt auf einer Biomaterialoberfläche. Im ersten Schritt kommen extrazelluläre Matrixmoleküle in Kontakt mit dem Biomaterial. Dann binden die extrazellulären Domänen der transmembranen Integrin-Rezeptoren an Proteinbestandteile bzw. Adhäsion-Liganden (z. B. Fibronectin, Laminin, Kollagen, Vitronectin) der extrazellulären Matrix an (Abbildung 2.23). Die intrazellulären Domänen der transmembranen Integrine binden sich indirekt an Bündel von Actinfilamenten über intrazelluläre Ankerproteine an. Bei der Anbindung der Adhäsion-Liganden mit Integrienen gibt es eine Überschneidung in der Spezifität. Die Integrine sind fähig, sich an verschiedenen Proteinen anzubinden. Und die Proteine können als Liganden für verschiedene Integrine dienen. Nach der Anbindung an einen Ligand gruppieren sich Integrine in fokale Kontakte. Dabei werden große molekulare Komplexe an intrazellulären Domänen der transmembranen Integrine angekoppelt. Somit werden Fokaladhäsionen gebildet. Die Adhäsion aktiviert Signalkaskaden, die zu Änderungen und Aktivierung sowohl in der Genexpression als auch in der Organisation des Zytoskeletts sowie in der Zell-Proliferation, -Migration und -Differenzierung führen [Miyamoto1995].

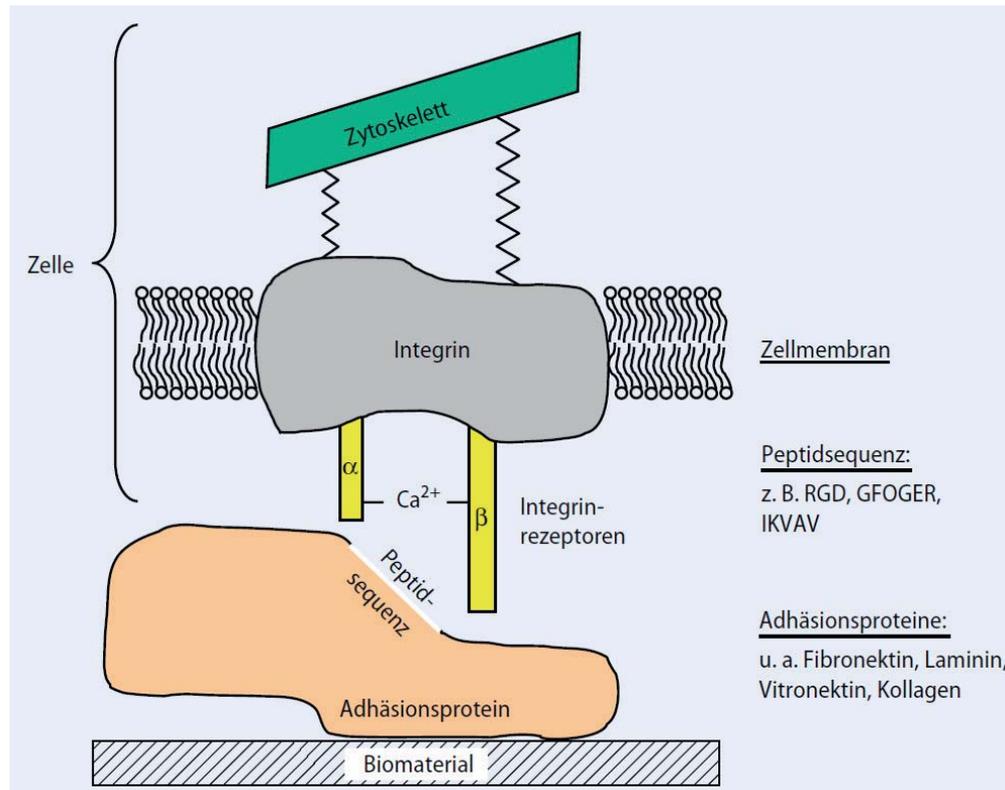


Abbildung 2.23: Wechselwirkung zwischen einer Gewebezelle und einer Materialoberfläche [Sato2004]

Eine gute Adhäsion resultiert in einer Ausbreitung der Zellen, Proliferation, Differenzierung und somit Ausbildung eines intakten Empfängergewebes im Kontakt mit dem Biomaterial. Eine schlechte Adhäsion zeigt sich durch veränderte Zellmorphologie (z. B. abgerundete Zellen), reduzierte Proliferation, schlechte Zell-Zell-Kontakte, ausbleibende Differenzierung und geänderte Genexpression. Zelladhäsion kann sowohl durch mikrometergroße Strukturen als auch durch nanometergroße Strukturen kontrolliert werden. In [Chen1997] wurden Muster aus den mit extrazellulären Matrixmolekülen beschichteten, adhäsiven mikrometergroßen Inseln verschiedener Abmessungen hergestellt. Die Fläche zwischen den Inseln war nicht adhäsiv für die Zellen. Durch Variation der Kontaktfläche zwischen Zellen und extrazellulärer Matrix war es möglich, Zellen zwischen dem Zellwachstum und dem Zelltod umzuschalten (Abbildung 2.24). Außerdem wurde festgestellt, dass die Zellform per se ein bestimmender Faktor für das Überleben oder den Tod einer Zelle ist. Der Zelltod bzw. die Apoptose war ausgeschaltet bei Zellausdehnung, sogar in dem Fall, wenn die gesamte Kontaktfläche zur extrazellulären Matrix durch Oberflächengestaltung

minimiert wurde. Die Strukturflächen wurden bei diesen Experimenten im Bereich von 7 bis $3000 \mu\text{m}^2$ variiert.

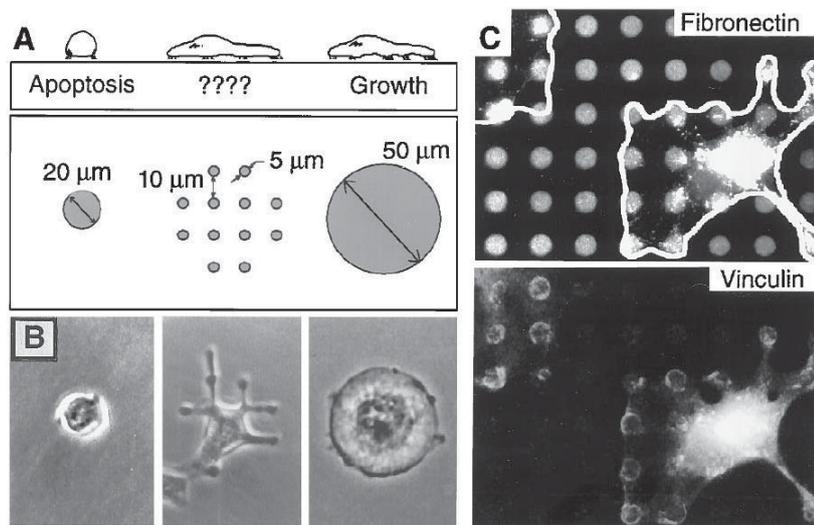


Abbildung 2.24: Kontaktfläche Zelle-extrazelluläre Matrix und Zellspreizung sind Regulatoren des Zellschicksals [Chen1997]

In [Arnold2004] wurde der Einfluss der Anordnung von einzelnen Integrinen auf die Zelladhäsion untersucht. Hierfür wurden adhäsive Punkte mit einem Durchmesser von $< 8 \text{ nm}$, die die Anbindung jeweils von einem Integrin per Punkt ermöglichen, hochpräzise mit Abständen von 28, 58, 73 und 85 nm auf der Oberfläche positioniert. Bei den Abständen zwischen den adhäsiven Punkten $\geq 73 \text{ nm}$ wurde eine beschränkte Zelladhäsion und Zellausdehnung beobachtet. Die Ausbildung von Fokaladhäsionen war stark reduziert. Dieses Zellantwort ist durch eine eingeschränkte Integrin-Aggregation zu erklären. Dieses Verhalten war typisch für viele Zellkulturen. Deswegen wurde angenommen, dass der Bereich von 58 bis 73 nm eine universale Skalenlänge für die Integrin-Aggregation und -Aktivierung ist.

Auf mikrometergroßen Grabenstrukturen ist das sogenannte „contact guidance“-Phänomen bzw. die Bewegung, Orientierung und Elongation der Zellen entlang der Gräben zu beobachten [Brunette1996, Walboomers2001]. Die zelluläre Bewegung wird weitgehend durch das Zytoskelett und die Zelladhäsion bestimmt. Die Orientierung und Elongation der Zellen beruht nach einer der Hypothesen auf dem Bestreben der Zelle zum biomechanischen Gleichgewicht [Ingber1994]. Die Ausrichtung der Zellkörper und der Aktinfilamente bei dem Kontakt mit der Grabenstruktur geschieht bereits während der initialen Zelladhäsion [Meyle1993]. Interessant ist, dass Zellen in der Regel nur in Kontakt mit dem oberen Bereich der Struktur bleiben und nicht in Kontakt mit dem Grabenboden kommen [Meyle1993]. Die



Studien über einen langen Zeitraum (mehrere Tage) zeigen, dass das „contact guidance“-Phänomen während des gesamten Zeitraums erhalten bleibt [Walboomers2001]. Dieser Effekt ist vielversprechend für z. B. die Hemmung des Wachstums epithelialer Gewebe entlang eines durch die Haut penetrierten Geräteteils in der Biomedizin [Chehroudi1990, Chehroudi1992].

Einige Zellstudien weisen darauf hin, dass die Zellantwort durch den gleichen thermodynamischen Grundsatz wie der für die Benetzbarkeit geregelt wird [Sato2004, Carman2006]. Ist die Zelle zu groß, um auf den oberen Bereich der einzelnen Struktur oder im Raum zwischen den einzelnen Strukturen zu passen, wird die Zelle gezwungen, den Raum zwischen den einzelnen Strukturen zu überbrücken, sich entlang der Struktur zu orientieren oder ihre Form den Strukturen anzupassen. Dabei ist das Überbrücken dem Cassie-Baxter-Zustand und die Anpassung dem Wenzel-Zustand ähnlich. Durch Überbrücken wird die Spannung entlang der frei hängenden Bereiche der Zellmembran erhöht und die Kontaktfläche zwischen Zelle und Substrat wird reduziert. Somit wird die gesamte Adhäsionskraft zwischen Zelle und Substrat reduziert. Dieser Ansatz kann benutzt werden, um Zelladhäsion zu verhindern. Falls sich die Zellen an die Struktur anpassen können, wird durch Strukturierung eine verbesserte Zelladhäsion erreicht [Sato2004].

2.4.2 Bakterien

Bakterien bzw. prokariotische Zellen unterscheiden sich von Gewebezellen bzw. eukariotischen Zellen in verschiedenen Punkten. Die bakterielle Zellwand besteht genau wie die Gewebezellwand aus Phospholipiden. Allerdings sind bakterielle Zellwände deutlich steifer. Das ist zum Teil Folge einer äußeren Peptidoglycan-Schicht, die bei den gram-positiven Bakterien dick und bei den gram-negativen Bakterien dünn ist. Die gram-negativen Bakterien haben zusätzlich eine äußere Polysaccharid-Schicht. Bakterien mit einem Durchmesser von 1 bis 10 μm sind viel kleiner im Vergleich zu Gewebezellen (10 bis 100 μm). Nach der Form werden stäbchenförmige Bakterien, kugelförmige Bakterien (Kokken) und spiralförmige Bakterien (Spirochäten) unterschieden [Srivastava2003]. Während die einzelnen Gewebezellen zur Biomaterialoberfläche unabhängig voneinander adhärieren, leben Bakterien auf der Oberfläche als Gemeinschaft innerhalb einer spezies- und einer stamm-spezifischen extrazellulären polymeren Substanz (EPS). Eine Bakterienkolonie zusammen mit einer EPS wird auch als Biofilm bezeichnet. Obwohl die Entstehung und Entwicklung eines Biofilms in Abhängigkeit von der biologischen Charakteristik der Bakterien variieren kann, können einige gemeinsame Stadien unterschieden werden. In einem ersten Schritt kommt eine

Bakterie in Kontakt mit der Oberfläche infolge von z. B. der Gravitationskraft, der brownischen Bewegung oder hydrodynamischer Kräfte. Die nachfolgende Adhäsion der Bakterie auf der Oberfläche wird durch zwei Phasen – reversible Adhäsion und irreversible Adhäsion – beschrieben. Der Erfolg oder Misserfolg dieser Phasen ist von der chemischen Zusammensetzung und Struktur der Oberfläche abhängig [Ploux2010]. In dem nächsten Schritt erfolgt die Proliferation bzw. Vermehrung der Bakterien und die Synthese der Biofilm-Matrix bzw. der extrazellulären polymeren Substanz (EPS). Anschließend reift der Biofilm begleitet durch einen spezifischen bakteriellen Metabolismus und eine ebensolche Physiologie. Innerhalb der Bakteriengemeinschaft interagieren Bakterien durch Membran-Organellen und biochemische Signale. Dies ermöglicht z. B. die Lyse der Biofilm-Matrix-Moleküle, wodurch eine Freisetzung der Bakterien in die Umgebung geschieht. Die einzelnen Schritte der Biofilmbildung sind in Abbildung 2.25 veranschaulicht.



Abbildung 2.25: Einzelne Schritte der Biofilmbildung: (1) initiale Adhäsion, (2) irreversible Adhäsion, (3) Koloniebildung, (4) Biofilmbildung, (5) Dispersion [Monroe2007]

Viele Prozesse hinter der bakteriellen Adhäsion (z. B. die Mechanismen der Oberflächenstruktur-Abtastung) sind noch nicht erforscht und dementsprechend unklar. Ein wichtiger Unterschied zwischen Gewebezellen und Bakterien in Wechselwirkung mit einer Biomaterialoberfläche ist aber deutlich: Während die eukaryotischen Zellen unfähig zur Adhäsion ohne extrazelluläre Matrixmoleküle sind, brauchen die prokaryotischen Zellen keine Vermittler, um auf den Oberflächen anzuheften. Die bakterielle Adhäsion an einer abiotischen Oberfläche impliziert keine spezifischen Integrin-Ligand-Bindungen, ist aber stark von physiko-chemischen Eigenschaften der Oberfläche und der bakteriellen Zellwand abhängig [Camesano2000]. Darüber hinaus haben Bakterien im Unterschied zu Gewebezellen eine viel weniger deformierbare Zellwand bzw. Bakterien behalten ihre Form nach der



Adhäsion auf einer Oberfläche. Das kann ein limitierender Faktor bei der Bakterienadhäsion an der Oberfläche mit den Strukturen, deren Abmessungen kleiner als Bakteriengröße sind, sein. Es ist weitgehend bekannt, dass Bakterien mit größeren Strukturen als die eigenen Abmessungen interagieren. Dabei adhären Bakterien eher zum Strukturboden als zum oberen Bereich [Characklis2009]. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass Bakterien fähig sind, die verschieden dimensionierte Nanotopografie zu unterscheiden. Die anfängliche Bakterienadhäsion auf einer Materialoberfläche mit $R_a = 4$ nm war signifikant verschieden im Vergleich zu der Bakterienadhäsion auf der Oberfläche des gleichen Materials mit $R_a = 10$ nm [Bruinsma2002]. In einigen Studien wird von der Tendenz ausgegangen, dass eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit zu einer allgemeinen Erhöhung der Bakterienadhäsion führt [Bakker2004]. Eine der verbreiteten Erklärungen hinter diesem Phänomen ist die Erhöhung der Fläche, die für die Adhäsion zur Verfügung steht, und der Schutz vor Scherkräften [Characklis2009, Edwards2001]. Allerdings wurde auch eine verminderte Bakterienadhäsion durch Strukturierung nachgewiesen [Whitehead2005]. Eine reguläre Anordnung der Vertiefungen (500 nm Durchmesser) war z. B. unvorteilhaft für die Anheftung der ca. 1 μ m großen Bakterien. Dies wurde durch die für die Bakterienadhäsion verfügbare, reduzierte Kontaktfläche erklärt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sowohl die Gewebezelladhäsion als auch die Bakterienadhäsion von der Oberflächenstruktur beeinflusst werden. Demzufolge kann die Gestaltung der Oberflächentopografie dazu dienen, optimale Bedingungen für den langfristigen Einsatz von Implantaten zu schaffen und damit die zwei wesentlichen Ursachen für das Versagen von Implantaten – bakterielle Adhäsion und mangelnde Integration des Implantates in das Empfängergewebe – zu bekämpfen.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über den Versuchsaufbau zur Probenstrukturierung sowie der Methoden und experimentellen Aufbauten zur Charakterisierung der strukturierten Oberflächen gegeben. Die Beschreibung des verwendeten Lasersystems ist in Anhang 6.3 zu finden.

3.1 Pulsenergie und Fluenz

Die mittlere Ausgangsleistung des Lasersystems wurde mit einem Laserleistungsmessgerät (407 A, Spectra-Physics, USA) gemessen. Die Pulsenergie lässt sich durch Dividieren der mittleren Ausgangsleistung durch die Repetitionsrate errechnen:

$$E_P = \frac{P}{\nu}. \quad (3.1)$$

Die Laserfluenz ist für die gaußsche Intensitätsverteilung im Strahlprofil durch folgende Formel gegeben:

$$F_{Gauß} = \frac{4E_P}{\pi d_{1/e^2}^2}. \quad (3.2)$$

Dabei ist d_{1/e^2} der Fokusbereich gemessen am Ort $I_0 \cdot e^{-2}$ und I_0 ist die maximale Intensität bzw. die maximale Leistungsdichte.

Eine Variation der Pulsenergie ist durch Drehung der Polarisationsrichtung mittels eines LCD-Polarisationsrotators, der im Kompressor eingebaut ist, gegeben. Der Kompressor agiert dabei als Polarisator, weil die Prismen unter dem Brewster-Winkel angeordnet sind. Dadurch ist eine stufenlose Variation der Pulsenergie möglich. Die Emission der Laserstrahlung wird über die Pockelszelle geschaltet. Durch gesteuertes Triggern der Pockelszelle ist es möglich, eine beliebige Laserpulsanzahl freizuschalten.

3.2 Der Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Der Strahlengang ist rot gekennzeichnet. Der Einsatz der Granitbrücke mit einem Verfahrbereich in Z-Richtung von 30 cm ermöglicht Flexibilität bei der Bearbeitung großer Werkstücke. Durch die Anordnung von zwei über Kreuz angeordneten Verschiebetischen ist es möglich, die Laserstrahlung entweder direkt durch Fokussierungsoptiken (der Strahlengang ist gekennzeichnet als 1 in Abbildung 3.1) oder durch den Einsatz eines Autofokussystems (der Strahlengang ist gekennzeichnet als 2 in Abbildung 3.1) zu fokussieren. Die Probenpositionierung und -translation bei der Bearbeitung

erfolgt mit einem linearen leitspindelgetriebenen X-Y-Positionssystem (M-415.2S, Physik Instrumente, Deutschland). Jede lineare Achse hat einen Verfahrbereich von 150 mm, eine maximale Verfahrgeschwindigkeit von 6 mm/s und eine mittlere Referenzpositionsgenauigkeit von 0,3 μm . Eine lineare leitspindelgetriebene Z-Achse ist für die Positionierung von Fokussieroptiken und eine Kamera zur Prozessbeobachtung (3 Megapixel-Kamera DK8075-C, ABS, Deutschland) eingesetzt. Dabei ist es möglich, durch Einstellen eines scharfen Bildes genau in der Position des Laserfokus visuell die optimale Z-Position des Laserfokus auf der Werkstückoberfläche zu bestimmen. Das Autofokussystem (INH200, Vistec, USA) ist mit einem Revolver mit drei Objektiven (5-fach, 50-fach und 150-fach) ausgestattet und hat einen Verfahrbereich in Z-Richtung von 6 mm. Das Autofokussystem hat eine eigene Kamera (3 Megapixel-Kamera DK8075-C, ABS, Deutschland) zur Prozessbeobachtung. Zur Entfernung der Ablationspartikeln wird Druckluft eingesetzt. Die Steuerung des Positionierungssystems ist mit dem Lasersystem synchronisiert und erfolgt durch die Software LaMaCS (LZH, Deutschland). Zur kontinuierlichen Beobachtung der Laserpulsenergie wird ein Oszilloskop (TDS 3052, Tektronix, USA) verwendet.

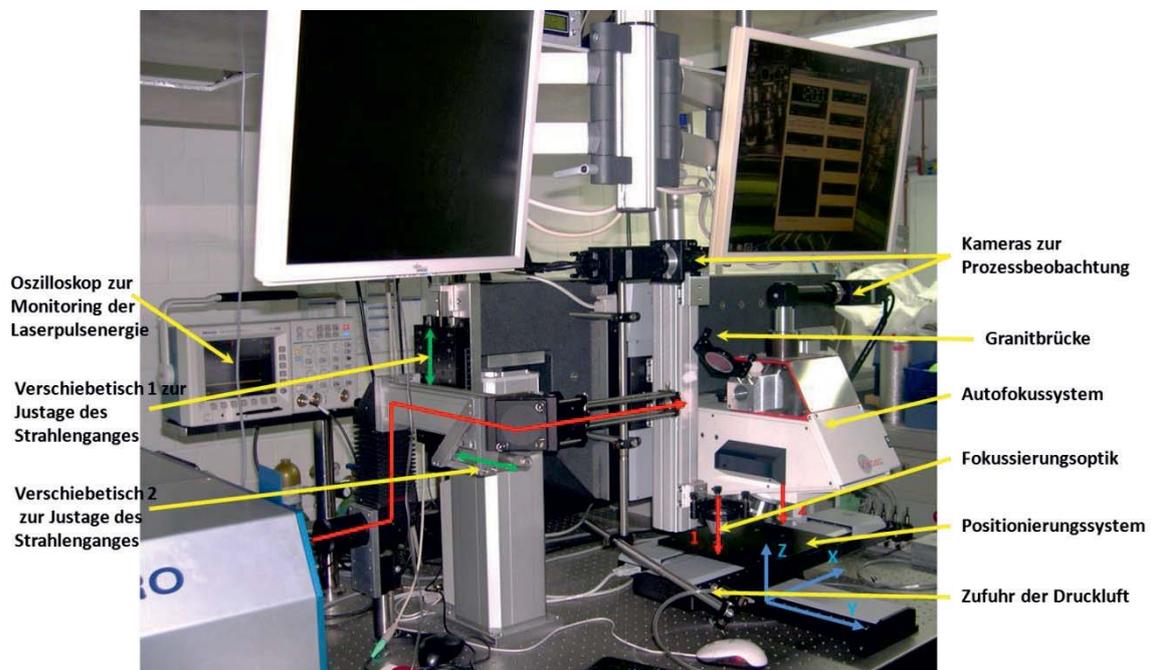


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Lasermaterialbearbeitung

3.3 Strahlformung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Laserstrahlung mit refraktiven Optiken fokussiert oder durch Einsatz von Masken in einer Kombination mit refraktiven Optiken räumlich geformt.

Eine wesentliche Funktion der gepulsten Laserstrahlung ist, die Energie in Zeit und Raum zu konzentrieren. Um extrem hohe Leistungsdichten zu erreichen, müssen Laserpulse zeitlich kurz gehalten werden, sowie räumlich zu einem kleinen Volumen fokussiert werden. Bei der Fokussierung von Femtosekundenlaserpulsen kann es infolge von Pulsfrontverzögerung und Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) zur Reduktion der Peakintensität in der Fokusebene kommen [Bor1989]. Aufgrund der Differenz zwischen der Phasen- und Gruppengeschwindigkeit bei der Fokussierung mit einer Linse verzögert sich die Pulsfront bzw. das Pulsmaximum gegenüber der Phasenfront. Bei einem Achromaten (einer Kombination aus einer Sammellinse mit einer Zerstreuungslinse) ist die Verzögerung zwischen der Pulsfront und der Phasenfront konstant über dem Linsenquerschnitt. Folglich führt die Verwendung von Achromaten dazu, dass der unerwünschte Effekt der Pulsfrontverzögerung nicht eintritt. Für Achromaten ist die Pulsstreckung infolge von GVD im Vergleich zur einfachen Sammellinse größer. Aber die Pulsstreckung ist konstant über dem Linsenquerschnitt. Diese räumlich homogene Pulsstreckung kann durch eine entsprechende Einstellung im Kompressor kompensiert werden. Basierend auf den Ergebnissen von Bor wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Fokussierung der Laserstrahlung Achromaten verwendet.

Für die Erzeugung bestimmter Abtragsgeometrien wurde das Maskenabbildungsverfahren (Abbildung 3.2) angewendet. Dabei wird eine Maske (z. B. ein Schlitz mit einer Breite von 50 μm und einer Länge von 8 000 μm) mithilfe einer Anordnung aus einer Tubuslinse ($F = 200 \text{ mm}$) und einem Mikroskopobjektiv (HCX PL APO 50X) mit einer 50-fachen Verkleinerung auf der Werkstückoberfläche abgebildet. Dabei wird bei einer Translationsbewegung in Richtung der längeren Achse der Schlitzmaske ein 1 μm breiter Graben mit einem annähernd rechtwinkligen Abtragsprofil erzeugt.

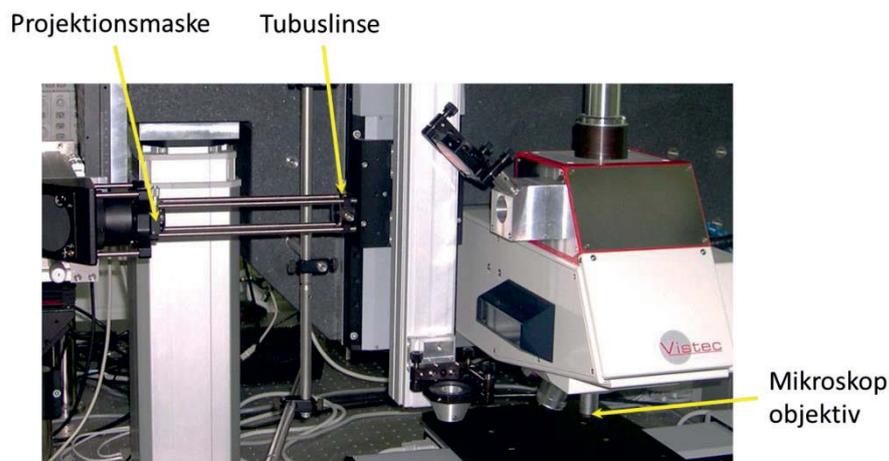


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau für die Maskenabbildung

3.4 Charakterisierung der lasergenerierten Strukturen

Die erste grobe, zweidimensionale Visualisierung von Oberflächenstrukturen erfolgte mithilfe optischer Mikroskopie. Das Mikroskop (Leica DM LM, Leica Mikrosysteme GmbH, Germany) ist mit fünf Objektiven ausgestattet (1,6-fach, 10-fach, 20-fach, 50-fach und 100-fach). Die Software (Leica Application Suite, Leica Mikrosysteme GmbH, Germany) ermöglicht eine quantitative Bildanalyse. Da die Auflösung des Lichtmikroskops durch die Lichtwellenlänge begrenzt ist, wird für die Strukturvisualisierung der Spikes ein Rasterelektronmikroskop (REM) (Quanta 400 F, FEI, USA) mit einer Auflösung bis 1 nm eingesetzt. Die REM-Abbildungen weisen eine hohe Schärfentiefe auf und ermöglichen eine dreidimensionale Darstellung der Strukturen.

Für die chemische Analyse der laserstrukturierten Oberflächen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verfahren angewendet, zum einen die energiedispersive Röntgenmikrostrahlanalyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX) und zum anderen die Fotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelektron Spectroscopy, XPS). Das Messprinzip ist bei beiden Verfahren vergleichbar. Die Probenoberfläche wird durch Primärstrahlung angeregt und die von der untersuchten Oberfläche emittierte Sekundärstrahlung wird mit einem Detektor analysiert. Die Auswertung der Sekundärstrahlung ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Nachfolgend werden diese beiden Verfahren erläutert.

- Energiedispersive Röntgenmikrostrahlanalyse (EDX)

Das EDX-Modul EDAX Genesis (EDAX, USA) des Rasterelektronmikroskops ermöglicht die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse zur Elementenbestimmung. Hierfür wird eine Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl getastet. Die Atome nahe der Oberfläche (ca. 1 μm) werden angeregt und emittieren elementcharakteristische Röntgenstrahlung, die der Detektor als Ausschläge pro Sekunde (counts per second, cps) erfasst, die in Abhängigkeit von der Energie den einzelnen Elementen zugeordnet werden.

- Fotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei dem XPS-Verfahren wird zur Anregung der Probenoberfläche der Fotoeffekt genutzt. Die Primärstrahlung ist dabei eine Röntgenstrahlung, aufgrund deren Elektronen aus der Probenoberfläche emittiert werden. Weil jedes emittierte Elektron zunächst die Bindungsenergie überwinden muss, kann die Bindungsenergie aus der Differenz von der Energie der Röntgenstrahlung, die bekannt ist, und der kinetischen Energie des Elektrons, die



mittels eines Elektronenspektrometers bestimmt wird, berechnet werden. Der Vergleich mit tabellierten Bindungsenergien ermöglicht eine Zuordnung der einzelnen Elemente und der chemischen Bindungszustände. Die XPS-Analyse wurde unter Verwendung eines Axis Ultra Spektrometers (Kratos Analytical Ltd, UK) durchgeführt. Das Spektrometer ist mit einer monochromatischen Röntgenstrahlenquelle (Al K α , $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) mit einer Leistung von 150 W ausgestattet.

In Tabelle 3.1 sind die Merkmale des EDX- und des XPS-Verfahrens vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 3.1. Vergleich EDX- und XPS-Verfahren

Methode	Anregung	Nachweis	Information	Informationstiefe, nm	Nachweisgrenze, at. %
EDX	Elektronen	Röntgenstrahlung	Elemente	Bis 5000	0,1
XPS	Röntgenstrahlung	Elektronen	Elemente, chemischer Bindungszustand	10	0,1

3.5 Charakterisierung der Benetzbarkeit

Die Charakterisierung der Benetzbarkeit wurde unter Verwendung eines Kontaktwinkelmessgeräts OCA 40 Mikro (DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland) durchgeführt. Die Daten des verwendeten Kontaktwinkelmessgerätes sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2. Daten des Kontaktwinkelmessgeräts OCA 40 Micro

Modul	Technische Daten
Messtisch	<ul style="list-style-type: none"> • X-, Y-, Z-Achse softwaregesteuert und motorisch verstellbar • Probenabmessungen: 100 x 100 mm • maximale Probenabmessungen: (LxBxH) 195x ∞ x 70 mm
Elektronische Kippvorrichtung	<ul style="list-style-type: none"> • elektromotorische, softwaregesteuerte Verkippung • Kippwinkelbereich: 0°-90° \pm 0,1°
Dosiersystem E-MD/4 und elektronisches Spritzenmodul ES	<ul style="list-style-type: none"> • softwaregesteuerte Auswahl und Positionierung der Dosiereinheit • Dosieren von Standardflüssigkeiten (Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol)
Einfachdosiersystem SD-DE	<ul style="list-style-type: none"> • Dosieren von beliebigen Flüssigkeiten bei Verwendung von 1000-μl-Einwegspritzen



Videomesssystem	• Hochgeschwindigkeits-Kamerasystem UpHSC 2000 mit einer Aufnahmezeit von bis zu 2000 Bilder/sec
Top-View-Kamera	• Aufnahmezeit 52 Bilder/sec
Software SCA	Messung und Auswertung, verschiedene Messmethoden

Folgende, unten ausgeführte Messmethoden wurden verwendet: Sessile-Drop-Methode, Tilting-Plate-Methode und Pendant-Drop-Methode.

- **Sessile-Drop-Methode** (liegender Tropfen)

Die Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop) ist eine Standardmethode bei den Kontaktwinkelmessungen. Bei dieser Methode wird auf der Festkörperoberfläche ein Tropfen der Testflüssigkeit dosiert. Der liegende Tropfen wird von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet. Von der anderen Seite wird die Form des Tropfens beobachtet. Das Drei-Phasen-System (Festkörper-Flüssigkeit-Gas) muss dabei im Gleichgewicht sein. Die Ermittlung des Kontaktwinkels erfolgt automatisch mit einer Bildverarbeitungssoftware nach den folgenden Schritten: Ermittlung der Basislinie an der Flüssigkeit-Festkörper-Grenzfläche, Ermittlung der Tropfenkontur, Messung des Kontaktwinkels.

Neben dem statischen Kontaktwinkel kann auch der dynamische Kontaktwinkel gemessen werden. Bei der Untersuchung des dynamischen Kontaktwinkels wird kontinuierlich dem Tropfen Flüssigkeit hinzudosiert bzw. wieder abgesaugt. Durch die Volumenveränderung schreitet die Grenzfläche auf der Probe fort bzw. geht zurück. Damit lassen sich die Fortschritt- bzw. Rückzugswinkel einer Flüssigkeit messen. Bei dieser Messung verbleibt die Nadel im Tropfen. Die Nadel sollte so präpariert sein, dass sie mit der Flüssigkeit einen Kontaktwinkel von 90° ergibt. Sonst wird das Messergebnis durch das Hochsteigen bzw. Abstoßen der Flüssigkeit an der Nadel verfälscht. Der Messvorgang wird durch Filmaufnahmen dokumentiert.

- **Tilting-Plate-Methode**

Ein Testflüssigkeitstropfen wird auf der Probenoberfläche positioniert. Die Probe wird am Messtisch befestigt. Dann wird das Kontaktwinkelmessgerät mithilfe einer elektronischen Kippvorrichtung gekippt. Dieser Vorgang wird durch Filmaufnahmen dokumentiert. Unter Wirkung der Gravitationskraft fängt der Tropfen an, sich ab einem bestimmten Wert des Kippwinkels als Ganzes zu bewegen. Für die Messung des Fortschritt- und Rückzugswinkels wird das Bild ausgewertet, das der Tropfen im Moment unmittelbar vor Anfang seiner Bewegung zeigt. In diesem Moment entspricht der Kontaktwinkel im Frontbereich dem Fortschrittswinkel und der im Rückbereich dem Rückzugswinkel. Sobald aber die Bewegung

des Tropfens ansetzt, befindet sich das Drei-Phasen-System nicht mehr im Gleichgewicht. Im Vergleich zu den Messungen mit der Sessile-Drop-Methode hat die Tilting-Plate-Methode folgende zwei Vorteile: Es gibt keine Verzerrung der Tropfenform durch die Dispensnadel und beide Winkel (Fortschreit- und Rückzugswinkel) können simultan gemessen werden.

Die Adhäsion der Testflüssigkeit auf den strukturierten Oberflächen kann unter Einsatz der Tilting-Plate-Methode quantifiziert werden. Auf einen Testflüssigkeitstropfen, der sich auf einer gekippten Fläche befindet, wirken zum einem die Adhäsionskraft und zum anderen die Gravitationskraft. Die Adhäsionskraft wird durch das Vorhandensein der Kontaktwinkelhysterese bedingt. Durch die Wirkung der Kapillarkraft bleibt der Tropfen auf der Oberfläche haftend. Übersteigt die Gravitationskraft die Wirkung der Kapillarkraft, beginnt der Tropfen, sich als Ganzes zu bewegen. Die Gravitationskraft hat dabei folgenden Betrag:

$$F_g = \rho g V \sin \omega. \quad (3.3)$$

Dabei ist ρ die Flüssigkeitsdichte, g die Fallbeschleunigung, V das Tropfenvolumen und ω der Kippwinkel. Eine Quantifizierung der Haltekraft wird möglich, wenn die Gravitationskraft ermittelt wird, die notwendig ist, damit die Tropfenbewegung einsetzt. Der Betrag der Gravitationskraft kann durch die präzise Dosierung des Tropfenvolumens der Testflüssigkeit bei gleichbleibendem Kippwinkel variiert werden.

- **Charakterisierung der Benetzung unter Schwingungsbedingungen**

Die Benetzung der strukturierten Proben wurde unter Schwingungsbedingungen untersucht. Unter diesen Bedingungen können zum einem der Übergang des Benetzungsszenarios mit heterogener Benetzung (Cassie-Modell) zum Benetzungsszenario mit homogener Benetzung (Wenzel-Modell) und zum anderen die schwingungsinduzierten Bewegungen von Flüssigkeitstropfen untersucht werden.

Der Aufbau zur Analyse der Benetzung unter Schwingungsbedingungen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Kern dieses Aufbaus bildet die Schwingprüfanlage TV 50018 (TIRA GmbH, Deutschland). Der Schwinger wird über den Frequenzgenerator CFG280 (Tektronix, USA) angesteuert. Zwischen dem Frequenzgenerator und dem Schwinger ist ein Verstärker eingeschaltet. Der Schwinger hat im Frequenzbereich von 20 bis 100 Hz eine Amplitude bis zu 5 mm. Die Signalüberwachung erfolgt über den Oszilloskopen TDS 220 (Tektronix, USA). Das Verhalten des Flüssigkeitstropfens auf der Probenoberfläche wird mit der Hochgeschwindigkeitskamera UpHSC 2000 dokumentiert.

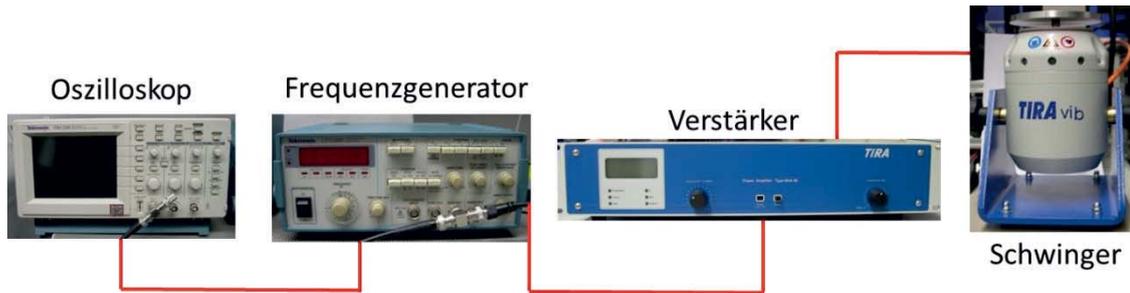


Abbildung 3.3: Experimenteller Aufbau zur Charakterisierung der Benetzung unter Schwingungsbedingungen

- **Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (small-angle x-ray scattering (SAXS))**

Der Anteil der Lufteinschlüsse auf superhydrophoben laserstrukturierten Probenoberflächen nach der Immersion ins Wasser wurde mittels Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (small-angle x-ray scattering (SAXS)) quantifiziert. Die Untersuchungen wurden an der australischen Synchrotronstrahllinie (SAXS/WAXS) durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei der Verwendung von Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $1,512 \text{ \AA}$ und einer Strahlungsenergie von 15 keV mit einer Kameralänge von 7 m . Der Streuvektor $q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$ wird durch

$$q = 4\pi \sin(\varphi/2)/\lambda \quad (3.4)$$

gegeben, wobei φ der Streuwinkel und λ die Strahlungswellenlänge ist [Glatter1982]. Unter Verwendung von speziell angefertigten Messungskameras war es möglich, die superhydrophobe Titanprobe ohne Änderung der räumlichen Lage der Probe in verschiedenen Umgebungsmedien (Luft, Wasser) zu untersuchen. Weil die Scanpositionen und die Oberflächenstruktur zwischen den Messungen nicht verändert wurden, waren die gemessenen, sich verändernden Werte des Streuvektors ausschließlich durch Änderungen in der Art der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Oberflächenstruktur zu erklären. Sechs SAXS-Messungen von jeweils sechs Positionen einer Probe ergaben als Mittelung ein repräsentatives SAXS-Profil. Zuerst wurden SAXS-Messungen auf einer unbenetzten Probe durchgeführt. Dann wurde die Messungskamera mit Wasser gefüllt und SAXS-Profile wurden nochmals in jeder Position alle drei Minuten im Laufe von 60 Minuten aufgenommen. Die volle Benetzung der superhydrophoben Titanoberflächen mit Wasser wurde durch Vorbenetzung der Proben mit Ethanol erreicht. Anschließend wurden die SAXS-Profile von

der völlig benetzten Titanprobe, d. h., dass keine Lufteinschlüsse vorhanden waren, ein drittes Mal in jeder Position aufgenommen.

3.6 Elektrochemische Charakterisierung

Da die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode zur Größe seiner Oberfläche proportional sind, kann die Strukturierung mit Laserstrahlung auch für Verringerung der Übergangsimpedanzen eingesetzt werden.

Für die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wird die Doppelschichtkapazität der strukturierten und unstrukturierten Proben gemessen. Nach der Messung werden Proben galvanisch (anodisch) gereinigt und die Doppelschichtkapazität wird erneut bestimmt. Zusätzlich wurden Impedanzverläufe aufgenommen.

Die Berechnung der Doppelschichtkapazität basiert auf Randles-Zelle-Grenzflächenmodell [Randles1947], das eine Elektrode im Kontakt zu einem Elektrolyt beschreibt. Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 3.4 skizziert.

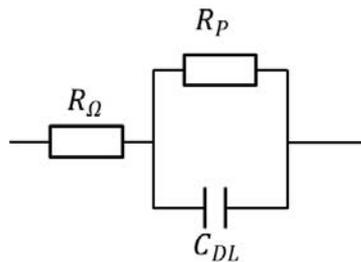


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild für eine Elektrode im Kontakt zu einem Elektrolyt

Die komplexe Impedanz (Z) wird dabei, wie folgt, berechnet:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_P}{1 + (\omega R_P C_{DL})^2} - j \frac{(\omega R_P^2 C_{DL})}{1 + (\omega R_P C_{DL})^2} \quad (3.5)$$

R_{Ω} ist dabei ohmscher Widerstand, R_P der Faraday-Widerstand bzw. Polarisationswiderstand, C_{DL} die Doppelschichtkapazität und ω die Kreisfrequenz. Für die Bestimmung der Doppelschichtkapazität wird bei der Impedanzmessung die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche mit einem sinusförmigen Kleinsignal im mV-Bereich am Ruhepotential angeregt. Unter der Bedingung eines Kleinsignals werden Elektrolyseströme durch die Grenzfläche unterdrückt. Dabei wird $R_P \gg R_{\Omega}$ und deshalb vernachlässigbar. Der Ersatzschaltbild wird, wie in Abbildung 3.5 aufgeführt ist, vereinfacht.

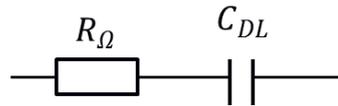


Abbildung 3.5: Ersatzschaltbild für eine Elektrode im Kontakt zu einem Elektrolyt bei der Anwendung eines Kleinsignals

Die komplexe Gleichung für die Impedanz reduziert sich damit auf:

$$Z = R_{\Omega} - j \frac{1}{\omega C_{DL}} \quad (3.6)$$

Dabei im Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ ist die Impedanz $Z = R_{\Omega} = const.$

Im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ ist die Impedanz $Z \cong 1/\omega C_{DL}$.

Für die quantitative Ermittlung der Doppelschichtkapazität wird die Impedanz bei 0,1 Hz (Index 1 in Formel 3.8 und 3.9) und bei 5 kHz (Index 2 in Formel 3.8 und 3.9) gemessen. Die Ausrechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$C_{DL} = \frac{1}{\omega_1 \omega_2} \sqrt{\frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{Z_1^2 - Z_2^2}} \quad (3.7)$$

Da $\omega_2 \gg \omega_1$ gilt es näherungsweise:

$$C_{DL} = \frac{1}{\omega_1} \frac{1}{\sqrt{Z_1^2 - Z_2^2}} \quad (3.8)$$

Für die Messungen wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung mit einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode verwendet. Die Anregungsamplituden lagen im Bereich von ± 10 mV bis ± 200 mV.

Zwischen den Messungen wurden die Proben galvanisch gereinigt. Hierfür wurden die Proben in einer fünfprozentigen Na_2SO_4 -Lösung mit 100 mA für 1 Minute belastet. Als Gegenelektrode wurde eine Platiniridium-Elektrode eingesetzt. Eine mechanische Reinigung erfolgt dabei bei einer anodischen Belastung durch die an der Oberfläche entstehenden Sauerstoffbläschen und bei einer kathodischen Belastung durch an der Oberfläche gebildetes H_2 .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Superhydrophobe Oberfläche auf Metallen durch Strukturierung mit Femtosekundenlaserstrahlung

Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse der Strukturierung von Metallen mit Femtosekundenlaserstrahlung mit dem Ziel, superhydrophobe Eigenschaften zu bekommen, zusammen. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchung der Oberflächenstruktur und Benetzungseigenschaften von natürlichen superhydrophoben Oberflächen (Referenzproben) – Zikadenflügel (*Psaltoda claripennis*) und Lotusblätter (*Nelumbo nucifera*) – dargestellt. Weiterhin wird auf die Besonderheiten der generierten Strukturen auf unterschiedlichen Metallen eingegangen und diese diskutiert. Darüber hinaus wird der Einfluss von Laserstrahlung auf die chemische Komposition von Metalloberflächen beschrieben. Danach werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Benetzung von strukturierten Metalloberflächen dargestellt. Im Anschluss werden die Benetzungseigenschaften von strukturierten Metalloberflächen in Kombination mit einer Polymerbeschichtung und einem Schmiermittel vorgestellt.

4.1.1 Natürliche Vorbilder

Als Referenzproben wurden in dieser Arbeit natürliche superhydrophobe Oberflächen: – Zikadenflügel (*Psaltoda claripennis*) und Lotusblätter (*Nelumbo nucifera*) – verwendet.

Zikadenflügel (*Psaltoda claripennis*)

Die Zikadenflügel wurden freundlicherweise von Prof. E. Ivanova, Swinburne University of Technology, Hawthorn, Australien, zur Verfügung gestellt. Die geometrischen Parameter der Oberflächenstruktur eines Flügels wurden aus REM-Aufnahmen ermittelt. (Abbildung 3.1) Die Oberflächenstruktur eines Zikadenflügels besteht aus hexagonal angeordneten konischen Nanosäulen mit abgerundeten Spitzen. Die Höhe der Nanosäulen beträgt ca. 200 nm, der Durchmesser ca. 100 nm unten und ca. 60 nm oben sowie der Abstand zwischen den Säulen ca. 170 nm. Der Wasserkontaktwinkel auf der Flügeloberfläche beträgt $159^\circ \pm 2^\circ$ und die Kontaktwinkelhysterese $5^\circ \pm 2^\circ$. Der Wassertropfen gleitet bereits bei

einem Kippwinkel von $5,0^\circ \pm 0,7^\circ$ von der Flügeloberfläche ab. Beim Fallen eines $10\mu\text{l}$ -Wassertropfens von einer Höhe von 6 mm auf die Flügel wird ein Springen des Tröpfchens auf der Flügeloberfläche beobachtet (Abbildung 4.1).

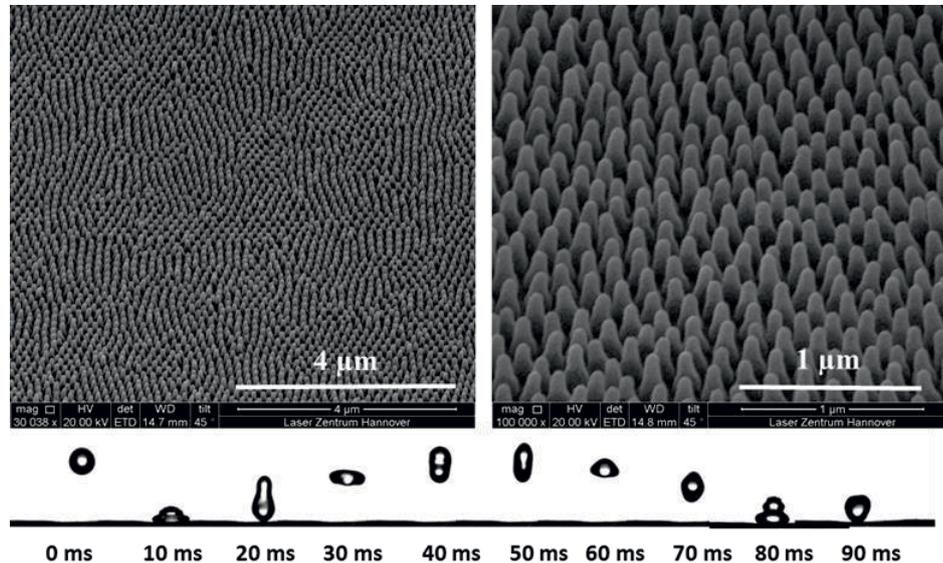


Abbildung 4.1: Oben: die Oberfläche des Zikadenflügels, links: Übersicht, rechts: im Detail (REM-Aufnahme); unten: zeitaufgelöste Fotografie eines auf der Zikadenflügeloberfläche „springenden“ Tropfens

Lotusblatt (*Nelumbo nucifera*)

Pflanzen der *Nelumbo nucifera* wurden auf (<http://www.seerosenfarm.de/lotosblumen>) gekauft. Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, weist die Oberfläche des Lotusblattes eine hierarchische Struktur auf. Diese Struktur besteht aus konkav gewölbten Mikrostrukturen, die ihrerseits mit Nanostrukturen bedeckt sind. Der Durchmesser der konkav gewölbten Mikrostrukturen variiert im Bereich von $18\mu\text{m}$ bis $29\mu\text{m}$ und der Durchmesser der Nanostrukturen ist kleiner als 200nm . Der Wasserkontaktwinkel auf einem Lotusblatt beträgt $162^\circ \pm 2^\circ$ und die Kontaktwinkelhysterese $6^\circ \pm 2^\circ$. Beim Kippen des Blattes beginnt ein Wassertropfchen bereits bei einem Kippwinkel von $5,4^\circ \pm 0,7^\circ$, sich zu bewegen. Beim Fallen eines $10\mu\text{l}$ -Wassertropfens von einer Höhe von 6 mm auf die Lotusblattoberfläche wird ein Springen des Tröpfchens auf der Blattoberfläche beobachtet (Abbildung 4.2).

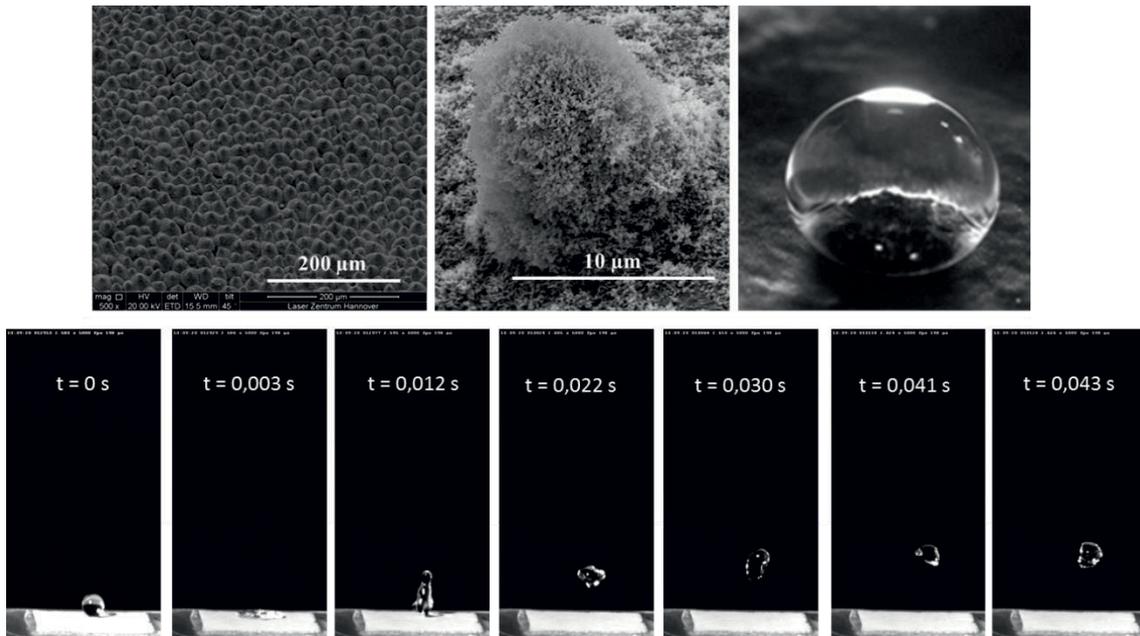


Abbildung 4.2: Oben (links und in der Mitte): die Lotusblattoberfläche, links: Übersicht der Mikrostruktur und in der Mitte: Detail mit der Nanostruktur (REM-Aufnahmen); oben rechts: ein Wassertropfen auf einem Lotusblatt; unten: zeitaufgelöste Fotografie eines auf der Lotusblattoberfläche „springenden“ Tropfens

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine superhydrophobe Oberfläche durch eine Nanostruktur (Zikadenflügel) oder eine hierarchische Mikro- und Nanostruktur (Lotusblatt) realisiert werden kann. Die beiden Strukturen sind isotrop und quasiperiodisch und haben eine rundliche Form ohne Kanten. Auf beiden biologischen Oberflächen wurden ein großer Wert ($\geq 159^\circ$) des Apparent-Wasserkontaktwinkels, eine minimale Kontaktwinkelhysterese ($< 10^\circ$) und ein Springen des Tropfens beobachtet. Die Kraft, die für das Entfernen eines Wassertröpfchens von den beiden biologischen Oberflächen notwendig ist, ist klein. Deshalb wird ein Tröpfchen bereits beim einen Neigungswinkel von weniger als 6° von den Oberflächen entfernt.

Ausgehend von diesen Referenzoberflächen wurden mit der Laserstrahlung quasiperiodische Strukturen im Nanometer- und Mikrometerbereich auf verschiedenen Metallproben generiert mit dem Ziel, die Benetzungseigenschaften zu steuern und superhydrophobe Eigenschaften zu bekommen.

4.1.2 Strukturierung von Metalloberflächen mit Femtosekundenlaserstrahlung

Durch Laserstrahlung können neben Strukturen mit einer definierten Geometrie, wie zum Beispiel Löcher und Gräben, viele Strukturen, deren geometrischen Abmessungen viel kleiner im Vergleich zu dem Durchmesser des fokussierten Laserstrahls sind, auf Metalloberflächen generiert werden. Da diese Strukturen eine Regelmäßigkeit in ihrer Anordnung aufweisen, werden sie auch als „quasiperiodische“ Strukturen bezeichnet. Eine typische laserinduzierte quasiperiodische Struktur auf Metallen, die bei der „gentle“ Ablation (siehe Kapitel 2.1.3) beobachtet wird, sind Ripples (Abbildung 4.3, links). Eine typische quasiperiodische Struktur auf Metallen, die bei der „strong“ Ablation (siehe Kapitel 2.1.3) generiert wird, sind Spikes (Abbildung 4.3, rechts).

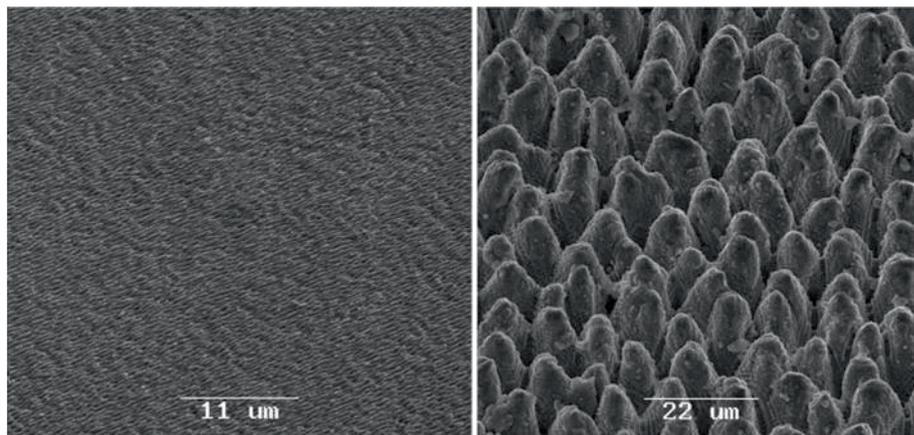


Abbildung 4.3: Ripples (links) und Spikes (rechts) auf Titan (REM-Aufnahmen)

Spikes sind für die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen auf Metallen wegen der besonderen Form dieser Struktur (konkave Form mit einem hohen Aspektverhältnis, bedeckt mit Nanostrukturen) besonders geeignet. Wichtig anzumerken ist, dass Spikes, die auf Halbleitern generiert wurden, in den vergangenen Jahren u. a. wegen ihrer superhydrophoben Eigenschaften intensiv untersucht wurden.

Um die Mechanismen der Spikeausbildung auf Metallen zu verstehen, ist es hilfreich, die Ergebnisse der Ablationsexperimente, die ohne Bewegung der Probe bzw. bei einer fixierten Position des Laserstrahls bezüglich der Probe (unter statischen Bedingungen) durchgeführt wurden, zu betrachten. Abbildung 4.4 zeigt die Änderung in Topologie einer Spikestruktur

nach der Bestrahlung einer Titanoberfläche mit zunehmender Anzahl von Laserpulsen (lp) bei einer Fluenz von $5,09 \text{ J/cm}^2$.

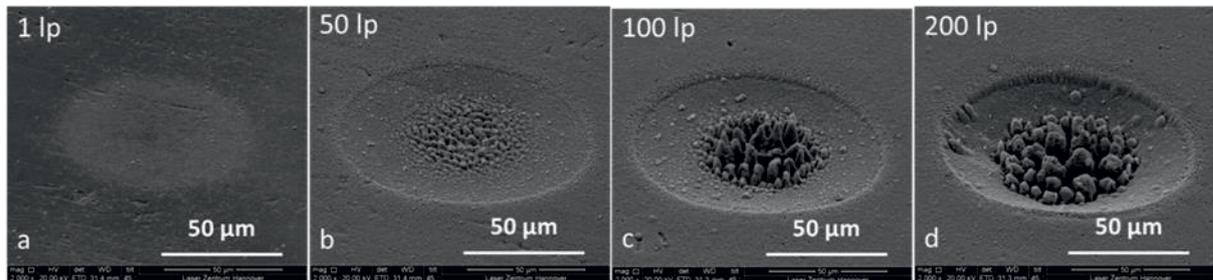


Abbildung 4.4: Titanoberfläche nach der Bestrahlung mit 1 (a), 50 (b), 100 (c) und 200 (d) Laserpulsen bei einer Fluenz von $5,09 \text{ J/cm}^2$ unter statischen Bedingungen (REM-Aufnahmen)

In Abbildung 4.4 ist zu sehen, dass sich der Ablationskraterdurchmesser mit zunehmender Laserpulsanzahl infolge der Akkumulationswirkung vergrößert. Dabei werden zunächst nach der Bestrahlung mit einem Laserpuls nanodimensionierte Oberflächenstrukturen generiert (Abbildung 4.4 a). Nach ca. 50 Laserpulsen wird eine quasiperiodische wellige Struktur beobachtet (Abbildung 4.4 b) und nach ca. 100 Laserpulsen werden Spikes generiert. Dabei ragen die Spikesspitzen über die ursprüngliche Oberfläche der Titanprobe hinaus (Abbildung 4.4 c). Nach der Bestrahlung der Probe mit 200 Laserpulsen wird der Ablationskrater tiefer und die Spikespitzen werden abgerundet (Abbildung 4.4 d). Auch ist zu erkennen, dass der Ablationskrater, der bei einer Pulsenergie, die höher als die Schwelle für die „strong“ Ablation ist, generiert wird, aus zwei charakteristischen Bereichen besteht. Der Bereich, der der „strong“ Ablation zugeschrieben werden kann, befindet sich in der Mitte des Kraters, wo die Laserstrahlung mit einem gaußförmigen Strahlprofil die höhere Intensität aufweist. Der Bereich, der der „gentle“ Ablation zugeordnet werden kann, liegt im äußeren Gebiet des Kraters. Abbildung 4.5 zeigt die vergrößerte Ansicht von beiden Bereichen.

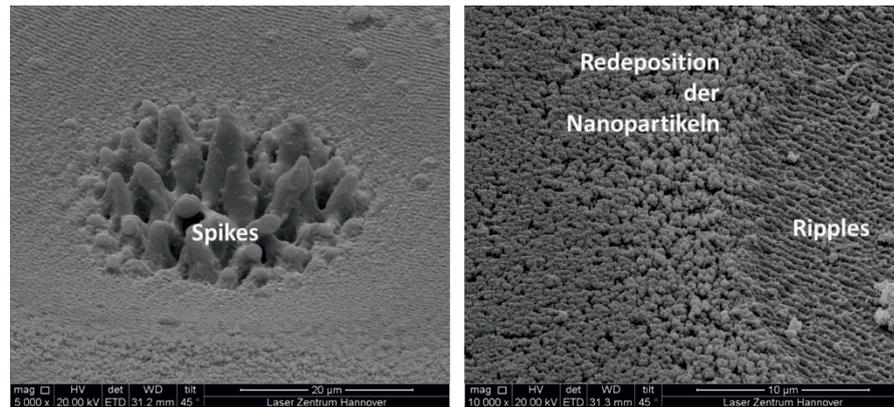


Abbildung 4.5: Vergrößerte Ansicht der Mitte des Ablationskraters bzw. des Bereiches der „strong“ Ablation (links) und des äußeren Gebiets des Ablationskraters bzw. des Bereiches der „gentle“ Ablation (rechts), generiert unter statischen Bedingungen (REM-Aufnahmen)

Der mittlere Bereich weist eine kolumnare Struktur aus Spikes auf, deren Spitzen über die ursprüngliche Probenoberfläche ragen. Die Experimente unter statischen Bedingungen zeigten, dass Spikes ihre maximale Höhe von ca. 35 µm nach einer Bestrahlung mit ca. 150 bis 200 Laserpulsen erreichen. Das äußere Gebiet des Ablationskraters weist Ripples mit einer Periodizität von 700 nm und zusätzlich einer Nanostruktur auf, die durch Redeposition der Nanopartikeln gebildet wird. Die Ablationsschwellen für die „gentle“ und die „strong“ Ablation sind von der Anzahl der Laserpulse abhängig und können experimentell bestimmt werden (siehe Kapitel 2.1.3).

Um eine Fläche, die größer als der Durchmesser der fokussierten Laserstrahlung ist, mit Spikes zu strukturieren, muss eine Probe relativ zum Laserfokus bewegt werden (dynamische Bedingungen). Die Vorschubgeschwindigkeit soll in Abhängigkeit von dem Laserfokussdurchmesser so gewählt werden, dass die mittlere Laserpulsanzahl per Flächeneinheit im Bereich von 100 bis 200 liegt. Der Translationsschritt zwischen zwei Rasterlinien soll kleiner als der Durchmesser des „strong“-Ablationsbereichs unter statischen Bedingungen sein. Eine strukturierte Fläche bestehend aus homogen verteilten Spikes kann bei einer Überlappung der „strong“-Ablationsbereiche von mehr als 50 % generiert werden.

Der Einfluss der Prozessparameter auf die geometrischen Parameter von Spikes wurde im Detail auf Halbleiter untersucht (siehe Kapitel 2.2.2). Dort aufgeführte Einflussparameter können auch auf Spikes und auf Metalle übertragen werden. Die geometrischen Parameter von Spikes (Höhe und Abstand) auf Metalle werden hauptsächlich durch die Fluenz der Laserstrahlung gesteuert. Abbildung 4.6 veranschaulicht die Abhängigkeit der geometrischen Parameter von Spikes von der Fluenz. Die in Abbildung 4.6 dargestellten Spikestrukturen

wurden bei der Verwendung eines 60-mm-Achromates und Fluenzen der Laserstrahlung im Bereich von $2,2 \text{ J/cm}^2$ bis $8,8 \text{ J/cm}^2$ mit ca. 200 Laserpulsen unter dynamischen Bedingungen generiert. Die Laserstrahlung war linear polarisiert. Wie aus Abbildung 4.6 a zu entnehmen, werden bei der Bestrahlung von Titanoberfläche bei einer Laserfluenz von $2,2 \text{ J/cm}^2$ keine Spikes generiert. Bei einer Laserfluenz von $2,7 \text{ J/cm}^2$ entstehen erste unregelmäßig verteilte Spikes (Abbildung 4.6 b). Diese „kleinsten“ Spikes haben einen mittleren Spike-zu-Spike-Abstand von $7,8 \pm 1,6 \mu\text{m}$ und eine mittlere Höhe von $7,6 \pm 0,9 \mu\text{m}$. Bei dem Vergleich dieser Strukturen mit Spikes auf Silizium, die mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung generiert wurden, ist auffällig, dass (1) der kleinste mittlere Spike-zu-Spike-Abstand auf Titan ($7,6 \mu\text{m}$) doppelt so groß ist als auf Silizium ($3 \mu\text{m}$, [Her2000]) (2) Die Spikespitzen auf Titan ragen über die ursprüngliche Oberfläche hinaus, während sich die Spikespitzen auf Silizium unter der ursprünglichen Oberfläche befinden. Deswegen sind die Spikes auf Metallen mit den mit langen (Nanosekunden) Laserpulsen generierten Spikes auf Silizium vergleichbar. Wie in Kapitel 2.2.2 aufgeführt wurde, ist dabei die Redistribution des aufgeschmolzenen Materials ein dominierender Mechanismus gegenüber Ablation für die Spikeentstehung. Bei der Änderung der Fluenz von $2,7 \text{ J/cm}^2$ bis $9,6 \text{ J/cm}^2$ ändert sich der mittlere Spike-zu-Spike-Abstand von $7,6 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$ und die mittlere Spikehöhe von $7,8 \mu\text{m}$ bis $28 \mu\text{m}$.

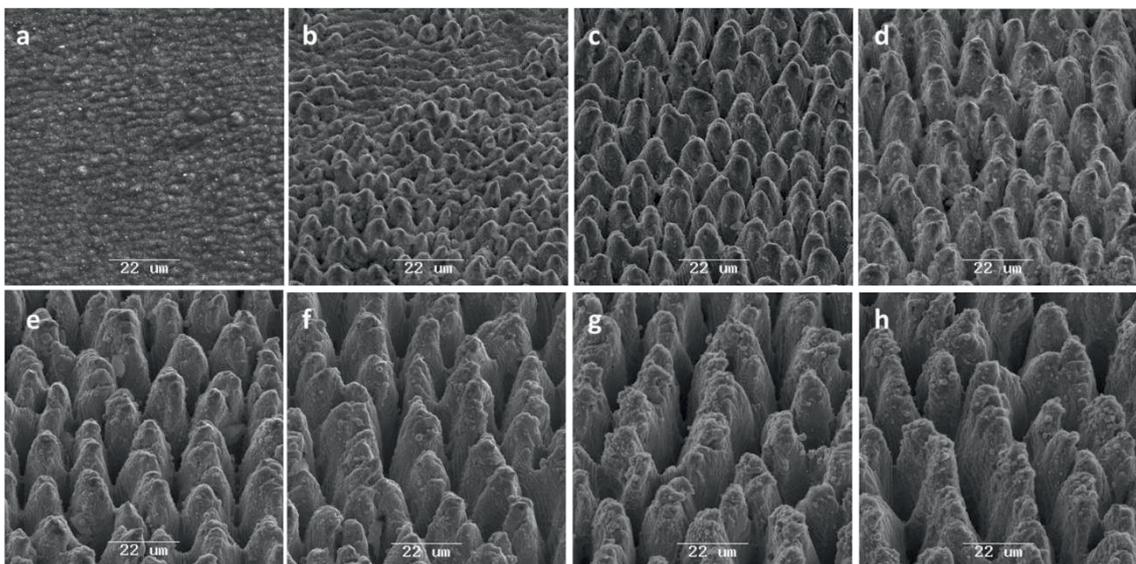


Abbildung 4.6: Titanoberfläche nach der Bestrahlung mit ca. 200 Femtosekundenlaserpulsen bei der Translationsbewegung: $2,2 \text{ J/cm}^2$ (a); $2,7 \text{ J/cm}^2$ (b); $3,3 \text{ J/cm}^2$ (c); $4,4 \text{ J/cm}^2$ (d); $5,5 \text{ J/cm}^2$ (e); $6,6 \text{ J/cm}^2$ (f); $7,7 \text{ J/cm}^2$ (g); $8,8 \text{ J/cm}^2$ (h) (REM-Aufnahmen)

Spikes, die bei Fluenzen $\geq 7 \text{ J/cm}^2$ generiert wurden, weisen eine starke Isotropie der Mikrostruktur auf. Die Vorzugsrichtung der Spikes ist dabei immer senkrecht zur Laserpolarisation gerichtet. Dies lässt sich mit unterschiedlich starker lokaler Energieabsorption von s- und p- polarisiertem Licht auf unterschiedlichen Seiten der Spikes erklären. Als Folge der stärkeren Absorption der p-polarisierten Laserstrahlung resultiert ein stärkerer Abtrag in diese Richtung. Da eine Anisotropie in der Oberflächenstruktur zu einer Anisotropie in der Benetzung führen kann (siehe Anhang 6.4), wurden für die Benetzungsuntersuchung Spikes mit zirkulär polarisierter Laserstrahlung generiert.

In Abbildung 4.8 ist der mittlere Spike-zu-Spike-Abstand für die Strukturen, die in Abbildung 4.6 abgebildet sind, in Abhängigkeit von der Fluenz der Laserstrahlung dargestellt. Wie Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, ändert sich der mittlere Spike-zu-Spike-Abstand ab einer Laserfluenz von ca. 8 J/cm^2 nicht mehr.

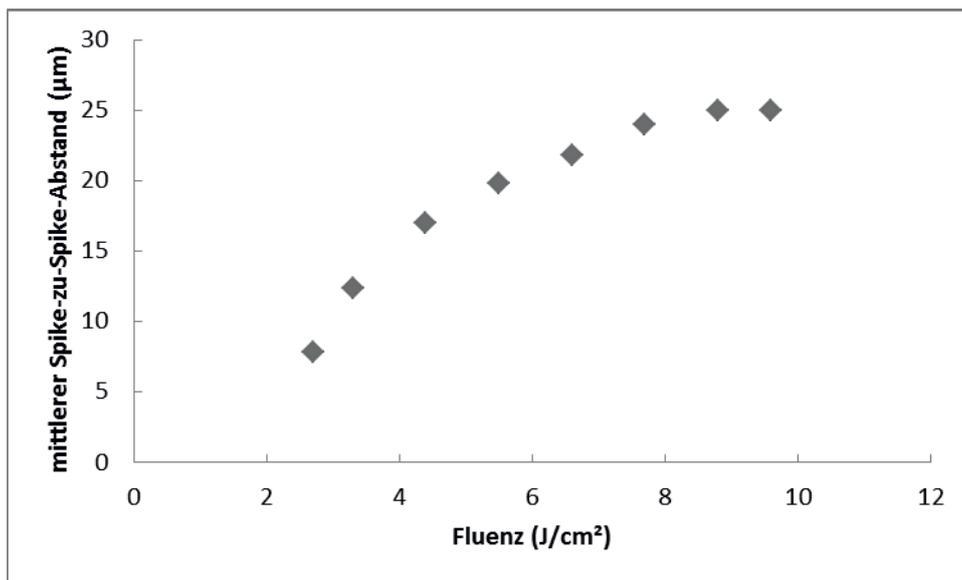


Abbildung 4.7: Mittlerer Spike-zu-Spike-Abstand in Abhängigkeit von der Fluenz der Laserstrahlung für Strukturen, die in Abbildung 4.6 dargestellt sind

Außerdem ist festzustellen, dass der mittlere Spike-zu-Spike-Abstand und die mittlere Spikeshöhe bei der Vergrößerung des Fokusbereichs bei gleichbleibender Fluenz der Laserstrahlung größer werden. Die kleinsten Abmessungen der Spikes bei der Verwendung eines 200 mm Achromates, was einem Fokusbereich ($d_{1/e}$) von $48 \mu\text{m}$ entspricht, sind $13,8 \mu\text{m}$ und $11,8 \mu\text{m}$ jeweils Abstand und Höhe. Die Verwendung eines großen Fokusbereichs hat einen Vorteil im Hinblick auf die Reduktion der Prozesszeit. Deswegen wurden für die Benetzungsuntersuchungen Spikes auf Metallen unter Verwendung

von 200 mm Achromates und zirkulär polarisierter Laserstrahlung generiert. Bei der Generation der Spikes unter dynamischen Bedingungen werden die Bereiche der „strong“ und der „gentle“ Ablation überlagert. Dabei bildet sich eine spezifische, zweistufig-hierarchische Struktur aus (Abbildung 4.8).

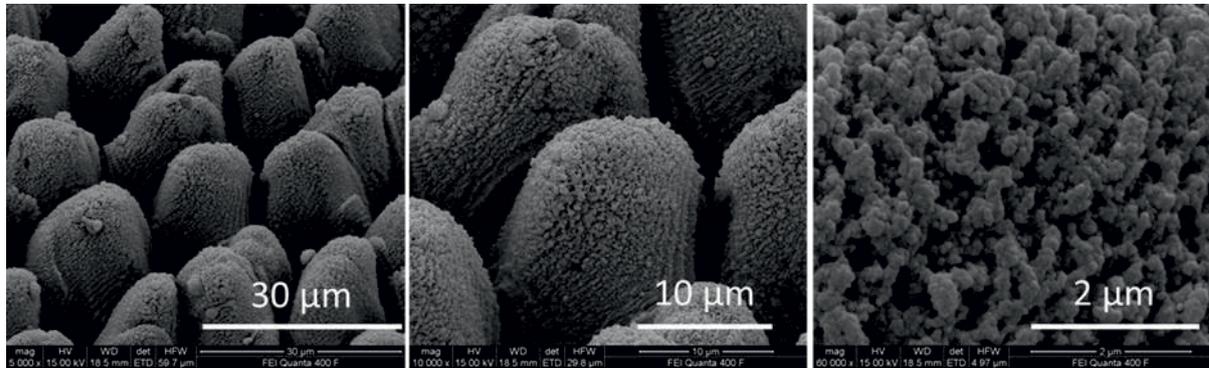


Abbildung 4.8: Spezifische, hierarchische Struktur, generiert unter dynamischen Bedingungen mit ca. 200 Laserpulsen bei einer Fluenz von $10,2 \text{ J/cm}^2$ bei der Verwendung eines 200 mm-Achromates (REM-Aufnahmen)

Die primäre Struktur stellt Spikes dar. Die sekundäre Struktur auf der Oberfläche der Spikes bilden Nanostrukturen, die typisch für eine „gentle“ Ablation sind, und Nanopartikeln, die infolge der Redeposition auf der Oberfläche haften. Wichtig anzumerken ist, dass die hierarchische Oberflächenstruktur ein wichtiger Faktor für das Erreichen der superhydrophoben Eigenschaften ist [Bhushan2009].

Hervorzuheben ist, dass Spikes bei der „strong“ Ablation nicht auf allen Metallen erzeugt werden können. Metalle, auf denen Spikes einfach generiert werden können und die bereits intensiv untersucht wurden, sind Titan und Stahl [Mannion2004, Oliveira2009, Nayak2010, EV-11]. Auf Kupfer und edlen Metallen (Gold, Platin) wurden Spikes bis jetzt nicht beobachtet [Vorobyev2006, EV-5, Nayak2010]. Die Unterschiede in der Oberflächenstruktur, die unter statischen Bedingungen bei der „strong“ Ablation generiert wurde, auf Stahl, wo Spikes beobachtet wurden, und auf Kupfer, wo Spikes nicht beobachtet wurden, sind in Abbildung 4.9 veranschaulicht.

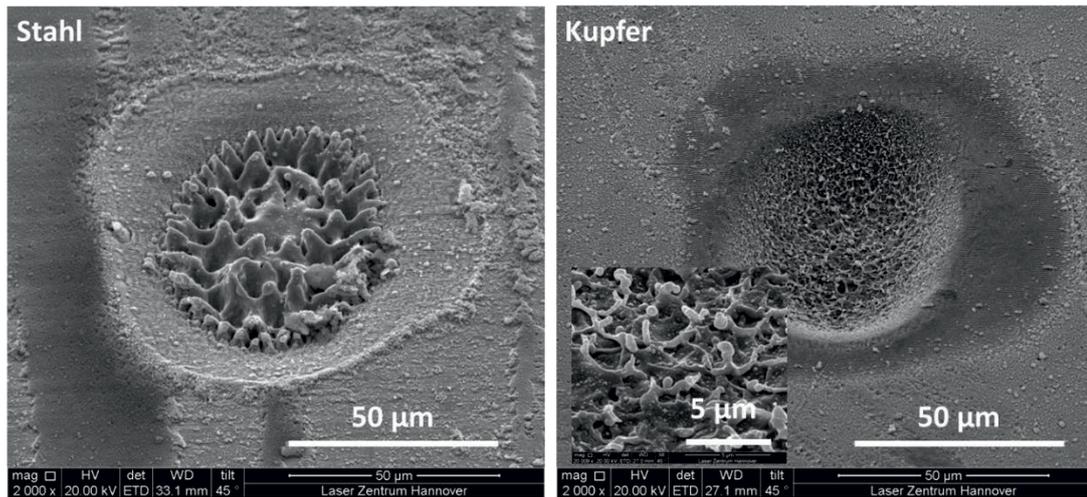


Abbildung 4.9: Krater auf Stahl (links) und auf Kupfer (rechts) nach der Bestrahlung mit 100 Laserpulsen bei einer Fluenz von $10,18 \text{ J/cm}^2$ (REM-Aufnahmen)

In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, dass ein größeres Materialvolumen von der Kupferoberfläche im Vergleich zu Stahl ablatiert ist, und deshalb die Ablation von Kupfer effizienter zu sein scheint. Auf beiden Metallen – Stahl und Kupfer – wird eine spezifische Struktur in der Mitte des Ablationskraters beobachtet, die aus geschmolzenem und wiedererstartetem Material besteht. Dabei liegt die Höhe der einzelnen Strukturen im Bereich von 20 bis 30 μm für Stahl und im Bereich von 2 bis 3 μm für Kupfer. Die Struktur auf Stahl ähnelt der auf Titan und die auf Kupfer der auf Gold und Platin. Vermutlich sind die Unterschiede in der Schmelzdynamik dieser beiden Metallgruppen unter anderem auf die Unterschiede in ihren Wärmekapazitäten zurückzuführen. (Tabelle 4.1)

Tabelle 4.1. Spezifische Wärmekapazität von verschiedenen Metallen^a

Metall	Spezifische Wärmekapazität ($\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$)
Titan	530.8
Stahl	500.0 ^b
Kupfer	385.0
Gold	128.7
Platin	132.6

^a Die Daten basieren auf $T = 300 \text{ K}$.

^b Die Daten für Stahl unterscheiden sich leicht in Abhängigkeit von der Stahlmarke.

Die Edelmetalle und Kupfer zeichnen sich durch eine kleinere spezifische Wärmekapazität im Vergleich zu Stahl und Titan aus. Das bedeutet, dass bei der gleichen Energie der Laserstrahlung Kupfer, Gold und Platin bereits ablatiert wird. Demgegenüber werden Stahl und Titan bei dieser Energie erst geschmolzen und beginnen zu sieden. In [Mannion2004] wurde die Spikegenerierung auf Stahl mit einer Phasenexplosion der Schicht aus geschmolzenem Material als Folge von Überhitzung erklärt. Dabei wurden die Stahlspikes in der Mitte des Ablationskraters mit einem Austritt von Flüssigkeitstropfen, die danach schnell abkühlen und wieder erstarren, verglichen. Ein anderer Faktor, der zu Unterschieden in der Schmelzdynamik bei beiden Metallgruppen führen kann, ist die Viskosität ihrer geschmolzenen Phasen. Die Viskosität des geschmolzenen Metalls ist sowohl von inhärenten Metalleigenschaften als auch von der Temperatur der Schmelze abhängig. Vermutlich wird infolge der Laserbestrahlung eines Metalls die Viskosität von geschmolzenem Kupfer, Gold und Platin im Vergleich zu Stahl und Titan kleiner. Das führt zu den beobachteten Unterschieden in der Schmelzdynamik.

Neben Spikes kann auch eine Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit (irreguläre Mikro- und Nanorauigkeit) für die Herstellung superhydrophober Oberflächen auf Metallen genutzt werden. Diese Strukturierung kann auf Metallen, auf denen eine Spikegenerierung nicht beobachtet wird (z. B. Kupfer, Platin oder Gold) angewendet werden um die superhydrophob zu funktionalisieren.

Demzufolge können bei der Variation der Fluenz der Laserstrahlung von $0,084 \text{ J/cm}^2$ bis $7,7 \text{ J/cm}^2$ und bei Variation der Laserpulsanzahl sowohl quasiperiodische Ripplestrukturen als auch eine Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit auf Platin generiert werden. Die Strukturen wurden bei der Verwendung eines 200 mm-Achromates bei einer Verfahrgeschwindigkeit von 1 mm/s und einem Abstand zwischen den Rasterlinien von $100 \mu\text{m}$ generiert. Dabei wurden Ripples bei den Fluenzen von $0,084 \text{ J/cm}^2$ bis $0,35 \text{ J/cm}^2$ erzeugt. Abbildung 4.10 zeigt ein typisches Beispiel von Ripples auf Platin, die bei gleicher Fluenz der Laserstrahlung ($0,35 \text{ J/cm}^2$) und verschiedenen Repetitionsraten erzeugt wurden.

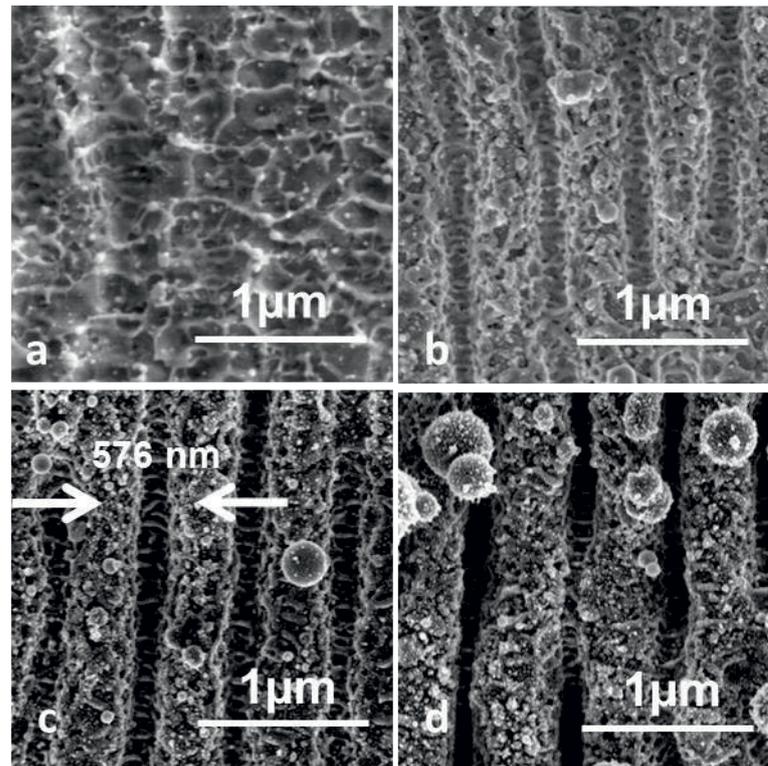


Abbildung 4.10: Ripples generiert auf Platin bei einer der Fluenz von $0,35 \text{ J/cm}^2$ und verschiedenen Repetitionsraten: (a) $f = 50 \text{ Hz}$; (b) $f = 200 \text{ Hz}$; (c) $f = 500 \text{ Hz}$; (d) $f = 1000 \text{ Hz}$ (REM-Aufnahmen) [EV-5]

Wie Abbildung 4.10 zeigt, haben Ripples eine Periode von ca. 580 nm und weisen auf ihrer Oberfläche eine Nanorauigkeit auf. Außerdem werden Ripples mit einer Erhöhung der Laserpulsanzahl tiefer. Bei den Fluenzen größer als $0,35 \text{ J/cm}^2$ werden Ripples nicht mehr generiert und im Fluenzbereich von $0,45 \text{ J/cm}^2$ bis $7,7 \text{ J/cm}^2$ dominiert die Bildung der Oberflächenstruktur aus einer Kombination von irregulärer Nano- und Mikrorauigkeit. Bei Fluenzen höher als $8,1 \text{ J/cm}^2$ dominiert ausschließlich die Bildung von Mikrorauigkeit. Ein Beispiel einer Kombination von irregulärer Nano- und Mikrorauigkeit wird in Abbildung 4.11 gezeigt.

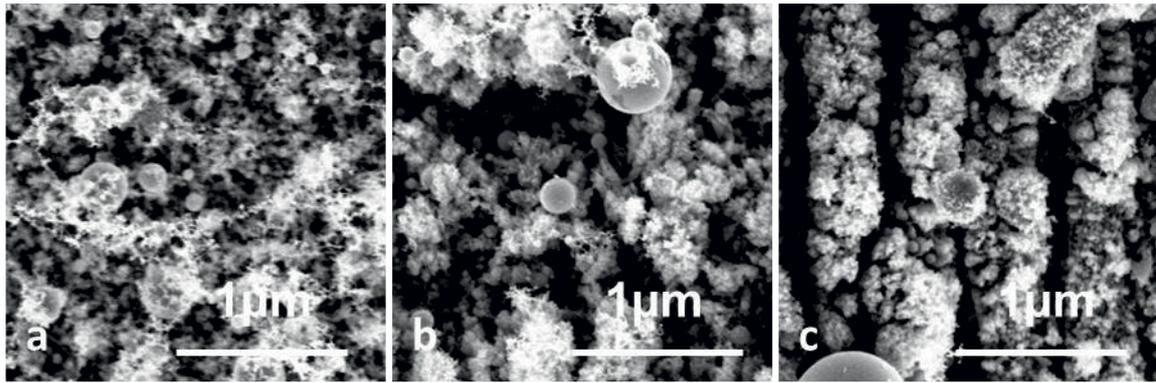


Abbildung 4.11: Irregulärer Nano- und Mikrorauigkeit generiert auf Platin bei einer der Fluenz von $7,7 \text{ J/cm}^2$ und verschiedenen Repetitionsraten: (a) $f = 200 \text{ Hz}$; (b) $f = 500 \text{ Hz}$; (c) $f = 1000 \text{ Hz}$ (REM-Aufnahmen) [EV-5]

Wie Abbildung 4.11 darstellt, hat die Oberfläche eine poröse Struktur, die aus nano- und mikroskaligen Kavitäten, einer Nanorauigkeit und mikroskaligen Aggregaten, die vermutlich durch die Koaleszenz von Nanopartikeln erzeugt wurden, besteht.

Bei der Ablation einer Platinoberfläche mit mehreren Laserpulsen ($n > 500$) wird bei der „gentle“ Ablation auf der Platinoberfläche die periodische Ripplestruktur in eine gröbere, wellige Struktur transformiert (Abbildung 4.12, links). Bei der weiteren Vergrößerung der Laserpulsanzahl kann diese Struktur durch Ablation noch mehr eingepägt werden. Auf diese Weise und unter Verwendung zirkulär polarisierter Laserstrahlung kann eine spikeartige Struktur auf Platin und anderen Edelmetallen erzeugt werden. Im Unterschied zu Spikes auf Titan und Stahl ist diese andere Spikestruktur nicht durch Schmelzdynamik bei der „strong“ Ablation, sondern durch Abtrag bei der „gentle“ Ablation generiert worden. Die Spikes auf Platin haben im Vergleich zu Spikes auf Titan und Stahl eine kleinere Spikehöhe (bis zum $6 \mu\text{m}$). Im Weiteren wird diese Struktur als Spikes Typ II bezeichnet.

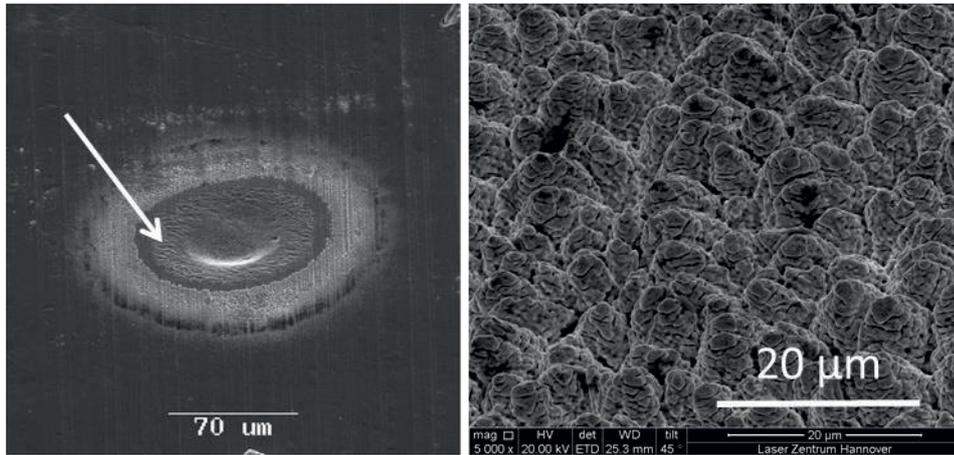


Abbildung 4.12: Links: Platinoberfläche nach der Bestrahlung mit 1000 Laserpulsen unter statischen Bedingungen bei einer Fluenz von $2,5 \text{ J/cm}^2$; im äußeren („gentle“ Ablation) Bereich ist eine grobe wellige Struktur zu beobachten; rechts: eine strukturierte Fläche auf Platin durch Bestrahlung mit ca. 1000 Laserpulsen unter dynamischen Bedingungen bei einer Fluenz von $0,4 \text{ J/cm}^2$ (REM-Aufnahmen)

Da die Benetzung der Metalloberfläche sowohl von ihrer Struktur als auch von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängt (siehe Kapitel 2.3), wird in dem nächsten Kapitel der Einfluss der Femtosekundenlaserstrahlung auf die chemische Zusammensetzung der Metalloberflächen skizziert.

4.1.3 Einfluss der Femtosekundenlaserstrahlung auf die chemische Zusammensetzung von Metalloberflächen

Reine Metalle haben hochenergetische Oberflächen, die durch nahezu alle Flüssigkeiten gut benetzt werden [Gennes2003]. Bei Kontakt mit Luft werden unedle Metalle oxidiert und es ist bekannt, dass dieser Prozess durch Erhitzung beschleunigt werden kann. Aus diesem Grund kann die Oxidation von Metallen durch die Wechselwirkung mit Laserstrahlung erhöht werden. Eine oxidierte Metalloberfläche zeichnet sich durch hydrophile Eigenschaften aus. Allerdings verursacht die hohe Oberflächenenergie von reinen Metallen und Metalloxiden und deshalb ihre hohe Reaktivität ihre Verunreinigung mit z. B. Kohlenstoff aus der Atmosphäre [Weiss1971]. Um einen Einfluss der Femtosekundenlaserstrahlung auf die chemische Zusammensetzung von Metalloberflächen zu untersuchen, wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.:Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

(EDX)- und Röntgenfotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS))-Analyse durchgeführt. Dabei wurde die chemische Zusammensetzung von einem unedlen Metall (Titan) vor und nach der Strukturierung mit Spikes (Titan, $F = 10,2 \text{ J/cm}^2$) und einem edlen Metall (Platin) vor und nach der Strukturierung mit einer Kombination von irregulärer Nano- und Mikrorauigkeit (Platin, $F = 7,7 \text{ J/cm}^2$) verglichen. Die EDX- und XPS-Messungen wurden nach ca. zwei Monaten nach der Bearbeitung mit Laserstrahlung durchgeführt. In dieser Zeit wurden die Proben unter normalen Umgebungsbedingungen aufbewahrt.

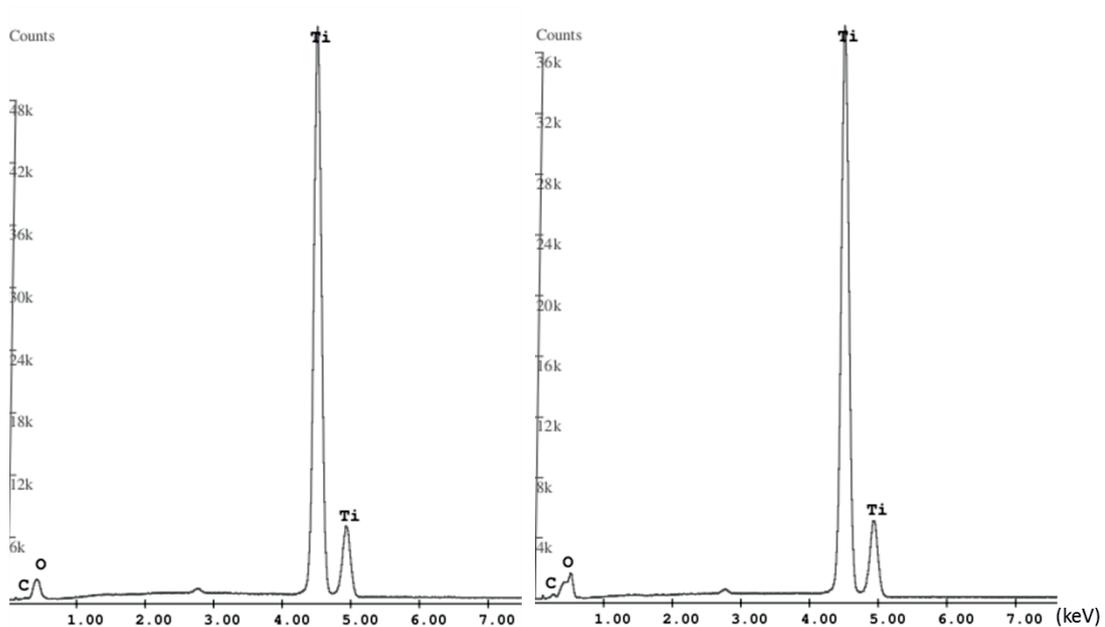


Abbildung 4.13: EDX-Spektren einer polierten Titanprobe (links) und einer spike-strukturierten Titanprobe (rechts) zeigen eine Erhöhung des Anteils an Sauerstoff und Kohlenstoff nach der Strukturierung

Die EDX-Analyse ermöglicht eine Elementenbestimmung in einer Tiefe von 5000 nm von der Probenoberfläche. Wie die EDX-Spektren von polierten und strukturierten Titanproben zeigen, werden die charakteristische K-Linie für Sauerstoff und die charakteristische K-Linie für Kohlenstoff infolge der Wechselwirkung mit Laserstrahlung größer (Abbildung 4.13 und Tabelle 4.2). Bei der EDX-Analyse (Abbildung 4.14) von Platin war die Lage der L-Linie des Platins und die Lage der K-Linien von Sauerstoff und Kohlenstoff im Bereich von Energien $< 1 \text{ keV}$ zu dicht beieinander. Deswegen konnten die Anteile von Oxid und Sauerstoff nicht bestimmt werden.



Tabelle 4.2. Stoffmengenanteil der chemischen Elemente in Prozenten, detektiert durch **EDX-Analyse** auf der Oberfläche einer Titan- und Platinprobe vor und nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung (Ww mit Ls)

Element	Titanprobe		Platinprobe	
	Titanprobe vor Ww mit Ls (Gew. %)*	Titanprobe nach ca. 60 Tage nach Ww mit Ls (Gew. %)	Platinprobe vor Ww mit Ls (Gew. %)	Platinprobe nach ca. 60 Tage nach Ww mit Ls (Gew. %)
Ti K	95,44	82,23	-	-
Pt L	-	-	93,47	95,47
O K	3,77	16,04	0,94	0,53
C K	0,79	1,73	5,58	4,0

*- Der Stoffmengenanteil ist in Gewichtprozenten angegeben.

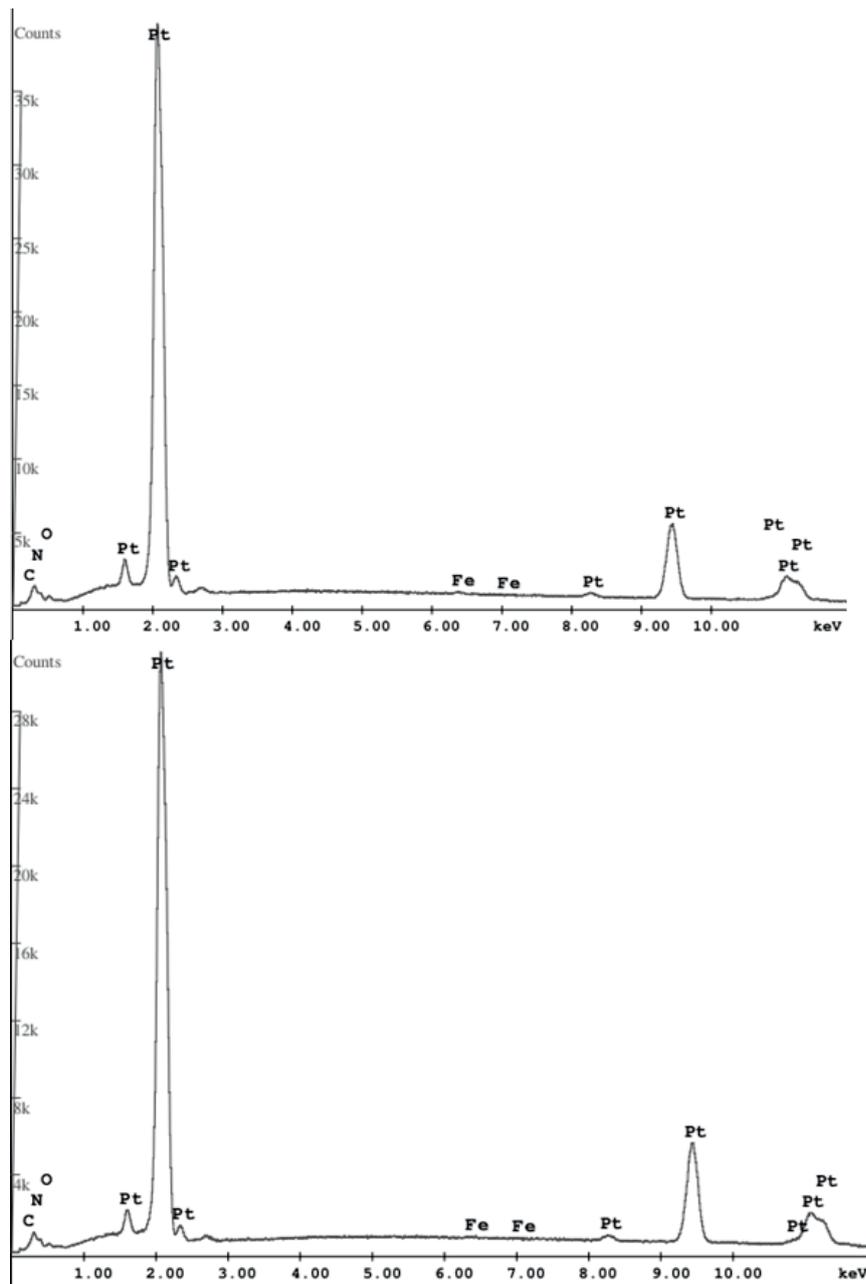


Abbildung 4.14: Die Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile konnten aus EDX-Spektren einer polierten Platinprobe (oben) und einer strukturierten Platinprobe (unten) nicht genau bestimmt werden.

Außerdem sind für den Beitrag zur Benetzung vielmehr die chemischen Elemente von Bedeutung, die sich nicht in der Tiefe der Probe, sondern direkt auf der Oberfläche befinden. Deswegen wurde zusätzlich zu den EDX-Analysen eine XPS-Analyse durchgeführt. Durch diese Methode ist es möglich, die Elemente in einer Tiefe von 10 nm zu bestimmen. Die Tabelle 4.3 fasst die quantitative Elementenbestimmung zusammen.

Tabelle 4.3. Stoffmengenanteil^a der chemischen Elemente^b in Prozenten, detektiert durch **XPS-Analyse** auf der Oberfläche einer Titan- und Platinprobe vor und nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung (Ww mit Ls)

chemisches Element	Titanprobe vor Ww mit Ls (At. %)	Titanprobe nach ca. 60 Tage nach Ww mit Ls (At. %)	Platinprobe vor Ww mit Ls (At. %)	Platinprobe nach ca. 60 Tage nach Ww mit Ls (At. %)
Ti 2p _{3/2}	9.6	13.5	-	-
Pt 4f _{7/2}	-	-	27.4	21.9
O 1s	35.5	38.1	17.4	20.2
C 1s	50.5	46.9	45.8	44.3

^a Es ist gebräuchlich, die chemische Komposition, die durch eine XPS-Analyse detektiert wurde, als atomaren Prozentsatz statt als Massenanteil aufzulisten.

^b Die Genauigkeit bei der Bestimmung des Stoffmengenanteils für jeden Wert liegt im Bereich von 5 %. Deshalb wird nur die erste Dezimalstelle berücksichtigt.

Tabelle 4.3 kann entnommen werden, dass durch die XPS-Analyse keine signifikanten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Metalle festgestellt werden konnten. Dabei zeigen die Proben aus unedlem und edlem Metall einen leichten Anstieg des Oxidanteils auf der Oberfläche nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung. Das kann auf eine erhöhte Oxidation infolge von Erhitzung der Metalle zurückzuführen sein.

Auffällig ist auch ein hoher Anteil von Kohlenstoff auf den Metalloberflächen sowie vor als auch nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung. In [Kietzig2011] wurde die zeitliche Entwicklung des Kohlenstoffmengenanteils nach der Wechselwirkung mit Femtosekundenlaserstrahlung untersucht. Dabei wurde die chemische Zusammensetzung von Edelstahl (AISI 304L) vor und nach fünf Stunden sowie nach 52 Tagen nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung untersucht. Auch in diesem Fall wurden sowohl die unbearbeiteten als auch die bearbeiteten Proben unter normalen Umgebungsbedingungen aufbewahrt. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberfläche im Wesentlichen aus den chemischen Elementen: Kohlenstoff, Sauerstoff und Eisen besteht. Weiter wurde festgestellt, dass sich die chemische Zusammensetzung mit der Zeit ändert und zwar durch Akkumulation einer kohlenstoffhaltigen Schicht auf den Probenoberflächen (Tabelle 4.4). Die Erhöhung der Kohlenstoffmenge konnte während der ersten zwei Monate nach der Bearbeitung mit



Laserstrahlung durch die XPS-Analyse detektiert werden. Danach änderte sich die Kohlenstoffmenge nicht mehr. Wichtig ist auch anzumerken, dass kohlenstoffhaltige Schichten hydrophobe Eigenschaften haben.

Tabelle 4.4. Stoffmengenanteil^a der chemischen Elemente^b in Prozenten, detektiert durch XPS-Analyse auf der Oberfläche Edelstahl (AISI 304L) vor und nach der Wechselwirkung mit Laserstrahlung (Ww mit Ls)

chemisches Element	Edelstahlprobe vor Ww mit Ls (At.%)	Edelstahlprobe nach ca. fünf Stunden nach Ww mit Ls (At. %)	Edelstahlprobe nach ca. 52 Tagen nach Ww mit Ls (At. %)
C 1s	26.56	41.52	54.69
O 1s	56.86	48.95	38.73
Fe 2p _{3/2}	16.57	9.52	6.59

Weiter wurde experimentell festgestellt, dass die Strukturierung von Metalloberflächen mit Spikes und mit Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit zu superhydrophoben Eigenschaften führt (siehe 4.1.4 Charakterisierung der Benetzung der strukturierten Metalloberflächen). Dabei muss keine zusätzliche Beschichtung verwendet werden, um Oberflächenenergie von Metallen zu reduzieren. Neben der Struktur ist dabei die Akkumulation der unpolaren kohlenstoffhaltigen Schicht auf der Metalloberfläche für das Erreichen superhydrophober Eigenschaften wichtig. So wurden in [Kietzig2011] die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung von Metalloberflächen nach der Strukturierung mit den Änderungen der Benetzbarkeit der strukturierten Oberflächen in Verbindung gebracht. Die Autoren weisen darauf hin, dass unmittelbar nach der Strukturierung mit Laserstrahlung die Metalloberflächen hydrophil sind und nach ca. zwei Monaten infolge der Akkumulation einer kohlenstoffhaltigen Schicht superhydrophob werden. Demgegenüber zeigen die im LZH durchgeführten Experimente, dass die mit Spikes strukturierten Metallproben direkt nach der Strukturierung, der Reinigung in Aceton und dem Trocknen in einem Exsikkator superhydrophob waren. Dies ist auf die Unterschiede in der Regelmäßigkeit der Spikestruktur zurückzuführen und bedeutet, dass die Strukturierung von Metallen mit homogen verteilten Spikes zu superhydrophoben Eigenschaften führt, allerdings bei einem kleineren Anteil von Kohlenstoff auf der Oberfläche als in [Kietzig2011].

4.1.4 Charakterisierung der Benetzbarkeit der strukturierten Metalloberflächen

In diesem Abschnitt wird die quantitative Charakterisierung der Benetzbarkeit strukturierter Metalloberflächen behandelt. Die wesentlichen Merkmale einer superhydrophoben Oberfläche wurden bereits in Kapitel 2.3.3 aufgelistet. Dementsprechend wurden für die Charakterisierung der superhydrophoben Eigenschaften der strukturierten Metalloberflächen der Fortschritt-Apparent-Kontaktwinkel ($\theta_{A,F}$), der Rückzug-Apparent-Kontaktwinkel ($\theta_{A,R}$), die Kontaktwinkelhysterese ($\Delta\theta = \theta_{A,F} - \theta_{A,R}$) und der Kippwinkel (α) gemessen. Als Kippwinkel wird der Neigungswinkel der Probe definiert, bei dem sich der Flüssigkeitstropfen als Ganzes zu bewegen beginnt. Der Parameter kann für die Ermittlung der Adhäsion der Testflüssigkeit zu einer strukturierten Oberfläche genutzt werden. Außerdem wurden die Benetzungseigenschaften der superhydrophoben Metalloberflächen bei der Wechselwirkung mit fallenden Tropfen und nach der Immersion in Wasser untersucht. Auf die quasiperiodischen Ripplestrukturen und auf Strukturen bestehend aus einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit auf Platin wurde zuerst der Fortschritt-Apparent-Wasserkontaktwinkel gemessen, um die Eignung dieser Strukturen für die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5. Fortschritt-Wasserkontaktwinkel auf strukturierten Platinoberflächen^a

Probe	Strukturtyp	Fluenz, J/cm^2	Repetitionsrate, Hz	Fortschreit- Wasser- kontaktwinkel auf strukturierter Oberfläche
1	Ripples	0,084	10	104°
2	Ripples	0,084	50	110°
3	Ripples	0,084	500	114°
4	Ripples	0,084	1000	117°
5	Ripples	0,16	50	85°
6	Ripples	0,16	100	94°
7	Ripples	0,16	500	113°
8	Ripples	0,16	1000	113°
9	Ripples	0,35	50	100°
10	Ripples	0,35	200	105°
11	Ripples	0,35	500	118°
12	Ripples	0,35	1000	129°
13	K irr M/N ^b	1,23	50	141°



14	K irr M/N	1,23	200	130°
15	K irr M/N	1,23	500	129°
16	K irr M/N	1,23	1000	110°
17	K irr M/N	4,02	50	144°
18	K irr M/N	4,02	200	152°
19	K irr M/N	4,02	500	146°
20	K irr M/N	4,02	1000	152°
21	K irr M/N	7,7	200	140°
22	K irr M/N	7,7	500	148°
23	K irr M/N	7,7	1000	158°
24	Spike (Type II) ^c	0,4		89°

^a Die Standardabweichung der Messungen beträgt maximal $\pm 5^\circ$.

^b K irr M/N steht für die Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit.

^c mittlere Laserpulsanzahl pro Fläche = 1000.

Der Fortschritt-Wasserkontaktwinkel auf einer unstrukturierten Platinprobe betrug $81^\circ \pm 6^\circ$. Durch die Strukturierung der Platinproben mit Ripples war es möglich, den Wasserkontaktwinkel im Bereich von 85° bis zu 129° zu variieren. Obwohl die Ripples im Vergleich zur unstrukturierten Oberfläche hydrophober waren, war es durch diesen Strukturtyp nicht möglich, einen hohen Wert des Wasserkontaktwinkels ($> 150^\circ$) zu erhalten. Die Platinoberflächen strukturiert mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit waren im Vergleich zu den ripplestrukturierten Oberflächen noch hydrophober. Durch diesen Strukturtyp konnte der Wasserkontaktwinkel im Bereich von 129° bis 158° variiert werden. Die Probe 23 wies mit 158° den höchsten Wasserkontaktwinkel auf und erfüllte somit eine der Charakteristiken der superhydrophoben Oberflächen. Deswegen wurden für die weitere Charakterisierung der Benetzbarkeit Proben, die bei den Prozessparametern der Probe 23 in Tabelle 4.5 hergestellt wurden, verwendet.

Auch auf den spikestrukturierten Titanoberflächen wurde zuerst der Fortschritt-Apparent-Wasserkontaktwinkel gemessen, um die Eignung dieser Strukturen für die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen zu prüfen. Hierfür wurden auf Titanoberflächen Spikes durch Laserbestrahlung mit ca. 200 Laserpulsen bei unterschiedlichen Fluenzen unter Verwendung des 200 nm-Achromates ($d_{1/e} = 48 \mu\text{m}$) generiert. In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Charakterisierung zusammengefasst. Der Fortschritt-Wasserkontaktwinkel auf einer strukturierten polierten Titanoberfläche betrug $73^\circ \pm 3^\circ$. Bei Fluenzen größer als $2,7 \text{ J/cm}^2$ konnten die Titanoberflächen mit Spikes strukturiert werden. Dabei resultierte eine Fluenserhöhung in einer Steigung der mittleren Spikehöhe und in einer Reduktion der mittleren Spikedichte. Die Änderungen der geometrischen Parameter der Spikestruktur haben



keinen signifikanten Einfluss auf den Fortschreit-Wasserkontaktwinkel und auf die Wasserkontaktwinkelhysterese (Tabelle 4.6). Dabei wurden auf allen Strukturen ein großer Wert des Fortschreit-Wasserkontaktwinkels sowie ein kleiner Wert der Wasserkontaktwinkelhysterese gemessen. Demzufolge sind die Spikes, die bei „strong“ Ablation generiert wurden, unabhängig von den geometrischen Parametern der Mikrostruktur für die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen auf Metallen geeignet. Die Spikes (Type II) auf Platin sind im Vergleich zu den Spikes auf Titan und Stahl flacher und deswegen ungeeignet für die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen.

Tabelle 4.6. Fortschreit-Wasserkontaktwinkel auf strukturierten Titanoberflächen^a

Mittlerer Spike- zu-Spike- Abstand (μm)	Mittlere Spikehöhe (μm)	Nanorauigkeit (nm)	Fortschreit- Wasser- kontaktwinkel ($^\circ$)	Wasser- kontaktwinkel- hysterese ($^\circ$)
$13,8 \pm 1 \mu\text{m}$	$11,8 \pm 1,2$	90 ± 17	160 ± 2	10 ± 5
$17,7 \pm 0,8$	$15,2 \pm 1,6$	58 ± 13	163 ± 3	9 ± 5

^aDie geometrischen Parameter von Spikes wurden durch AFM-Messungen ermittelt und sind als Mittelwert \pm Standardabweichung angegeben.

Im Weiteren wurden die Benetzbarkeitseigenschaften von sowohl spikestrukturierten Oberflächen auf Titan und Stahl als auch von Platinoberflächen strukturiert mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit untersucht. Eine Übersicht der strukturierten Flächen ist in Abbildung 4.15 gegeben.

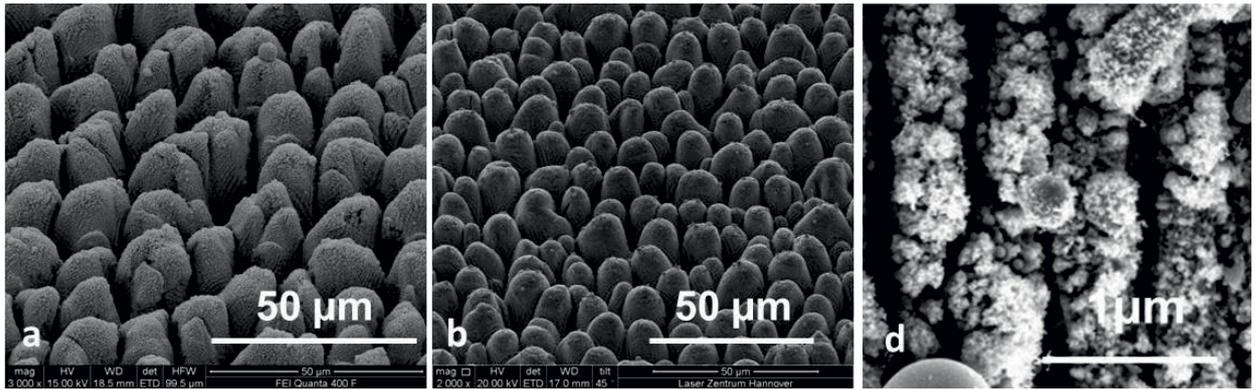


Abbildung 4.15: Spikestruktur auf Titan generiert mit $F= 5,5 \text{ J/cm}^2$ (a); auf Stahl mit $F= 5,5 \text{ J/cm}^2$ (b); und die Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit auf Platin generiert mit $F = 7,7 \text{ J/cm}^2$ (c) (REM-Aufnahmen)

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der quantitativen Charakterisierung von strukturierten Metalloberflächen zusammengefasst. Der Wasserkontaktwinkel auf Metallproben wurde vor der Strukturierung mit Laserstrahlung gemessen und betrug $73 \pm 3^\circ$ auf Titan, $81^\circ \pm 3^\circ$ auf Platin und $84 \pm 3^\circ$ auf Stahl. Alle unstrukturierten Proben hatten einen großen Wert der Kontaktwinkelhysterese, sodass die $10 \mu\text{l}$ -Wassertropfen bei einer Neigung der Probenoberfläche bis zu 60° nicht als Ganzes bewegt werden konnten. Deswegen wurden der Wert der Kontaktwinkelhysterese und des Kippwinkels nicht gemessen.

Tabelle 4.7. Quantitative Charakterisierung von superhydrophoben Oberflächen auf Metallen

Probe	Struktur	$\Theta_{\text{str,A}}$	$\Delta\Theta_{\text{str}}$	α
Titan	Spikes	163	10°	5°
Edelstahl	Spikes	162°	6°	4°
Platinum	K irr M/N ^a	158°	8°	10°
Zikadenflügel	Nanosäulen	159°	5°	5°
Lotusblatt	Mikrostrukturen und Nanostrukturen	162°	6°	5,4

^a – Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit

Wie der Tabelle 4.7 entnommen werden kann, erfüllen die Metalloberflächen, die mit Spikes und mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit strukturiert sind, die wesentlichen Kriterien einer superhydrophoben Oberfläche. Dabei sind die quantitativen Benetzungseigenschaften der strukturierten Metalloberflächen vergleichbar mit denen von

Vorbildern aus der Natur, wie die Daten der Charakterisierung der Oberfläche eines Zikadenflügels und die eines Lotusblattes zeigen.

Das dynamische Verhalten von Wassertropfen (Tilting-Plate-Experimente) auf strukturierten superhydrophoben Metalloberflächen ist vergleichbar. Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch das dynamische Verhalten von einem 8 μl -Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche aus Edelstahl, die mit Spikes strukturiert wurde.

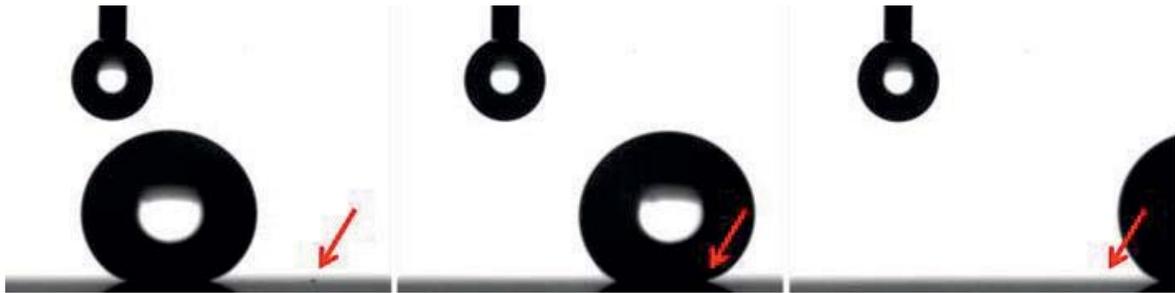


Abbildung 4.16: Ein Schmutzpartikel (mit dem roten Pfeil markiert) wird von einer superhydrophoben Oberfläche der Edelstahlprobe durch den rollenden Wassertropfen entfernt. Da die Kamera zusammen mit dem Proben Tisch gekippt wurde, ist der Kippwinkel in der Abbildung nicht zu erkennen.

Ab einem Kippwinkel von 4° beginnt der Wassertropfen sich als Ganzes zu bewegen. Das Kräfteverhältnis zwischen der Haltekraft bzw. Adhäsionskraft zwischen Wassertropfen und Probenoberfläche und der Gravitationskraft bestimmt die Dynamik des Tropfens. Übersteigt die Wirkung der Gravitationskraft die Wirkung der Haltekraft, beginnt der Tropfen sich als Ganzes zu bewegen. Eine Quantifizierung der Haltekraft wird möglich, wenn die Gravitationskraft durch

$$F_g = \rho g V \sin \alpha \quad (4.1)$$

berechnet wird, die notwendig ist, damit die Tropfenbewegung einsetzt. Dabei ist ρ die Flüssigkeitsdichte, g die Fallbeschleunigung, V das Tropfenvolumen und α der Kippwinkel. Die Haltekraft beträgt in dem Fall, der in Abbildung 4.16 dargestellt ist, $5,4 \cdot 10^{-6}$ N. Abbildung 4.16 zeigt außerdem, dass der sich bewegende Tropfen die Oberfläche reinigt. Ein Schmutzpartikel, in Abbildung 4.16 mit einem roten Pfeil markiert, erfährt eine stärkere Adhäsion zum Wassertropfen als zur superhydrophoben Oberfläche und wird deshalb durch den rollenden Wassertropfen von der Oberfläche entfernt.

Darüber hinaus kann auf superhydrophoben strukturierten Metalloberflächen das Springen von Wassertropfen beobachtet werden. Allgemein kann das Tropfenverhalten nach dem Fallen auf einer superhydrophoben Oberfläche in unterschiedliche Szenarien aufgeteilt werden:

- (1) kein Abprall des Tropfens von der Oberfläche bei kleinen Aufschlaggeschwindigkeiten;
- (2) Springen bei mittleren Aufschlaggeschwindigkeiten: schwache Verformung des Tropfen, viele Sprünge;
- (3) Springen bei hohen Aufschlaggeschwindigkeiten: starke Verformung des Tropfens, Aufteilung des Tropfens, wenige Sprünge;
- (4) Eindringen des Tropfens in die Struktur mit Verlust der superhydrophoben Eigenschaften der strukturierten Oberfläche, wenn die Aufschlaggeschwindigkeiten größer als der Schwellwert sind (siehe [Bartolo2006]).

Abbildung 4.17 zeigt das Verhalten eines 8 μl -Wassertropfens nach dem Fallen von einer Höhe von 46 mm auf eine unstrukturierte Stahloberfläche und eine mit Spikes strukturierte, superhydrophobe Stahloberfläche. Wie veranschaulicht, wird das Springen nur auf der strukturierten, superhydrophoben Stahloberfläche beobachtet. Auf der superhydrophoben Oberfläche bleibt der Wasserkontaktwinkel während des Aufpralls des Tropfens auf der Oberfläche groß. Der Tropfen verformt sich und nimmt eine Linsenform an. Dabei wird teilweise dessen kinetische Energie in Oberflächenenergie umgewandelt. Danach zieht sich der Tropfen infolge seiner Oberflächenspannung und der superhydrophoben Eigenschaften der strukturierten Oberfläche zusammen und prallt von der Oberfläche ab. Die Kontaktzeit beträgt 18 ms. Die Weber-Zahl

$$W_e = \frac{\rho V^2 R}{\gamma} \quad (4.2)$$

charakterisiert das Verhältnis zwischen der Trägheitskraft und der Oberflächenspannung des Tropfens. Dabei sind ρ und γ die Dichte und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, V die Aufprallgeschwindigkeit und R der Tropfenradius. Für den Fall, der in Abbildung 4.17 dargestellt ist, beträgt $W_e = 32$, sodass der Tropfen stark verformt und kleine Tröpfchen emittiert. Die Stoßelastizität auf superhydrophoben Oberflächen ist durch den teilweisen Transfer der kinetischen Energie in Schwingungsenergie des Tropfens auch bei optimalen Bedingungen (kleine Aufschlaggeschwindigkeit und kleine Kontaktwinkelhysterese) limitiert [Richard2000]. Abbildung 4.17 zeigt, dass der Tropfen während seiner Translationsbewegung zwischen zwei Aufschlägen oszilliert. Nach mehreren Sprüngen kommt der Tropfen zur Ruhe und bildet einen großen Wasserkontaktwinkel zur Oberfläche entsprechend des Cassie-

Baxter-Modells. Auf der unstrukturierten Stahloberfläche bleibt der Wassertropfen direkt haften. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist die Adhäsionskraft zwischen Tropfen und Substrat der Kontaktwinkelhysterese proportional. Bei der Wechselwirkung von Tropfen mit einem unstrukturierten Substrat ist die Adhäsionskraft hoch. Das ist die Hauptursache für die Dissipation der kinetischen Energie des Tropfens. Ein Teil der kinetischen Energie wird in die Schwingungsmoden des Tropfens transferiert.

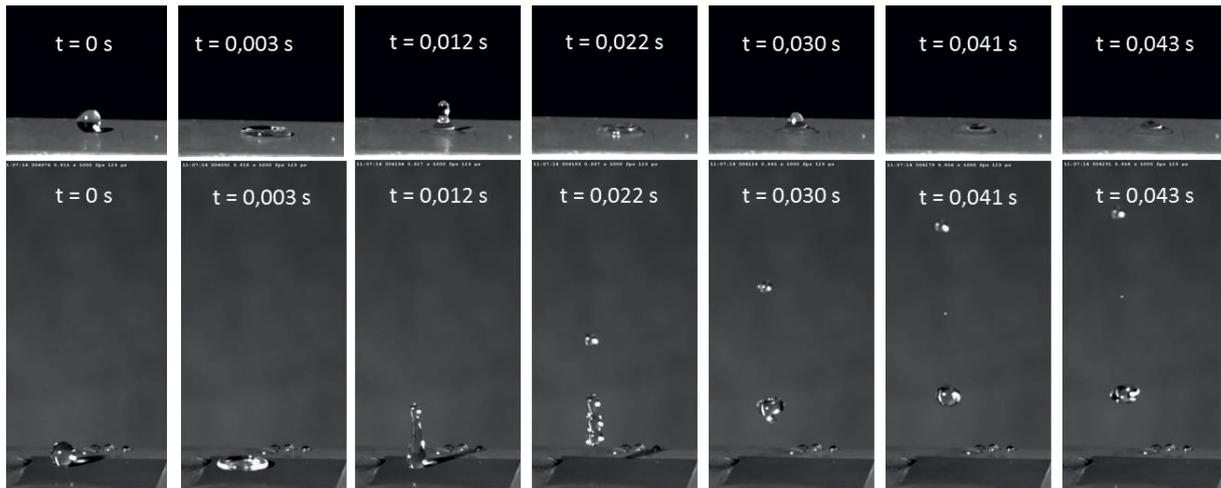


Abbildung 4.17: Wassertropfen nach dem Fallen auf eine unstrukturierte (oben) und eine mit Spikes strukturierte, superhydrophobe Stahloberfläche (unten), initiale Aufschlaggeschwindigkeit $v = 0,95 \text{ m/s}$

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass superhydrophobe, strukturierte Metalloberflächen vergleichbare quantitative Benetzungscharakteristiken der Vorbilder aus der Natur – Oberfläche eines Zikadenflügels und eines Lotusblattes haben. Die superhydrophoben Eigenschaften sind Folge der Strukturierung der Metalloberflächen und der Reduktion der Oberflächenenergie der Metalle durch Absorption von Kohlenstoff aus der Atmosphäre. Infolgedessen wird bei Benetzung der Oberfläche mit Wasser ein heterogenes Benetzungsszenario realisiert, das durch das Vorhandensein der Lufteinschlüsse charakterisiert ist. Der Apparent-Wasserkontaktwinkel auf der Oberfläche wird durch Cassie-Modell berechnet (Formel 2.16).

Der Kontakt zwischen Wassertropfen und Oberfläche wird demzufolge stark minimiert (siehe Kapitel 2.3.2). Der Festkörperoberflächenanteil (f_{sl}) unter dem Flüssigkeitstropfen beträgt nach Cassie-Modell (siehe Kapitel 2.3.2) und den Ergebnissen der Kapitel 3.1.4 ca. 3% für strukturierte Titanoberflächen, 4% für strukturierte Stahloberflächen und 6% für strukturierte

Platinoberflächen. Demzufolge haben Wassertropfen auf solchen Oberflächen überwiegend Kontakt zu Luft, was sich in einer kleinen Kontaktwinkelhysterese widerspiegelt. Deswegen ist die Adhäsionskraft zwischen Tropfen und einer strukturierten, superhydrophobe Oberfläche klein. Das ist die Ursache des Springens der Tropfen auf der Oberfläche und des Entfernens der Tropfen von der Oberfläche durch eine kleine Probenneigung.

4.1.5 Übergang von einem heterogenen zu einem homogenen Benetzungsszenario (Cassie-Wenzel-Übergang) auf superhydrophoben Metalloberflächen

Insbesondere für die biomedizinischen Anwendungen ist es wichtig, das Verhalten superhydrophober Metalloberflächen nach der Immersion ins Wasser zu untersuchen. Deswegen wurde die Benetzbarkeit superhydrophober, mit Spikes strukturierter Titanproben nach der Immersion der Probe im Wasser untersucht. Abbildung 4.18 zeigt die Oberfläche einer superhydrophoben Titanoberfläche im Wasser; die hellen Bereiche entsprechen dabei Lufteinschlüssen und die dunklen der benetzten Oberfläche.

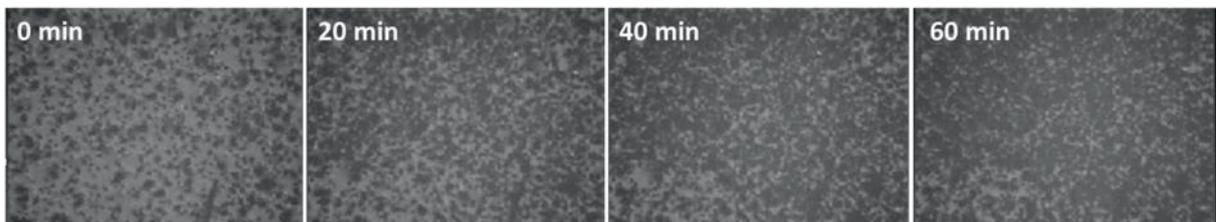


Abbildung 4.18 Oberfläche der superhydrophoben Titanprobe nach der Immersion in Wasser [EV-11]

Die Aufnahmen (50 Bilder pro Sekunde) wurden mit einer CCD-Kamera mit einem 10-fachen Objektiv (OPTEM, MPLAN, APO) gemacht. Die Aufnahmen wurden unter Verwendung der Microsoft-Software Video Maker bearbeitet. Jedes Bild wurde MATLAB R2009a nutzend ins binäre Format konvertiert, das für die Berechnung der Luftanteile auf Titanoberflächen verwendet wurde. In Abbildung 4.18 ist zu erkennen, dass die Lufteinschlüsse auf einer superhydrophoben Titanoberfläche mit der Zeit durch Wasser ersetzt werden. Dabei wird in ca. 1 Stunde die Sättigungsgrenze erreicht, nachdem der Luftanteil auf der Oberfläche über mehrere Stunden unverändert bleibt. Der aus den Aufnahmen geschätzte Anteil der

Lufteinschlüsse auf der Oberfläche nach 1 Stunde Inkubationszeit beträgt 6 % (siehe Abbildung 4.19).

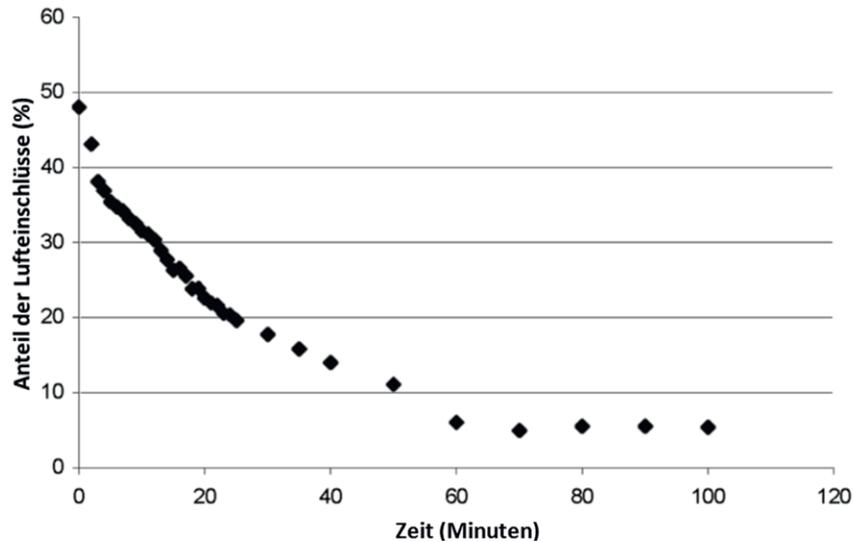


Abbildung 4.19: Anteil der Lufteinschlüsse auf einer superhydrophoben Titanoberfläche in Abhängigkeit von der Zeit nach der Immersion in Wasser [EV-11]

Allerdings hat diese Methodik Grenzen hinsichtlich der Auflösung des Anteils der Lufteinschlüsse auf nanoskaliger Ebene. Dies bedeutet, dass Lufteinschlüsse in der Nanorauigkeit auf der Spikeoberfläche nicht detektiert werden. Infolgedessen wird der Anteil der Luft auf der Oberfläche zu niedrig geschätzt.

Deshalb wurde der Anteil der Lufteinschlüsse auf superhydrophoben Titanoberflächen nach der Immersion in Wasser auch mittels Kleinwinkelstreuung unter Verwendung von hochenergetischer Synchrotronstrahlung (engl.: small-angle x-ray scattering: SAXS) quantifiziert. Die Messungen der Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung erfolgten in Abhängigkeit von dem Streuvektor q (\AA^{-1}). Daten wurden im Bereich von $q = 0,003$ bis $0,1$ ausgewertet. Die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung von einer rauen Grenzfläche innerhalb eines bestimmten räumlichen Winkels zwischen zwei Stoffen A und B mit jeweils durchschnittlichen Elektronendichten von ρ_A und ρ_B ist zum Quadrat der Differenz zwischen den Elektronendichten proportional. Dementsprechend wird eine große Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung bei der Bestrahlung einer Grenzfläche mit großem Unterschied der Elektronendichte detektiert. Bei der Untersuchung einer nicht benetzten Titanprobe wird die Intensität der gestreuten Strahlung durch die Differenz zwischen der Elektronendichte der Luft und der des Titans definiert. Bei der Benetzung der Titanprobe wird die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung kleiner, während die Grenzfläche Titan-Luft durch die

Grenzfläche Titan-Wasser ersetzt wird [Zhang2007]. Für die untersuchten Titanproben können die SAXS-Verteilungen bei dem großen q durch das Porod-Gesetz beschrieben werden:

$$I(q) = Bq^{-4} \quad (4.3)$$

Dabei ist B direkt proportional zur gesamten, mit Röntgenstrahlung bestrahlten Fläche. Wird die Titan-Luft-Grenzfläche bei der Benetzung durch die Titan-Wasser-Grenzfläche ersetzt, kann B für die Quantifizierung des Anteils der Titanoberfläche mit den Lufteinschlüssen genutzt werden [Zhang2007].

Die SAXS-Verteilungen der benetzten Titanproben zeigen bei gleichem Streuvektor durchweg eine kleinere Intensität im Vergleich zu den nicht benetzten Proben (Abbildung 4.20).

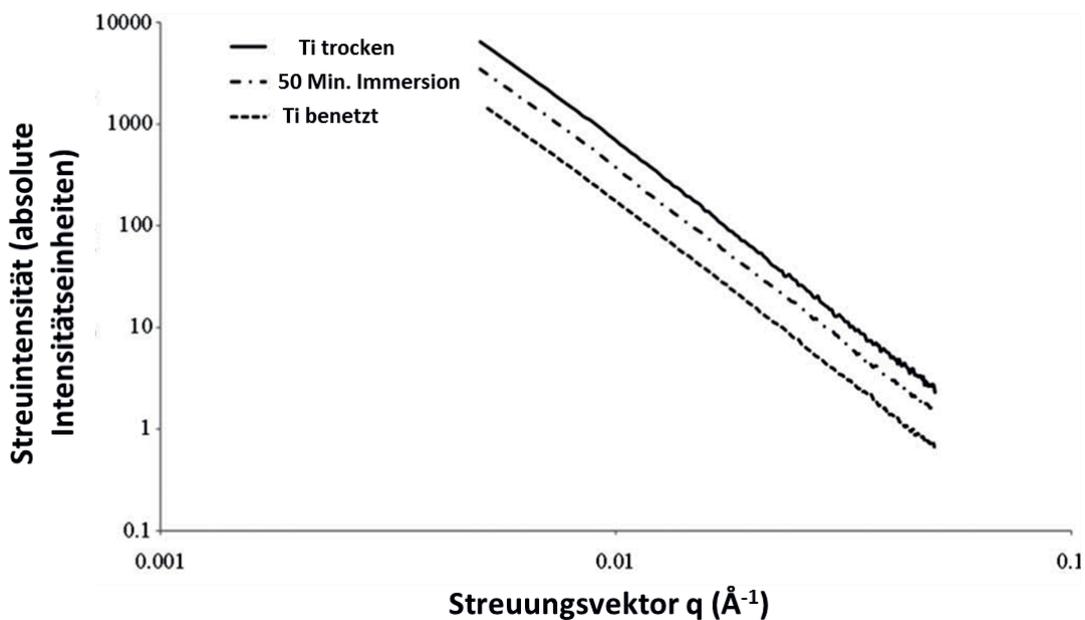


Abbildung 4.20: SAXS-Profile von nicht benetzten, nach 50 Minuten der Immersion teilbenetzten und vollständig benetzten superhydrophoben Titanoberflächen [EV-19]

Wie in Abbildung 4.20 zu erkennen ist, sind die superhydrophoben Titanoberflächen nach 50 Minuten Immersion im Wasser immer noch nicht vollständig benetzt. Abbildung 4.21 zeigt die Abhängigkeit des Anteils der Lufteinschlüsse auf einer superhydrophoben Titanoberfläche von der Zeit nach der Immersion ins Wasser. Der Anteil der Lufteinschlüsse wurde als Quotient aus dem Faktor B zum Zeitpunkt t nach der Benetzung und dem Faktor B für eine trockene Oberfläche wie folgt berechnet:

$$\% \text{ Lufteinschlüsse} = B_t / B_{dry} \quad (4.4)$$

Wie in Abbildung 4.21 ersichtlich ist, erfolgt eine schnelle Reduktion des Anteils der Lufteinschlüsse auf der superhydrophoben Titanoberfläche in den ersten 6 bis 9 Minuten nach der Immersion in Wasser. In dem Zeitraum von 10 bis 50 Minuten erfolgt eine lineare Abnahme des Luftanteils auf der Oberfläche, wobei nach 50 Minuten ca. 45 % der Oberfläche noch nicht benetzt bleibt.

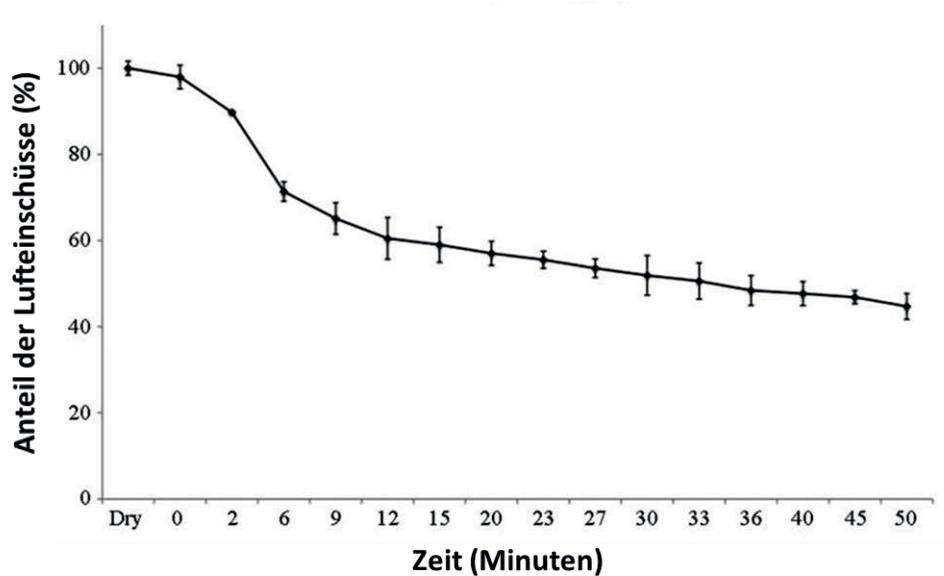


Abbildung 4.21: Abhängigkeit des Anteils der Lufteinschlüsse auf eine superhydrophobe Titanoberfläche von der Zeit nach der Immersion in Wasser [EV-19]

Die Ergebnisse der Untersuchung mit der CCD-Kamera und der Kleinwinkelröntgenstreuung zeigen, dass innerhalb der ersten Stunde überwiegend mikroskalige Lufteinschlüsse von der Oberfläche verschwinden. Die restliche Oberfläche bleibt infolge des Vorhandenseins von nanoskaligen Lufteinschlüssen nicht benetzt. Dies entspricht den Modellen, die die Benetzung von porösen Medien beschreiben. Diese Modelle sagen aus, dass die Benetzung eines nanoporösen Mediums im Vergleich zu der eines mikroporösen Mediums einen höheren Aufwand erfordert [Gennes2003].

Werden die Lufteinschlüsse in der Struktur durch Wasser ersetzt, verliert die Oberfläche die superhydrophoben Eigenschaften. Die Grenzfläche zwischen Wasser und dem Festkörper wird in diesem Fall vergrößert und deshalb wird die Adhäsionskraft zwischen Wasser und Festkörper größer. Dieser Prozess wird als Cassie-Wenzel-Übergang bezeichnet.



Der Cassie-Wenzel-Übergang kann auch durch Vibration induziert werden [Bormashenko2008]. Für die Untersuchung der Benetzung der superhydrophoben Titanoberfläche unter Vibration wurden 12 μl große Wassertropfen auf einer ruhenden, superhydrophoben Titanprobe platziert. Danach wurde die Probe in transversale Schwingung versetzt. (siehe Kapitel 2.6) Das Tropfenverhalten wurde bei unterschiedlichen Frequenzen (30 Hz, 50 Hz, 70 Hz und 90 Hz) und unterschiedlichen Amplituden (von 0 bis 0,7 mm) untersucht. Dabei wurden die folgenden Szenarien beobachtet:

- (1) Springen des Tropfens auf der Oberfläche
- (2) Springen des Tropfens mit anschließendem Anhaften eines kleinen Teils des Tropfens an der strukturierten Oberfläche

Nach dem Durchlaufen des zweiten Szenarios bleibt der Wassertropfen auf der Oberfläche haftend. Das zweite Szenario wurde nur bei einer Frequenz von 70 Hz ab einer Amplitude von 0,7 mm beobachtet. Bei den Frequenzen von 30, 50 und 90 Hz wurde nur das erste Szenario beobachtet. Dieses Ergebnis ist dadurch zu erklären, dass für ein Tropfenvolumen von 12 μl eine Resonanzfrequenz nach

$$f_r = \sqrt{\frac{n(n-1)(n+2)\gamma}{3\pi\rho V}} \quad (4.5)$$

78,7 Hz ($n = 2$) resultiert. Dabei ist n die n -te Schwingungsmode des Tropfens, γ die Oberflächenspannung und ρ die Dichte der Flüssigkeit, V das Tropfenvolumen. Das Anregen des Tropfens bei einer Resonanzfrequenz ermöglichte den Cassie-Wenzel-Übergang zu induzieren. Der Übergang führt zur starken Reduktion in Wert des Apparent-Wasserkontaktwinkels und zur starken Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen dem Wassertropfen und der strukturierten Oberfläche. Die Oberfläche ist danach nicht mehr superhydrophob.

Weiter ist noch anzumerken, dass die superhydrophoben Eigenschaften der spikestrukturierten Metalloberfläche durch Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad und anschließendem Trocknen in einem Exsikkator wiederhergestellt werden.

4.1.6 Beschichtung der strukturierten Oberflächen mit niederenergetischen Polymeren und Infusion mit Schmiermitteln

Die Strukturierung von Metalloberflächen kann mit zusätzlichen Beschichtungen kombiniert werden um quantitative Eigenschaften der superhydrophoben Oberflächen weiter zu verbessern. Das Zusammenspiel des Kontaktwinkels auf einer unstrukturierten flachen Oberfläche (θ_{flat}), der von der chemischen Komposition der Oberfläche bzw. Beschichtung abhängig ist, und dem Kontaktwinkel gemessen auf der strukturierten θ_{str} Oberfläche des gleichen Materials ist in Abbildung 4.22 für eine festgelegte Struktur veranschaulicht.

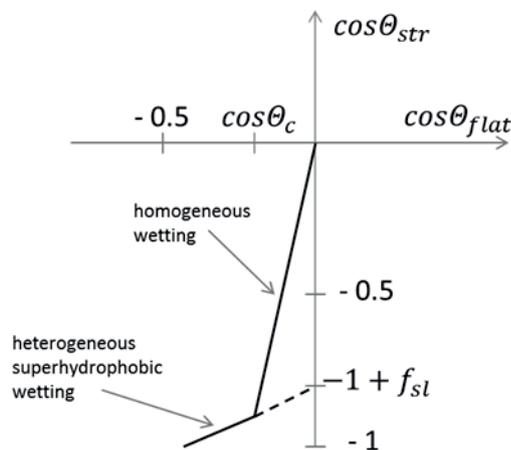


Abbildung 4.22: Relation zwischen dem Kontaktwinkel gemessen auf einer unstrukturierten θ_{flat} und einer strukturierten θ_{str} Oberfläche des gleichen Materials; modifiziert nach [Lafuma2003]

In [Lafuma2003] wurde ausgeführt, dass unterschiedliche – heterogene und homogene – Benetzungsszenarien in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bzw. des Wertes θ_{flat} bei der Verwendung verschiedener Testflüssigkeiten für eine definierte Oberflächenstruktur und chemische Zusammensetzung der Oberfläche realisiert werden können (Abbildung 4.22). Der Wert θ_{flat} kann außerdem bei der Verwendung einer bestimmten Testflüssigkeit (z. B. Wasser) durch verschiedene Beschichtungen der strukturierten Oberfläche variiert werden. Für die Herstellung der superhydrophoben Oberflächen mit einer festgelegten Testflüssigkeit (z. B. Wasser) wird daher die Modifikation der chemischen Zusammensetzung betrachtet.



Bei der Variation θ_{flat} mittels Verwendung unterschiedlicher Beschichtungen und einer unverändert bleibenden Oberflächenstruktur können auch beide Szenarien – die homogene und die heterogene Benetzung – in Abhängigkeit von dem Wasserkontaktwinkel auf einer flachen beschichteten Oberfläche existieren. Dabei gibt es einen kritischen Wert des Wasserkontaktwinkels θ_{krit} (siehe Formel 2.19), bei dem der Übergang vom homogenen Benetzungsszenario zum heterogenen Benetzungsszenario stattfindet. Die Polymerbeschichtungen können für die Reduktion der Oberflächenenergie der metallischen Proben verwendet werden. Die Polymerbeschichtungen niedriger Oberflächenenergie entsprechen einem größeren Wert der θ_{flat} und deshalb (siehe Abbildung 4.22) einer stabileren heterogenen Benetzung. In Kapitel 2.3.4 wurden bereits verschiedene Beschichtungen, die für die Reduktion der Oberflächenenergie von Halbleitern verwendet wurden, beschrieben. Dabei wurde auf die Wasserkontaktwinkel auf flachen beschichteten Oberflächen im Bereich von 104° bis 115° eingegangen. Wichtig ist, darauf hinzuweisen, dass der maximale Wasserkontaktwinkel auf einer flachen Oberfläche einen Wert von 120° erreichen kann. In dieser Arbeit wurden die Benetzungseigenschaften von superhydrophoben Metalloberflächen nach der Beschichtung mit Antispread E 2/50 FE 60 (Dr. Tillwisch GmbH) charakterisiert. Nach dem Besprühen der Probe mit einer Antispread-Flüssigkeit verdampft das Trägerfluid und der Wirkstoff (Fluorkunststoff) polymerisiert auf der Oberfläche. Die Schichtdicke auf den behandelten Proben beträgt dabei 40 nm. Nach der Beschichtung mit Antispread wird ein Wasserkontaktwinkel von 110° auf den flachen beschichteten Metalloberflächen gemessen.

Neben der Charakterisierung der Kombination der strukturieren Metalloberflächen mit einer Polymerbeschichtung wurden auch die Benetzungseigenschaften von strukturierten Metalloberflächen nach einer Infusion mit einem Schmiermittel untersucht. Dabei wurde auf eine Methode zur Herstellung von stabilen wasserabweisenden Oberflächen zurückgegriffen [Wong2011]. Durch diese Methode können „rutschige“, schmierstoff-gefüllte strukturierte Oberflächen basierend auf folgenden Kriterien hergestellt werden:

1. Das Schmiermittel muss in die Struktur eindringen und diese gut benetzen; anschließend muss das Schmiermittel innerhalb der Struktur stabil festgehalten werden.
2. Die Probenoberfläche muss bevorzugt von Schmiermittel statt von Wasser benetzt werden.
3. Das Schmiermittel und das Wasser müssen nicht mischbar sein.



In [Wong2011] wurde ausgeführt, dass solche „rutschigen“, schmierstoff-gefüllten strukturierten Oberflächen im Gegensatz zu herkömmlichen superhydrophoben Oberflächen ihre wasserabweisenden Eigenschaften bei der Immersion in Wasser und unter Einwirkung von Vibration nicht verlieren. Da die Vertiefungen in der Struktur mit dem Schmiermittel bereits verfüllt sind, kann das Wasser nicht mehr unter Einwirkung von Druck oder Vibration in die Struktur eindringen und diese benetzen.

Für die Herstellung derartiger Oberflächen wurden die mit Laserstrahlung strukturierten Oberflächen zunächst mit Antispread beschichtet und anschließend mit dem Schmiermittel GPL 100 (DuPont™ Krytox®) benetzt. Dies ist ein durchsichtiges, farbloses, fluoriertes synthetisches Öl, das nicht reaktiv, nicht brennbar, und langlebig ist. Das Polymer hat folgende chemische Struktur:



Die Polymerkette ist vollständig gesättigt und enthält nur Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor. Nach dem Gewichtsanteil berechnet besteht das Krytox-Öl aus 21,6 % Kohlenstoff, 9,4 % Sauerstoff und 69,0 % Fluor.

In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Benetzung einer Titanprobe strukturiert mit Spikes und einer Platinprobe strukturiert mit der Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit aufgeführt, und zwar jeweils nach der Strukturierung, nach der Strukturierung und Beschichtung mit Antispread, sowie nach der Strukturierung und Beschichtung mit Antispread und Benetzung mit Schmiermittel.

Tabelle 4.8. Quantitative Charakterisierung der Benetzung von superhydrophoben Oberflächen auf Metallen mit und ohne zusätzliche Beschichtung

Strukturtyp	$\theta_{str,A}$	$\Delta\theta_{str}$	α	Springen des Tropfens
Spikes auf Titan	$163^\circ \pm 4^\circ$	$11^\circ \pm 3^\circ$	$4,6^\circ \pm 0,5^\circ$	ja



Spikes auf Titan + Antispread	$164^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$6^{\circ} \pm 2^{\circ}$	2°	ja
Spikes auf Titan + Antispread + Schmiermittel	$107,7^{\circ} \pm 1^{\circ}$	2°	3°	ja ^a
irr M und N auf Platin	$158^{\circ} \pm 3^{\circ}$	10°	10°	ja
irr M und N auf Platin + Antispread	$164^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$4^{\circ} \pm 1^{\circ}$	3°	ja
irr M und N auf Platin + Antispread + Schmiermittel	$112^{\circ} \pm 1^{\circ}$	$2^{\circ} \pm 1^{\circ}$	2°	ja

^a Die Stoßelastizität war im Vergleich zur Wechselwirkung mit den superhydrophoben Luft enthaltenden Strukturen reduziert.

Wie aus Tabelle 4.8 ersichtlich wird, führt eine Beschichtung der strukturierten Metalloberflächen mit Antispread zu einer Reduktion der Kontaktwinkelhysterese und auch zur Reduktion des Kippwinkels auf beiden Strukturtypen, d. h. auf den Spikes und auf der Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 ausgeführt, hängen die superhydrophoben Eigenschaften von Metalloberflächen nach der Strukturierung von der Menge des auf der Oberfläche absorbierten Kohlenstoffs ab. Die Absorption des Kohlenstoffs von der umgebenden Atmosphäre ist nicht durchgehend homogen in Bezug auf die Oberfläche. Diese Inhomogenität führt zu einem (für superhydrophobe Oberflächen) relativ großen Wert der Kontaktwinkelhysterese. Die Beschichtung mit Antispread reduziert die Oberflächenenergie. Außerdem wird die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche nach der Beschichtung homogen. Dabei werden die Werte der Kontaktwinkelhysterese und des Kippwinkels auf bis zu 3° reduziert. Das ist ein optimales Ergebnis für die Luft enthaltenden superhydrophoben Oberflächen, die mit Laserstrahlung strukturiert sind.

Nach der zusätzlichen Benetzung der Oberfläche mit dem Krytox-Öl bildet sich ein glatter und chemisch homogener Ölfilm auf der strukturierten Metalloberfläche aus. Demzufolge ist die Kontaktwinkelhysterese klein und die Wassertropfen können leicht durch die Neigung der Probe von der Oberfläche entfernt werden. Auch das Springen von Wassertropfen auf den mit dem Krytox-Öl benetzten Oberflächen wurde beobachtet. Abbildung 4.23 zeigt das Verhalten von Wassertropfen mit einem 2,6 mm Durchmesser auf einer superhydrophoben Titanoberfläche und einer superhydrophoben Titanoberfläche benetzt mit dem Schmiermittel. Allerdings war die Stoßelastizität auf den Oberflächen, die mit Schmiermittel benetzt waren, reduziert, weil ein Teil der kinetischen Energie des Tropfens an das Öl weiter gegeben wurde. Auf derartigen Oberflächen wurde beobachtet, dass die Wassertropfen nach dem Aufprall weniger Sprünge machen und kleinere Höhen erreichen.

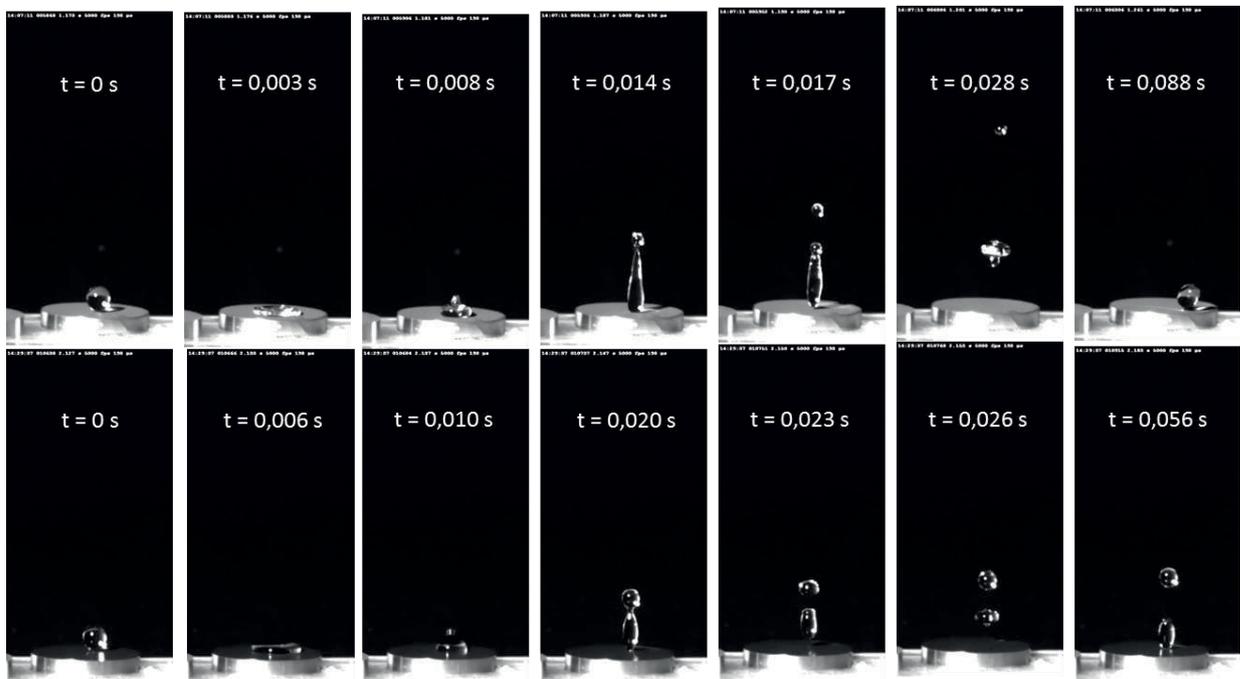


Abbildung 4.23: Wassertropfen nach dem Fallen auf einer Luft enthaltenden superhydrophoben, spikestrukturierten Titanoberflächen (oben) und auf derselben Oberfläche nach Benetzung mit Schmiermittel (unten)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch Strukturierung von Metalloberflächen mit Spikes und mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit superhydrophobe Oberflächen auf verschiedenen Metallen hergestellt werden können. Eine Kombination der Struktur mit einer zusätzlichen Polymerbeschichtung mit niedriger

Oberflächenenergie resultiert in der weiteren Reduktion der Wasserkontaktwinkelhysterese auf den Proben. Die Benetzung der superhydrophoben Metalloberflächen mit Schmiermittel ermöglicht, eine exzellente Widerstandsfähigkeit der Proben unter speziellen Bedingungen (z. B. Vibration) zu erzielen.

4.2 Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Bakterien

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Wechselwirkung von Bakterien – *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus salivarius*, *Streptococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* – mit strukturierten Titanoberflächen zusammengefasst. Die Zellversuche wurden an der Swinburne University of Technology, Faculty of Science, Engineering and Technology und in der Medizinischen Hochschule Hannover, in der Klinik für Zahnärztliche Prothetik und Biomedizinische Werkstoffkunde, durchgeführt. Die Details zu den Zellversuchen sind in [EV-11, EV-15, EV-19] zu finden.

Quasiperiodisch definierte Strukturen

Die Adhäsion von kugelförmigen (kokkoiden) Bakterien – *S. aureus* CIP65.8^T, *S. aureus* ATCC25923, *S. epidermidis* ATCC 14990^T und *P. Maritimus* KMM 3738 – zu spikestrukturierten, superhydrophoben Titanoberflächen wurde untersucht. Tabelle 4.9 zeigt die quantitative Charakterisierung der Anzahl der adhärenen Zellen auf polierten und strukturierten Titanoberflächen nach 18 Stunden Kultivierungsdauer.

Tabelle 4.9. Anzahl der adhärenen Bakterien und Biovolumen der produzierten extrazellulären polymeren Substanz (EPS) auf polierten und strukturierten Titanoberflächen

Stamm	Adhärenente Zellen x 10 ⁵ (Anzahl der Zellen per mm ²)		Biovolumen der produzierten EPS (µm)	
	polierte Titanoberfläche	strukturierte Titanoberfläche	polierte Titanoberfläche	strukturierte Titanoberfläche
<i>S. aureus</i> CIP65.8 ^T	0,47 ± 0,06	11,09 ± 1,51	2,33 ± 0,49	8,69 ± 1,96
<i>S. aureus</i> ATCC25923	1,58 ± 0,80	2,44 ± 0,56	3,00 ± 0,60	6,30 ± 2,80

S. epidermidis ATCC 14990T	1,72 ± 0,46	8,73 ± 2,70	4,50 ± 1,00	7,00 ± 1,47
P. Maritimus KMM 3738	< DL ^a	0,53 ± 0,13	< DL ^a	0,20 ± 0,09

< DL^a – unter der Nachweisgrenze (below detection limit).

Abbildung 4.24 zeigt ein typisches Adhäsionsbild von verschiedenen Bakterienstämmen auf polierten und strukturierten Titanoberflächen.

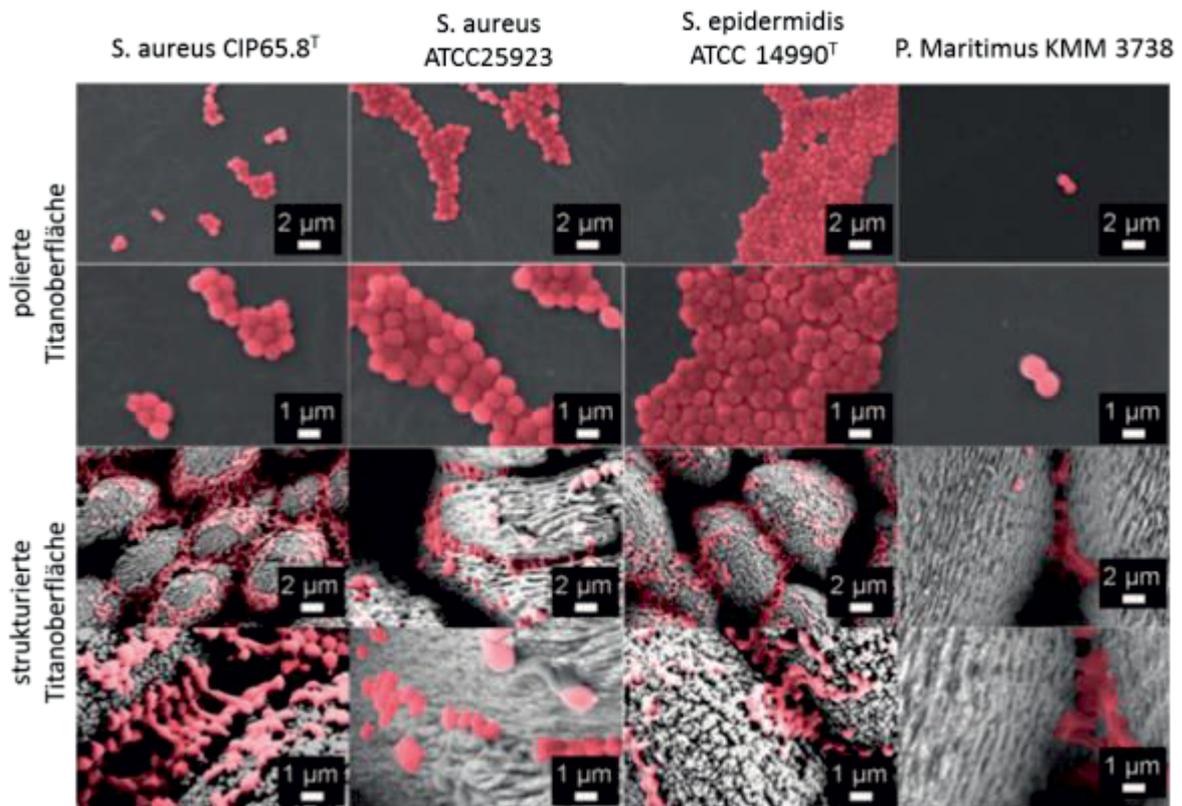


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen von verschiedenen kokkoiden Bakterienstämmen auf polierten und spikestrukturierten Titanoberflächen [EV-19]

Es ist auffällig, dass sich alle vier Bakterienstämme auf spikestrukturierten Titanoberflächen fast ausschließlich in den Kavitäten zwischen den einzelnen Spikes lokalisieren. Und die oberen Bereiche der Spikes, die als erste für Bakterien zugänglich sind, bleiben im Wesentlichen frei von adhären Zellen. Dieses Phänomen kann durch die superhydrophoben Eigenschaften der strukturierten Titanoberflächen erklärt werden. Wie bereits in den Kapiteln 2.3.3 und 4.1.4 ausgeführt, sind die spikestrukturierten Titanoberflächen wegen des Vorhandenseins der Luft einschüsse in ihrer Struktur

superhydrophob. Nach der Immersion der superhydrophoben Titanproben in Wasser werden die mikrometergroßen Luftbläschen in den Kavitäten zwischen den Spikes durch Wasser infolge des hydrostatischen Druckes ersetzt, während die nanometergroßen Luftbläschen zwischen den Nanostrukturen auf der Oberfläche verbleiben. Dabei beträgt der Anteil der noch trockenen Oberfläche ca. 45 %. (siehe Kapitel 4.1.5) Kleine Partikeln niedriger Masse, wie Bakterien, können die Luft-Wasser-Grenzfläche nicht durchdringen. Basierend darauf wurde ein Szenario vorgeschlagen, das die Wechselwirkung von kokkoiden Bakterien mit der Luft enthaltenden, spikestrukturierten Oberfläche beschreibt. Dieses Szenario ist in Abbildung 4.25 veranschaulicht.

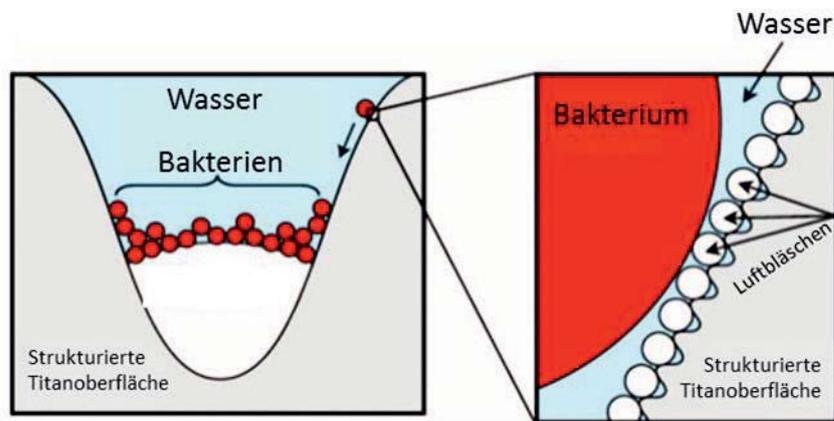


Abbildung 4.25: Vorgeschlagenes Szenario der Wechselwirkung der Bakterien mit der superhydrophoben spikestrukturierten Titanoberfläche [EV-19]

Wie der Abbildung 4.25 zu entnehmen ist, hat ein kokkoides Bakterium keine ausreichende Kontaktfläche für die Adhäsion auf einer Spikeoberfläche infolge des Vorhandenseins von nanometergroßen Luftbläschen. Die Bakterien rutschen dann entlang der Nanobläschen, bis sie schließlich in den Interspikeskavitäten stoppen. Infolgedessen sammeln sich Bakterien fast ausschließlich in den Kavitäten zwischen den einzelnen Spikes. Der Raum zwischen den Spikes bietet zusätzlich einen Schutz für die Zellen vor den Scherkräften des Wasserflusses. Entsprechend dieses Szenarios steigt die Anzahl der adhärenen Bakterien aufgrund des Ersetzens der Luft auf superhydrophoben, spikestrukturierten Oberflächen. Um dies zu testen, wurde die Adhäsion von *S. aureus* CIP65.8^T nach 10, 30 und 60 Minuten Kultivierungsdauer untersucht und mit den Daten der Reduktion des Anteils der Lufteinschlüsse auf der superhydrophoben Titanoberfläche (siehe Kapitel 4.1.5, Abbildung 4.21) in Beziehung gesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

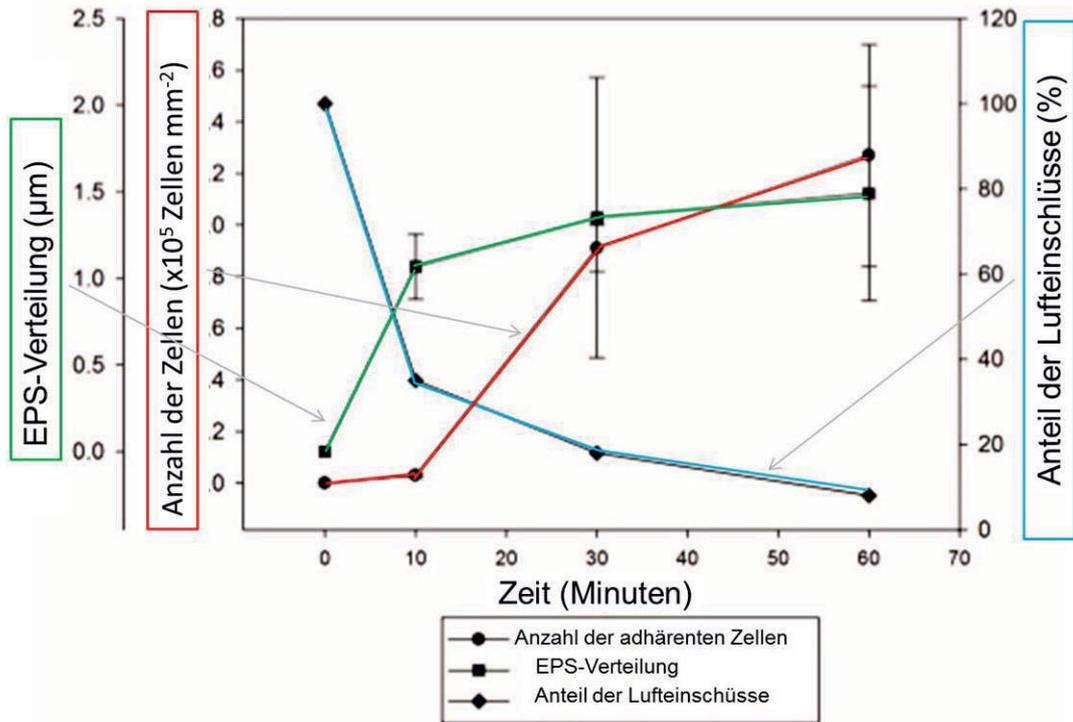


Abbildung 4.26: Steigung der Bakterienadhäsion und EPS-Produktion auf superhydrophober Oberfläche mit Reduktion des Anteils der Lufteinschlüsse [EV-19]

Wie aus Abbildung 4.26 ersichtlich wird, steigt die Anzahl der adhärenen Zellen auf der spikestrukturierten Titanoberfläche signifikant an, während der Anteil der Lufteinschlüsse unter 35 % fällt. Zusätzlich spielen das Volumen und die Position der Lufteinschlüsse eine wichtige Rolle bei der Bakterienadhäsion. Wie in Abbildung 4.24 gezeigt und in Abbildung 4.25 vorgeschlagen wird, bevorzugen die Bakterien die Kavitäten zwischen Spikes für die Adhäsion, während die oberen Bereiche der Spikes frei von Zellen bleiben. Dies entspricht der Spikebenetzung im Wasser, die in Kapitel 4.1.5 behandelt wurde. Dabei werden zuerst die mikrometergroßen Interspikekavitäten benetzt. Die Bakterien kolonisieren dann zuerst diese benetzten Kavitäten, während die Lufteinschlüsse in den Nanostrukturen die bakterielle Adhäsion und Kolonisation verhindern.

Geometrisch definierte Strukturen

Bei der Adhäsion der Zellen zu einer vollständig benetzten Oberfläche spielen geometrische Parameter der Struktur eine entscheidende Rolle. Da die Zellen bei der Wechselwirkung mit Strukturen, die Abmessungen kleiner oder gleich der Zellgröße haben, zu dem oberen Bereich der Struktur adhären, kann die Kontaktfläche, die Zelle zur Verfügung für die Adhäsion

hat, durch Strukturierung effektiv reduziert werden. Da prokaryotische Zellen bzw. Bakterien Abmessungen im Bereich von einzelnen Mikrometern haben, wurden für diese Experimente Titanproben mit Gräben von einer Breite von $1\ \mu\text{m}$ und einer Periodizität von $2\ \mu\text{m}$ strukturiert. Dabei wurde die Technik des Maskenabbildungsverfahrens eingesetzt. Hierfür wurde eine $50\ \mu\text{m}$ breite Schlitzmaske auf die Probenoberfläche mit einer 50-fachen Verkleinerung unter Verwendung von einem 50x-Mikroskopobjektiv (Leica HCX PL APO L 50x/0.55 UVI) abgebildet. Die großflächige Strukturierung mit der benötigten hohen Auflösung wurde durch Verwendung eines Autofokussystems (INH200, Vistec, Germany) realisiert. Abbildung 4.27 (links) zeigt eine Übersicht von der Grabenstruktur auf Titan.

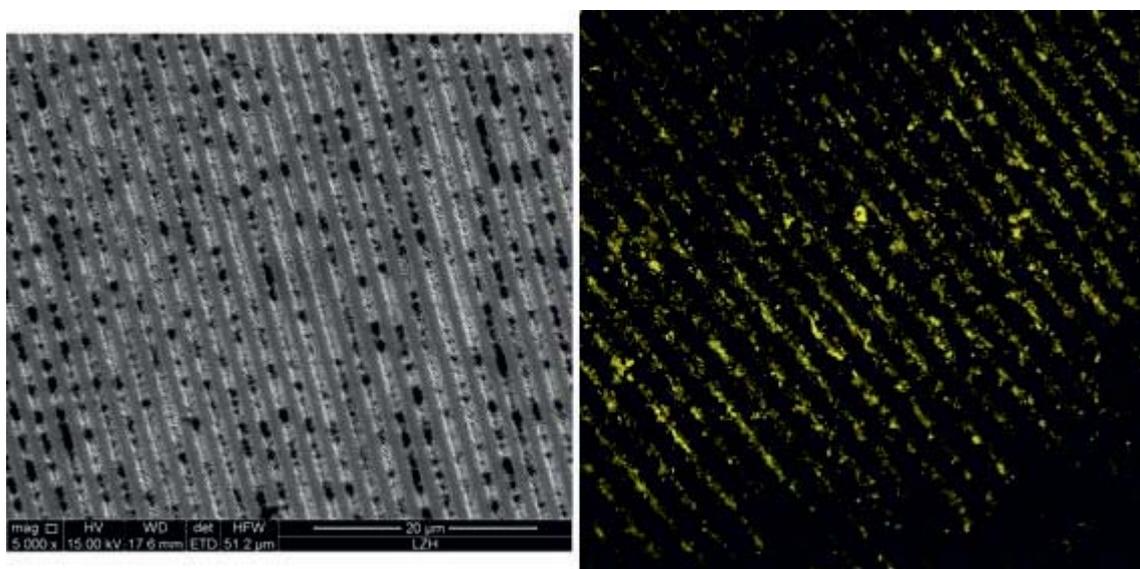


Abbildung 4.27: $1\ \mu\text{m}$ breite Gräben auf Titan (links) und *Streptococcus mutans* auf einer $1\text{-}\mu\text{m}$ -breiten Grabenstruktur (rechts) [EV-15]

Abbildung 4.27 (rechts) zeigt die Adhäsion von *Streptococcus mutans* auf einer mit $1\ \mu\text{m}$ breiten Gräben strukturierten Titanoberfläche. Im Unterschied zu Gewebezellen ändern Bakterien ihre Form nach der Adhäsion nicht. Bei der Wechselwirkung mit Gräben, deren Breite etwa einem Bakteriendurchmesser ($0,75\ \mu\text{m}$) entspricht, adhären die *Streptococcus mutans*-Zellen zu dem oberen Bereich der Grabenprofile. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass durch diese Strukturierung die für die bakterielle Adhäsion verfügbare Oberfläche um Faktor 2 reduziert wurde, sind die Gräben mit Abmessungen im Bereich der Bakteriengröße geeignet für die Reduktion der bakteriellen Adhäsion.



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass eine Kolonisation einer alloplastischen Oberfläche durch Bakterien Folgendes erfordert: (1) eine Kontaktfläche zwischen Oberfläche und Bakterium; (2) eine EPS als Haftungsvermittler. Bei der Wechselwirkung mit superhydrophoben, spikestrukturierten Titanoberflächen korreliert die Steigung der Anzahl der adhärenen Bakterien mit dem Ersetzen der Luft durch Wasser nach der Immersion der Probe ins Wasser. Dabei steigt die Anzahl der Bakterien signifikant an, während der Anteil der Lufteinschlüsse unter 35 % fällt. Die Lufteinschlüsse zwischen den Strukturen verhindern den Kontakt der Bakterien mit der Oberfläche. Durch die Strukturierung der Oberfläche mit Gräben, deren Breite einer Zellgröße entspricht oder kleiner ist, kann die Oberfläche, die die Bakterien für die Adhäsion zur Verfügung haben, deutlich reduziert werden. Somit wird auch die Anzahl der adhärierenden Zellen vermindert.

4.3 Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Gewebezellen

Ein langfristiger Erfolg von medizinischen Implantaten erfordert einen direkten Kontakt mit dem Wirtsgewebe (z. B. neuronales Gewebe oder Knochengewebe) ohne eine Zwischenschicht aus Narbengewebe. Die Ausbildung eines Narbengewebes, das unter anderem aus Bindegewebszellen bzw. Fibroblasten besteht, ist die Folge eines Insertionstraumas bzw. einer Immunantwort direkt nach der Implantation.

Um die Leistungsfähigkeit von biomedizinischen Implantaten zu verbessern, ist es naheliegend, eine Lösung zu finden, die eine selektive Zellbeeinflussung bei der Integration des Implantates ermöglicht. Im Idealfall wird das Wachstum der Bindegewebszellen unterdrückt, während das Wachstum des Wirtsgewebes (z. B. neuronaler oder Knochenzellen) nicht negativ beeinflusst bzw. gefördert wird. Eine mögliche Lösung hierfür ist die Strukturierung von Implantatoberflächen. (siehe Kapitel 2.4.1) In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente, die zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den mit Laserstrahlung strukturierten Oberflächen und den Gewebezellen durchgeführt wurden, zusammengefasst. Die Ergebnisse sind dabei jeweils nach den untersuchten Metallen gruppiert.

4.3.1 Titan

Titan und seine Legierungen sind die am meisten eingesetzten Materialien in der Orthopädie und in der Zahnprothetik. Diese Metalle sind durch leichtes Gewicht, gute mechanische



Eigenschaften, Korrosionsbeständigkeit, spontane Ausbildung von biokompatiblen Dioxidpassivierungsschichten an der Luft und im Blut sowie das Ausbleiben allergischer Reaktionen bei Patienten charakterisiert. Für die Applikationen in der Orthopädie und der Zahnprothetik ist es wichtig, dass das Implantat einen direkten Kontakt mit dem lebenden Knochengewebe ohne eine Zwischenschicht aus Narbengewebe hat. Außerdem kann die Leistungsfähigkeit von Titanimplantaten durch bakterielle Infektionen negativ beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang wurde die Formulierung „Wettrennen um die Oberfläche“ („the race for the surface“) von dem orthopädischen Chirurgen Anthony G. Gristina vorgeschlagen. [Gristina1987] Demzufolge ist es für Applikationen in der Orthopädie und der Zahnprothetik wichtig, dass das lebende Knochengewebe bei dem „Wettrennen um die Oberfläche“ gegen das Narbengewebe und Bakterien gewinnt.

Die Zellversuche wurden im Laser Zentrum Hannover e. V. von Dr. Schlie-Wolter durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung der Strukturen im Hinblick auf ihre Wirkung auf Bakterien sind im vorherigen Kapitel bereits gesondert aufgeführt.

Für alle Untersuchungen der Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Gewebezellen wurde reines Titan (commercially pure titanium) von der Goodfellow GmbH, Deutschland, verwendet. Vor der Strukturierung wurden die Proben mechanisch poliert und in Aceton unter Verwendung eines Ultraschalbads gereinigt.

Bei der Adhäsion der Zellen zu einer vollständig benetzten Oberfläche spielen geometrische Parameter der Struktur eine entscheidende Rolle. Da die Zellen bei der Wechselwirkung mit Strukturen, die Abmessungen kleiner oder gleich der Zellgröße haben, zu dem oberen Bereich der Struktur adhären, kann die Kontaktfläche, die die Zelle für die Adhäsion zur Verfügung hat, durch Strukturierung effektiv reduziert werden. Dabei wurden die initial superhydrophoben, spike-strukturierten Oberflächen nach der Inkubation in einem serumhaltigen Medium vollständig benetzt, sodass bei der Interaktion mit den Zellen nicht die initialen superhydrophoben Eigenschaften der Oberfläche, sondern geometrische Abmessungen der Struktur eine wichtige Rolle spielen.

Geometrisch definierte Strukturen

Die Abmessungen der Struktur einer definierten Geometrie wurden auf Grundlage des Ansatzes, der in [Chen1997] publiziert wurde, festgelegt. Dieser Ansatz basiert auf der Tatsache, dass Zellen vom Wachstum zur Apoptose durch die Kontrolle der gesamten Kontaktfläche zwischen einer Zelle und einer extrazellulären Matrix angeregt werden können.

Das Ziel der Experimente war, zu untersuchen, wie sich die Zellantwort zur Titanoberfläche ändert, wenn die Kontaktfläche, die die Zelle für die Adhäsion zur Verfügung hat, durch die Strukturierung mit Gräben, deren Abmessungen kleiner oder gleich der Zellgröße sind, gestaltet ist. Eukaryotische Zellen breiten sich nach der Adhäsion auf der Oberfläche aus. Nach dieser Ausbreitung betragen die Abmessungen von humanen Fibroblasten (HFF-1) $124,3 \pm 6,4 \mu\text{m}$ in der Länge und $20,5 \pm 1 \mu\text{m}$ in der Breite. Die Abmessungen der humanen Osteoblasten (MG-63) betragen entsprechend $111,1 \pm 4 \mu\text{m}$ und $26,7 \pm 1 \mu\text{m}$. Basierend auf diesen Daten wurden die Abmessungen der Gräben festgelegt.

Für die Strukturierung von Titanoberflächen mit Gräben wurde die Technik des Maskenabbildungsverfahrens eingesetzt. Hierfür wurden die jeweils 250, 500, 750, 1000, 1250 und 1500 μm breiten Schlitzmasken auf die Probenoberfläche mit einer 50-fachen Verkleinerung unter Verwendung eines 50x-Mikroskopobjektivs (Leica HCX PL APO L 50x/0.55 UVI) abgebildet. Durch diese Verfahren können Grabenstrukturen mit Breiten von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 μm und mit einer Periodizität von 10, 20, 30, 40, 50 und 60 μm jeweils hergestellt werden. Die Tiefe der Struktur beträgt $\geq 2 \mu\text{m}$. Der Einsatz des Maskenabbildungsverfahrens ermöglicht es, eine hohe Qualität der Grabenstruktur und auch eine hohe Prozessgeschwindigkeit zu erreichen. Im Vergleich zur Strukturierung mit einem fokussierten gaußschen Laserstrahl war die Prozesszeit für die Fläche von $3 \times 3 \text{ mm}^2$ bei dem Faktor 60 reduziert. Die großflächige Strukturierung mit der benötigten hohen Auflösung war durch Verwendung eines Autofokussystems (INH200, Vistec, Deutschland) möglich. Abbildung 4.28 zeigt die Konfokalmikroskopaufnahmen der Grabenstrukturen.

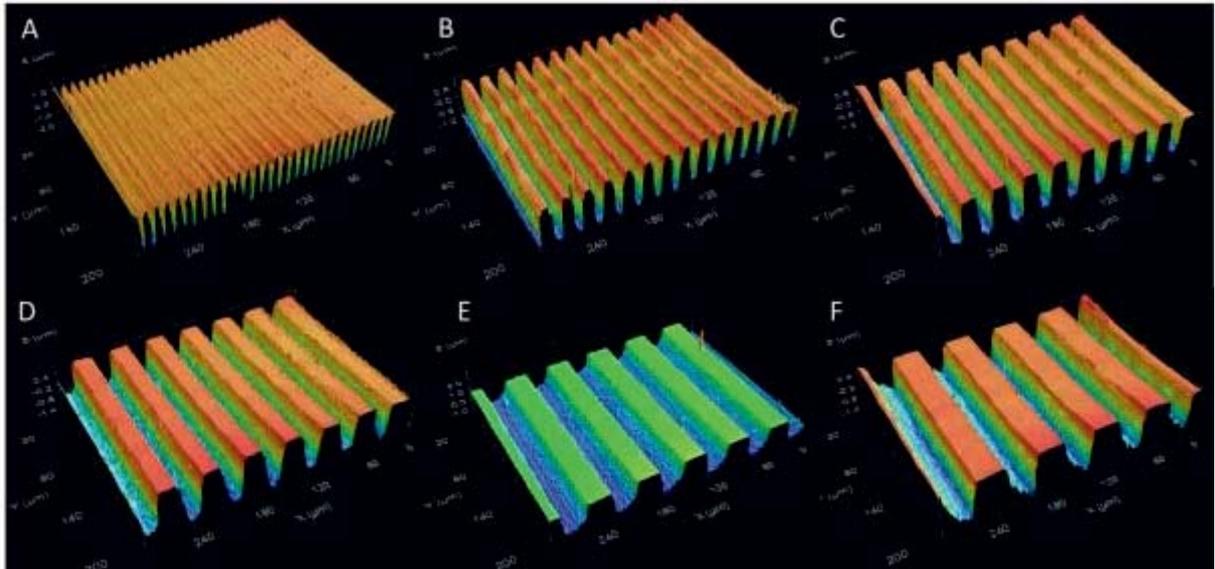


Abbildung 4.28: Grabenstrukturen auf Titan mit einer Breite von 5 μm (A), 10 μm (B), 15 μm (C), 20 μm (D), 25 μm (E) und 30 μm (F) [EV-7]

Die Grabenstrukturen induzieren eine Anisotropie in der Benetzung. Die Ergebnisse der Benetzungscharakterisierung sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10. Quantitative Charakterisierung der Auswirkung der Grabenstruktur auf der Benetzung von Titanoberflächen¹

Struktur	Wasserfortschritt- kontaktwinkel perpendikulär zu Graben (°)	Wasserfortschritt- kontaktwinkel parallel zu Graben (°)	Tropfenverzerrung = Länge/Breite
5 μm -Graben	132	65	1,89
10 μm -Graben	109	67	1,6
15 μm -Graben	101	72	1,37
20 μm -Graben	92	76	1,25
25 μm -Graben	87	78	1,15
30 μm -Graben	85	80	1,08

¹ Für die Messungen wurden 10 μL große Wassertropfen verwendet.

Die Fortschrittswasserkontaktwinkel gemessen in der Ebene perpendicular zum Graben waren größer als die Fortschrittswasserkontaktwinkel gemessen auf unstrukturierten polierten Titanoberflächen (80°). Dies ist als Folge der Streckung des Tropfens entlang der Gräben anzusehen. Wie in Anhang 6.4 beschrieben, stoppt der Wassertropfen an der Kante der Struktur. Die Tropfenverzerrung war am stärksten bei dem $5\ \mu\text{m}$ -Gaben gefolgt von den 10- und $15\ \mu\text{m}$ -Gräben. Bei den Gräben mit $20\text{, }25\text{ und }30\ \mu\text{m}$ Breite war die Verzerrung eher schwach. Abbildung 4.29 veranschaulicht diese Unterschiede.

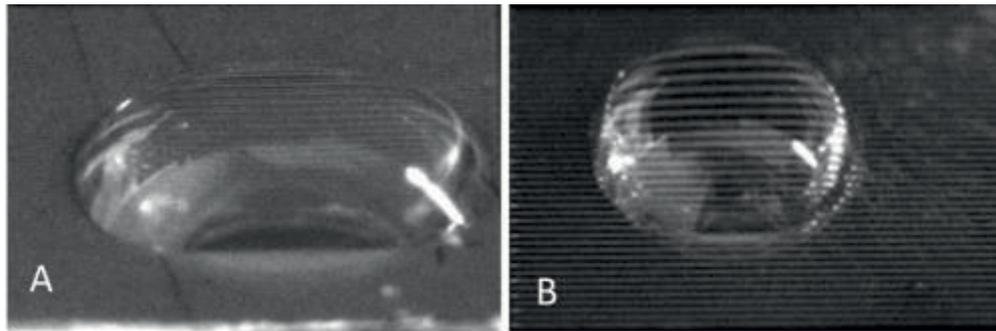


Abbildung 4.29: Starke Verzerrung des Wassertropfens auf den $5\ \mu\text{m}$ breiten Gräben (A) und schwache Tropfenverzerrung auf dem $30\ \mu\text{m}$ breiten Gräben (B) [EV-7]

Die Details der Zellversuche sind [EV-7] zu entnehmen. Abbildung 4.30 zeigt die Fibro- und Osteoblasten auf unterschiedlich dimensionierten Grabenstrukturen. Die Zellen adhären zu dem oberen Bereich des Strukturprofils und ändern ihre Form entsprechend der Kontaktfläche (oberer Bereich des Grabenprofils). Es kann eine „contact guidance“ (siehe Kapitel 2.4.1) der Zellen entlang der Gräben beobachtet werden. Das „contact guidance“-Phänomen ist am stärksten auf den $5\ \mu\text{m}$ breiten Gräben. Bei den Gräben mit steigenden Breiten ist das „contact guidance“ schwächer ausgeprägt. Auffällig ist, dass die Zellantwort gut mit der Anisotropie in der Benetzung korreliert.

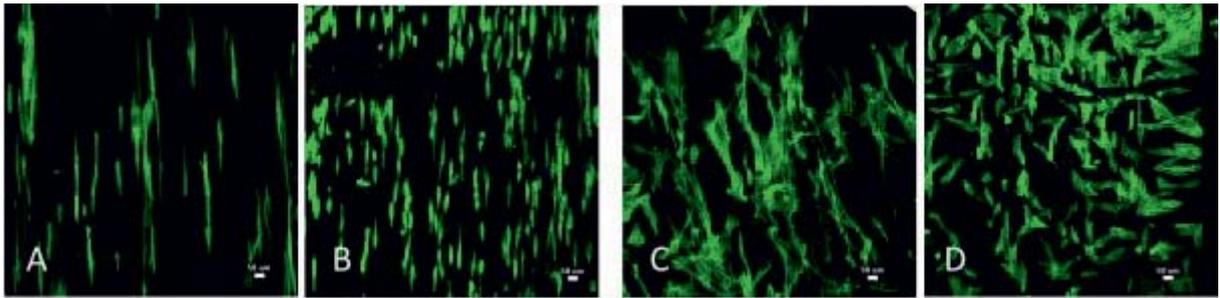


Abbildung 4.30: Starke „contact guidance“ von Fibroblasten (A) und Osteoblasten (B) auf den 5 µm breiten Gräben und schwache „contact guidance“ von Fibroblasten (C) und Osteoblasten (D) auf den 30 µm breiten Gräben [EV-7]

Wie Abbildung 4.30 verdeutlicht, ist die Fibroblastenproliferation auf den 5 µm breiten Gräben reduziert, während die Osteoblastenproliferation nicht von der Oberflächenstruktur beeinflusst ist. Die 30 µm breiten Gräben zeigen keine signifikante Wirkung auf die Proliferation und die Orientierung der Zellen.

Quasiperiodisch definierte Strukturen

Die Wirkung von quasiperiodisch definierten Strukturen – Spikes auf Titan – auf die Adhäsion und Proliferation von Fibro- und Osteoblasten wurde untersucht. Dabei wurden die initial superhydrophoben, spike-strukturierten Oberflächen nach der Inkubation in einem serumhaltigen Medium vollständig benetzt, sodass bei der Interaktion mit den Zellen nicht die initialen superhydrophoben Eigenschaften der Oberfläche, sondern geometrische Abmessungen der Struktur eine wichtige Rolle spielen. Abbildung 4.31 zeigt die Fibro- und Osteoblasten auf spikestrukturierten Titanoberflächen.

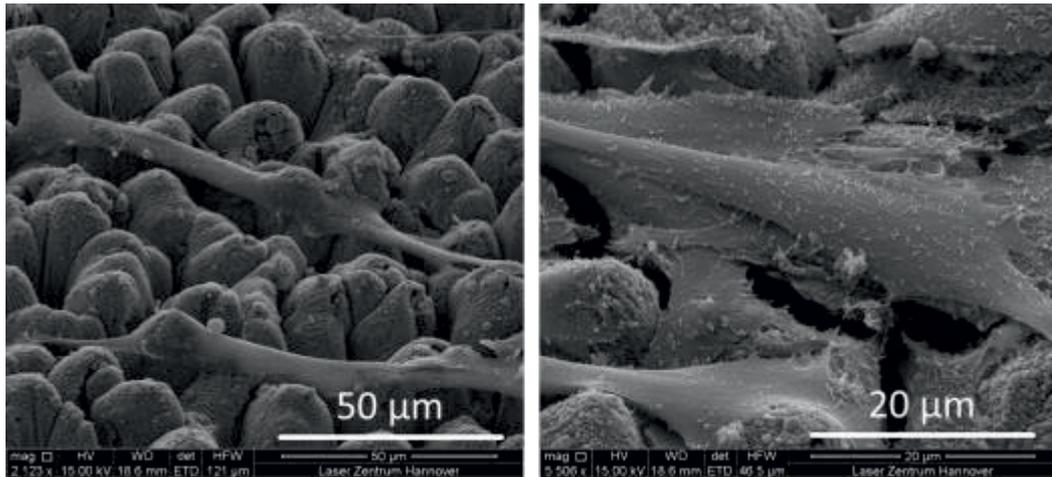


Abbildung 4.31: Fibroblasten (links) und Osteoblasten (rechts) auf Spikestrukturen auf Titan [EV-15]

Wie Abbildung 4.31 zu entnehmen ist, adhären die eukaryotischen Zellen überwiegend zu den oberen Bereichen der Spikes. Die Zellen breiten sich über die Struktur aus und kontaktieren dabei mehrere Spikespitzen. Abbildung 4.32 zeigt die Auswertung der Untersuchung der Proliferation von Osteo- und Fibroblasten auf Spikes.

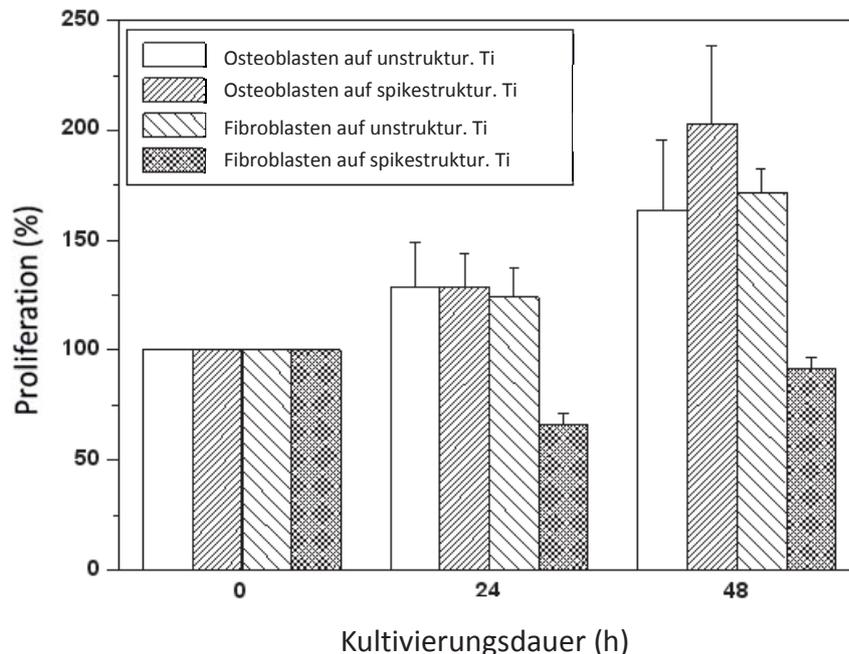


Abbildung 4.32: Proliferation von Osteo- und Fibroblasten auf unstrukturierten und auf spikestrukturierten Titanoberflächen [EV-7]

Wie Abbildung 4.32 verdeutlicht, wird die Proliferation der Fibroblasten auf Titanoberflächen durch die Strukturierung mit Spikes reduziert. Demgegenüber steigt die Proliferation von Osteoblasten auf spikestrukturierten Titanproben an. Mögliche Erklärungen der selektiven Zellwirkung sind:

- Unterschiedliche Zellgrößen

Die Osteoblasten mit einer durchschnittlichen Breite von 26 μm und einer durchschnittlichen Länge von 111 μm sind kleiner im Vergleich zu den Fibroblasten mit einer durchschnittlichen Breite von 20 μm und einer durchschnittlichen Länge von 124 μm . Die Unterschiede der Zellgrößen können auch zu Unterschieden in der Zelladhäsion führen, da kleinere Zellen auch zwischen den Spikes anhaften können.

- Zellspezifische Adhäsionsmuster

In [Schlie2010] wurde gezeigt, dass das Adhäsionsmuster zellspezifisch ist, denn die Osteoblasten bilden bei der Adhäsion zur Oberfläche viele kleine fokale Kontakte. Im Gegensatz dazu haben die Fibroblasten bei der Adhäsion große Bereiche des engen Kontaktes und somit adhären sie diese Zellen mit dem ganzen Zellkörper. Somit kann die schlechte Zelladhäsion bei den Fibroblasten und die gute Adhäsion bei den Osteoblasten eine Folge der Unterschiede in dem zellspezifischen Adhäsionsmuster sein.

- Flexibleres Zytoskelett der Osteoblasten

Auch die Unterschiede die Flexibilität des Zytoskeletts betreffend kann eine mögliche Ursache der zellspezifischen Antwort sein.

4.3.2 Platin

Platin ist aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften, seiner Korrosionsbeständigkeit und Bioverträglichkeit ein konventionelles Material für die Elektroden, die bei der neuronalen Stimulation verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist ein Cochlea-Implantat. Dieses Implantat übernimmt die Funktion der ausgefallenen Hörsinneszellen, indem es die Hörnerven direkt elektrisch reizt. Die Leistungsfähigkeit einer stimulierenden Elektrode aus Platin kann durch folgende Faktoren verbessert werden:

- Reduktion bzw. Unterbindung des Bindegewebszellenwachstums
- Erreichen eines direkten Kontaktes mit neuronalen Zellen
- Vorhandensein einer hohen Übertragungskapazität für elektrische Ladungen

Die in diesem Kapitel aufgeführten Zellversuche wurden von Dr. Schlie-Wolter im Laser Zentrum Hannover und von der Forschungsgruppe Prof. Lenarz, Medizinische Hochschule Hannover, durchgeführt. Die Tierversuche wurden ebenfalls von der Forschungsgruppe Prof. Lenarz durchgeführt.

Für alle Untersuchungen in Bezug auf die Wechselwirkung der Oberflächenstrukturen mit Gewebezellen wurde reines Platin (99,99 %, Goodfellow GmbH, Deutschland) verwendet. Vor der Strukturierung wurden die Proben mechanisch poliert und in Aceton unter Verwendung eines Ultraschalbads gereinigt.

Geometrisch definierte Strukturen

Mit dem Ziel, das Fibroblastenwachstum zu hemmen, wurden die geometrisch definierten Grabenstrukturen auf Platinproben hergestellt. Dabei wurde ein Gradienten-Graben-Design realisiert. Die Grabenbreite änderte sich kontinuierlich über eine Länge von 3000 μm von 1 μm bis 10 μm , wie in Abbildung 4.33 (links) veranschaulicht ist. Die Grabentiefe war $\geq 1\mu\text{m}$. Die gesamte Strukturfläche war 3 mm x 3 mm. Dieses Design hatte den Vorteil, dass die Gräben mit unterschiedlichen geometrischen Parametern in einem Zellversuch untersucht werden konnten. Die REM-Aufnahme der strukturierten Proben ist in Abbildung 4.33 (rechts) zu sehen.

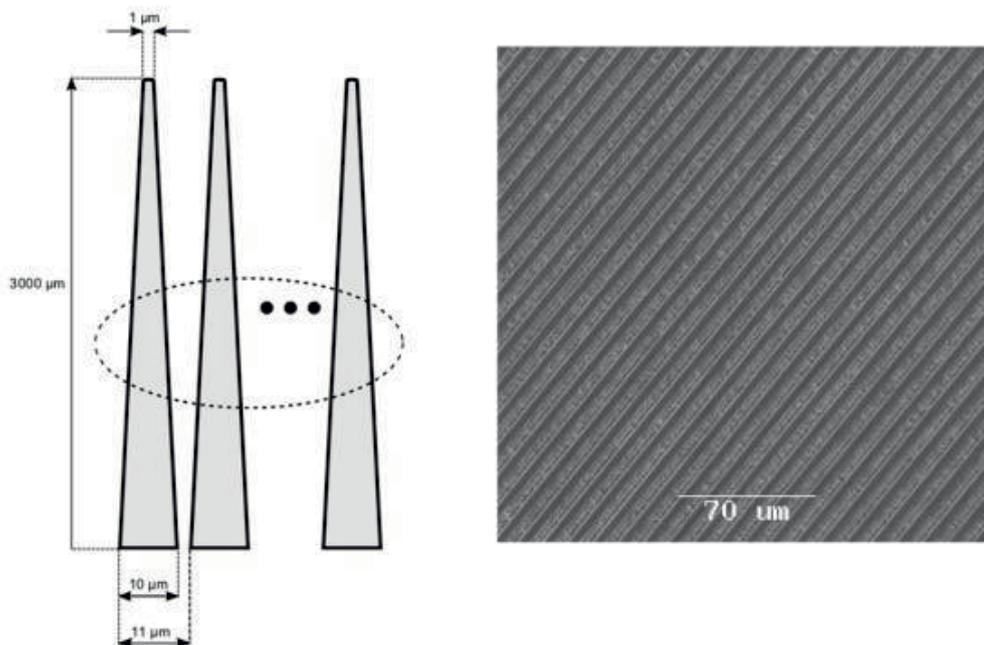


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung des Gradienten-Graben-Designs (links) und der REM-Aufnahme aus der Mitte der Strukturfläche (rechts) [EV-3]

Für die Zellversuche wurden murine NIH 3T3-Fibroblasten als Zelllinie verwendet. Die weiteren Details hierfür sind [EV-3] zu entnehmen. Abbildung 4.34 zeigt die Fibroblastenproliferation auf strukturierten und unstrukturierten Oberflächen in Abhängigkeit von der Kultivierungsdauer.

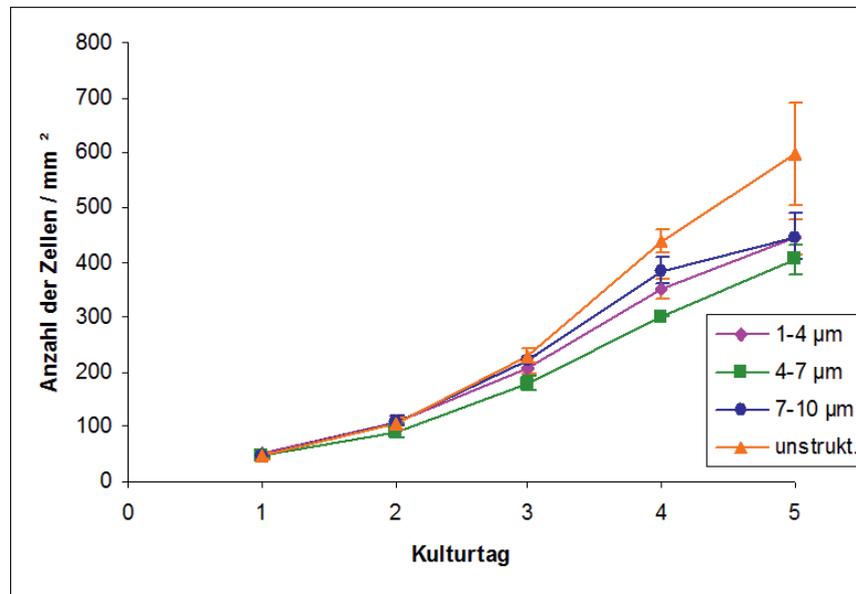


Abbildung 4.34: Fibroblastenproliferation (Anzahl der Zellen/mm²) auf Gradientengräben auf Platin in Abhängigkeit von der Kultivierungsdauer [EV-3]

Wie Abbildung 4.34 zu entnehmen ist, kann das Fibroblastenwachstum durch Strukturierung der Oberflächen mit Gräben einer bestimmten Breite reduziert werden. Die maximale Wirkung zeigen dabei die Gräben mit Breiten von 4 bis 7 µm. Die Grabenstrukturen mit Breiten von 1 bis 4 µm und 7 bis 10 µm hatten einen schwächeren Effekt im Hinblick auf die Reduktion der Fibroblastenproliferation. Dabei konnten die Zellen die kleinen Gräben überbrücken, während bei den großen, flachen Gräben die Zellen an dem unteren Bereich der Struktur adhären konnten. Im mittleren Bereich (Gabenbreite von 4 bis 7 µm) adhärten die Zellen zu dem oberen Bereich der Struktur. Dadurch hatten die Zellen keinen ausreichenden Platz für die Zellausbreitung, sodass die Zelladhäsion gehemmt und infolge dessen die Zellproliferation reduziert war.

Außerdem wurde bei den Experimenten mit neuronalen Zellen (Ganglienzellen und PC-12 als ein alternatives Zellmodell) festgestellt, dass die Gräben mit einer Breite von 5 µm einen

gerichteten Neuritenauswuchs entlang der Struktur induzieren [EV-17]. Dieser Effekt kann genutzt werden, um Neuriten gezielt in Richtung der Stimulationselektrode zu leiten.

Nach Zellversuchen an strukturierten Flachproben wurden Oberflächen von Tierversuch-Cochlea-Elektroden mit 5 μm breiten Gräben mit einer Periodizität von 10 μm strukturiert, um die In-vitro-Ergebnisse in vivo zu verifizieren. Das implantierbare Teil der Tierversuch-Elektroden besteht aus ringförmigen Stimulationskontakten aus Platin (Durchmesser < 480 μm), die in einem Elektrodenträger (Durchmesser < 500 μm), der aus medizinischem Silikon hergestellt wird, eingebettet sind. (Abbildung 4.35) Die Herstellung der Silikonträger erfolgt per Spritzgussverfahren.

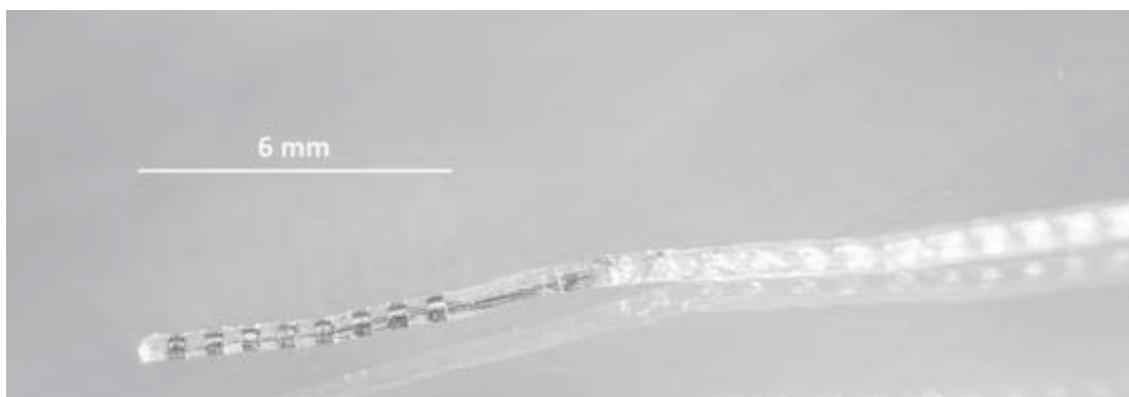


Abbildung 4.35: Tierversuchselektrode

Der Strukturierungsansatz war, die einzelnen Teile, die bei der Herstellung der Elektrodenträger genutzt werden, vor dem Zusammenbau zu bearbeiten. Das Rohmaterial für die Herstellung der Platinkontakte sind polierte Platinröhrchen. Für die Strukturierung wurden die Röhrchen in einer Spannvorrichtung eingespannt und auf einer Drehachse montiert. Bei der Strukturierung wurde die Drehachse mit konstanter Geschwindigkeit gedreht. Dabei wurden Röhrchen mit den Gräben mit einer Breite von 5 μm und einer Periodizität von 10 μm unter Verwendung eines Autofokussystems strukturiert (Abbildung 4.36, links). Anschließend wurden die Röhrchen in demselben Aufbau auf die notwendige Länge geschnitten. Abbildung 4.36 (rechts) zeigt die gute Qualität der strukturierten Oberfläche eines Platinkontaktes.

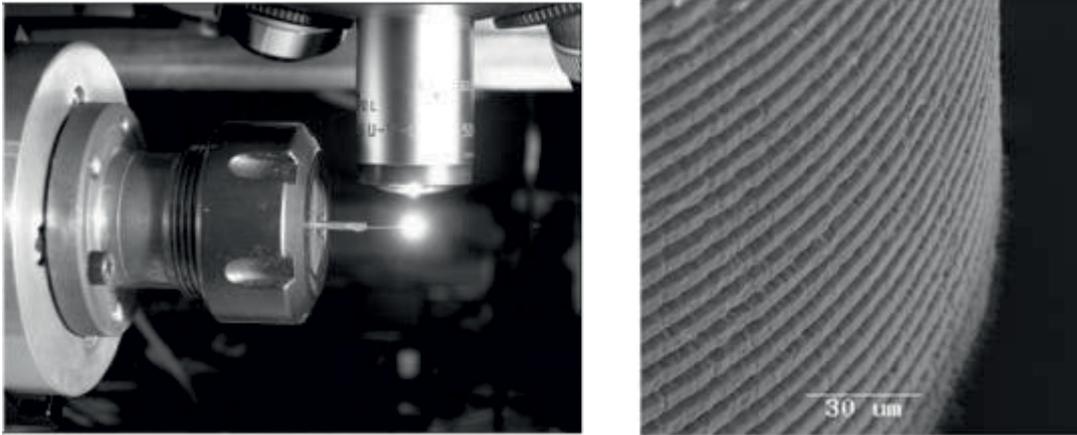


Abbildung 4.36: Pt-Röhrchen – eingespannt in der Spannvorrichtung – wird unter Verwendung eines Autofokussystems strukturiert (links); REM-Aufnahme der mit den 5 µm Graben strukturierten Oberfläche eines Platinkontaktes (rechts)

Um das Bindegewebswachstum um die gesamte Elektrode zu reduzieren, ist es notwendig, auch die Elektrodenträgeroberfläche zu modifizieren. Das einfachste und kostengünstigste Verfahren ist, die Silikonträger durch Spritzgießen in einer zuvor mit dem Laser bearbeiteten Form zu strukturieren. Die einzelnen Teile der Spritzgussform sind zylindersymmetrisch. Deshalb wurden die Einzelteile der Spritzgussform mit einem longitudinalen und einem azimuthalen 5-µm-Liniendesign unter Einsatz einer Drehachse und eines Autofokussystems strukturiert. Abbildung 4.37 oben zeigt beispielhaft die Spritzgussform strukturiert mit dem longitudinalen Design. Die Oberfläche des Silikonträgers, die durch Spritzguss in dieser Form hergestellt wurde, ist in Abbildung 4.37 (unten) gezeigt. Allerdings war die Qualität der Struktur auf den Oberflächen der Silikonträger, die durch Spritzguss in einer „longitudinalen“ und einer „azimutalen“ Form hergestellt wurden, unterschiedlich. Die Abformung der longitudinalen Strukturen gelang in guter Qualität (Abbildung 4.37 unten). Die Qualität der Abformung des azimuthalen 5-µm-Liniendesigns war schlechter. Als Ursache der schlechteren Strukturqualität wurde mangelnde Entlüftung der Form beim Gussprozess angenommen.

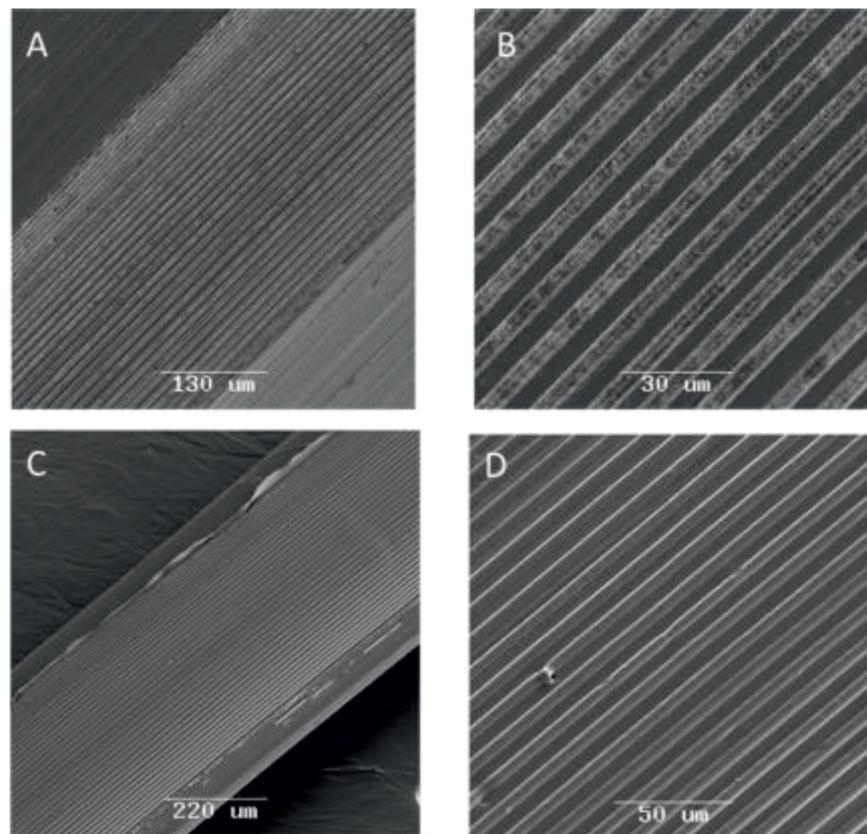


Abbildung 4.37: Übersicht (A) und Detail (B) der mit den 5- μm -Graben strukturierten Spritzgussform; Übersicht (C) und Detail (D) eines Silikonträgers, der durch Spritzgussverfahren in dieser Form strukturiert wurde

Die strukturierten Tierversuch-Elektroden wurden für einen Zeitraum von vier Wochen Meerschweinchen implantiert. Zur Einschätzung des Bindegewebewachstums um den Elektrodenträger wurden beginnend mit der Implantation über einen Zeitraum von zwei Wochen täglich und anschließend wöchentlich die Impedanzen der Elektrodenkontakte über das Programmiersystem für Cochlea Implantate (CustomSound) gemessen. Die Impedanzmessungen zeigen, dass die Platinstrukturierung bei dem unstrukturierten Silikonträger keinen Einfluss hat auf die Impedanzentwicklung im Vergleich zu komplett unstrukturierten Tierversuchselektroden mit unterschiedlicher Oberflächengüte (glatt und rau) (Abbildung 4.38). Demgegenüber beeinflusst die Strukturierung des Silikonträgers mit beiden Designs – longitudinal und azimuthal – die Impedanzentwicklung. Dabei führen die longitudinalen Strukturen zu einem schnelleren Anstieg der Impedanzen. Im Gegensatz dazu führen die azimuthalen Strukturen auf dem Silikonträger zu einer Reduktion der Impedanzen über den getesteten Zeitraum von vier Wochen.

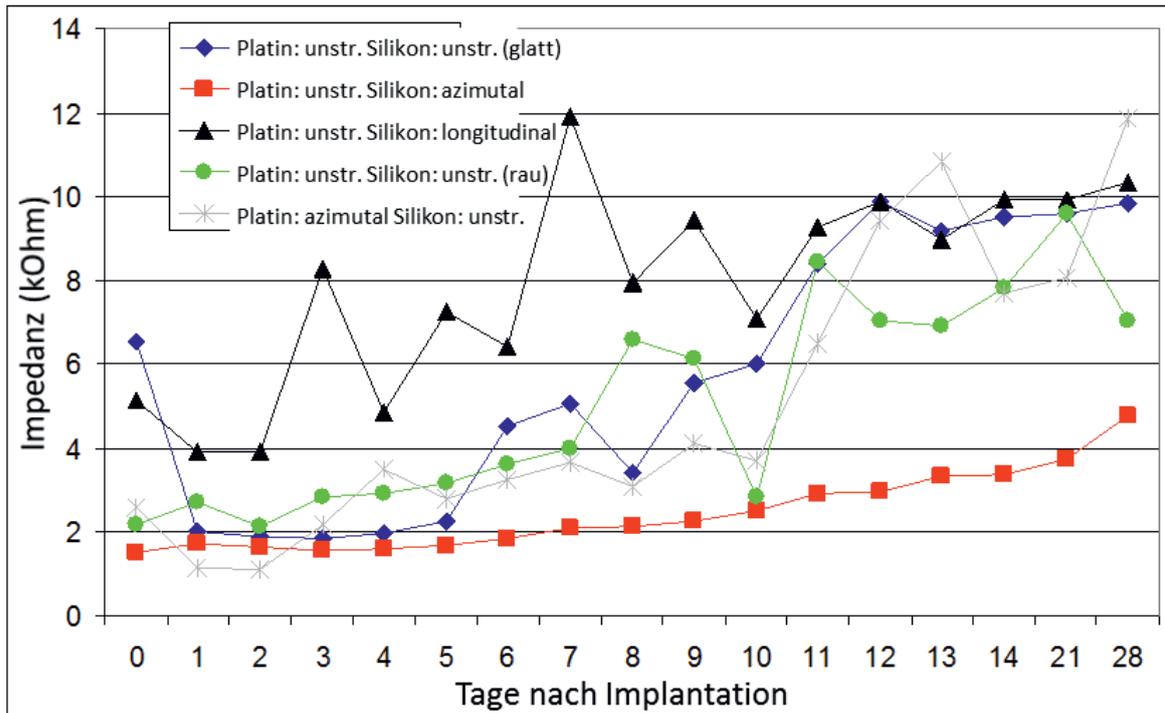


Abbildung 4.38: Impedanzentwicklung nach Implantation von Tierversuchselektroden mit unterschiedlich gestalteten Oberflächen [Bericht Transferprojekt T1 SFB 599]

Die Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden. Das Wachstum des Bindegewebes beginnt an der Eintrittsstelle, wo die Elektrode in das Innenohr eingeführt ist. Die longitudinalen Gräben, die entlang des Silikonträgers verlaufen, induzieren aufgrund der „contact guidance“ der Fibroblasten entlang der Struktur ein beschleunigtes Bindegewebswachstum um die Elektrode und folglich einen schnellen Anstieg der Impedanzen nach der Implantation. Die azimuthalen Gräben, die quer zum Elektroden Träger verlaufen, hemmen hingegen die Ausbreitung der Fibroblasten entlang der Träger und führen dadurch zu einer Reduktion des Impedanzanstiegs nach der Implantation.

Quasiperiodisch definierte Strukturen

Im Hinblick auf die Herstellung möglichst vergrößerter Oberflächen sind quasiperiodische Ripplestrukturen und auch eine Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit interessant. Diese Strukturen (Proben 1 bis 23, Tabelle 4.5) wurden zuerst auf ihre Wirkung auf Bindegewebszellen (humane Fibroblasten, HFF-1) in vitro untersucht. Die

unstrukturierten Glas- und Platinproben wurden als Referenz verwendet. Weitere Details zu den Zellexperimenten finden sich in [EV-5].

Es wurde festgestellt, dass Fibroblasten auf den unstrukturierten Glas- und Platinproben gut proliferieren. Im Gegensatz dazu war auf allen strukturierten Platinproben das Fibroblastenwachstum reduziert. Weil kein signifikanter Unterschied in der chemischen Komposition von Platin festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 4.1.3), sind die beobachteten Unterschiede auf die Oberflächenstruktur zurückzuführen. Außerdem wurde eine klare Korrelation zwischen dem Fortschrittswasserkontaktwinkel und der Fibroblastenproliferation festgestellt, und zwar je höher der Fortschrittswasserkontaktwinkel war, desto niedriger war die Fibroblastenproliferation (Abbildung 4.39).

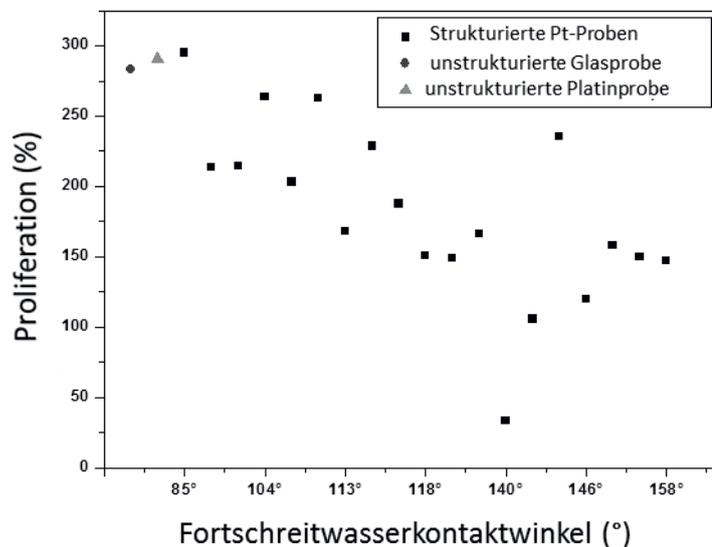


Abbildung 4.39: Fibroblastenproliferation versus Fortschrittswasserkontaktwinkel auf Platinproben strukturiert mit quasiperiodischen Ripplestrukturen und einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit [EV-5]

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Verstärkung der hydrophoben Eigenschaften die Folge der Reduktion des Kontaktes zwischen der aufgerauten Platinoberfläche und den Wassertropfen ist, kann geschlussfolgert werden, dass, ähnlich wie ein Wassertropfen, auch eine Zelle eine reduzierte Fläche für Kontakt und Adhäsion hat. Eine schlechte Zelladhäsion resultiert unter anderem in einer verminderten Zellproliferation. Aufgrund der festgestellten Korrelation wurden für die weitere Testung der Wechselwirkung der Strukturen mit

neuronalen Zellen strukturierte Oberflächen genommen, die eine maximale Änderung in dem Fortschreitwassertwinkeln-Wert ($F = 7,7 \text{ J/cm}^2$) ermöglichen.

Als Zellmodelle wurden humane Neuroblastomazellen (SH-SY5Y) verwendet. Details zu den Zellexperimenten sind in [EV21, EV22] zu finden. Durch die Färbung von Zellkernen (blau) und Aktinfilamenten (grün) ist es möglich, die Zellmorphologie zu untersuchen. Abbildung 4.40 zeigt Fibroblasten (oben) und Neuroblastomazellen (unten) auf unstrukturierten (links) und strukturierten (rechts) Platinproben.

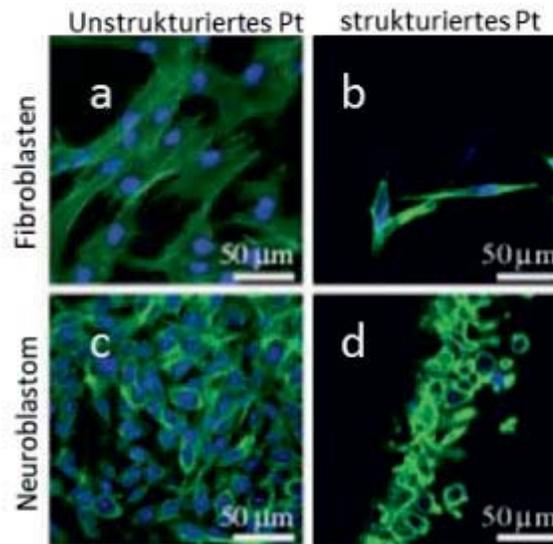


Abbildung 4.40: Fibroblasten (oben) und Neuroblastomazellen (unten) nach einer 24-Stunden- Kultivierungsdauer auf unstrukturierten (links) und strukturierten (rechts) Platinproben [EV-22]

Wie in Abbildung 4.40 zu sehen ist, sind Fibroblasten auf unstrukturierten Platinproben gestreckt und bilden viele zelluläre Ausläufer. Auf nanostrukturierten Platinproben wurden mehr abgerundete Zellen beobachtet. Im Gegensatz dazu wurden keine signifikanten Unterschiede in der Zellmorphologie auf unstrukturierten und strukturierten Proben bei den Neuroblastomazellen beobachtet. Um einen näheren Einblick zu bekommen, wurden außerdem die Abmessungen von Zellen nach den 24 Stunden Kultivierung quantifiziert. Dabei wurde festgestellt, dass die mittlere Fibroblasten-Zelllänge von $124 \mu\text{m}$ auf $42 \mu\text{m}$ auf strukturierten Proben reduziert wurde. Auch die Länge von Neuroblastomazellen wurde von $68 \mu\text{m}$ auf $29 \mu\text{m}$ reduziert. Die Ergebnisse der Quantifizierung sind gegeben als Mittelwert von 50 Messungen. Die Ergebnisse der Untersuchung der Zellproliferation sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Die Proliferation ist als

eine normierte Größe (in Prozent) bezüglich der Einsatzzelldichte ($4 \cdot 10^5$ Zellen/mL) ausgerechnet und als Mittelwert \pm -Standardabweichung ($n = 4$) angegeben.

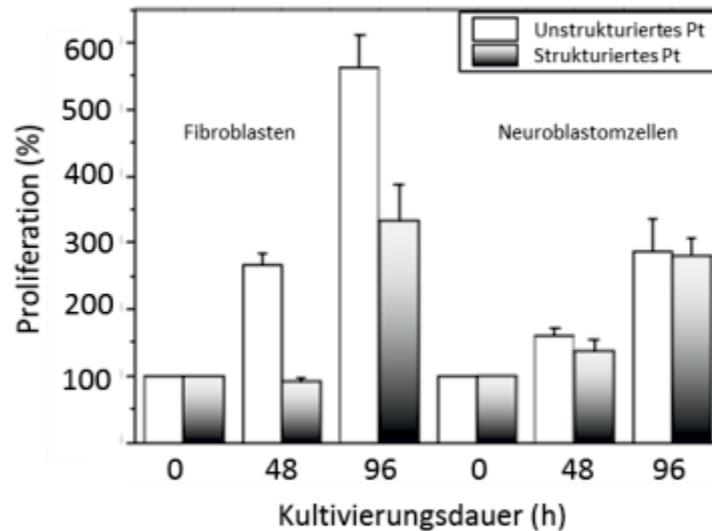


Abbildung 4.41: Proliferation von Fibroblasten und Neuroblastomazellen auf unstrukturierten und strukturierten Platinproben [EV-21]

Mithilfe der Wachstumskurve kann die Verdopplungszeit (die Zeit, in der sich die Zellpopulation verdoppelt – also einmal den Zellzyklus durchlaufen hat) ausgerechnet werden. Auf unstrukturierten Kontrollproben haben Fibroblasten eine mittlere Verdopplungszeit von 32 Stunden. Die Fibroblasten-Verdopplungszeit beträgt 60 Stunden auf strukturierten Proben. Das bedeutet, dass Fibroblasten viel langsamer auf strukturierten als auf unstrukturierten Platinproben proliferieren. Im Gegensatz dazu war die Proliferation von Neuroblastomazellen nicht negativ beeinflusst. Die mittlere Verdopplungszeit betrug 69 Stunden auf unstrukturierten und 67 auf strukturierten Platinproben. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass diese Ergebnisse eine selektive Wirkung von der Struktur auf Fibroblasten und Neuroblastomazellen zeigen.

Die Fähigkeit sich zu vermehren bzw. zu proliferieren ist bei den meisten eukaryotischen Zellen – auch bei den Fibroblasten und Neuroblastomazellen – von der Zelladhäsion zur Oberfläche abhängig. Eine Zelladhäsion initiiert komplexe Signalkaskaden, die die Zellfunktionen steuern. Deshalb kann eine schlechte Zellhaftung auf der Oberfläche zur Reduktion von Zellwachstum führen. In diesem Fall wäre zu erwarten, dass beide Zelltypen durch Strukturierung negativ beeinflusst sind. Aber es ist festzustellen, dass nur Fibroblasten durch Strukturierung gehemmt sind. Die möglichen Ursachen hierfür sind:

- Zellspezifische Adhäsionsmuster

In [Schlie2010] wurde gezeigt, dass das Adhäsionsmuster zellspezifisch ist, d. h. die Neuroblastomazellen bilden bei der Adhäsion zur Oberfläche viele kleine fokale Kontakte. Im Gegensatz dazu haben die Fibroblasten bei der Adhäsion große Bereiche engen Kontakts und adhären somit mit dem ganzen Zellkörper. In diesem Zusammenhang kann die schlechte Zelladhäsion bei den Fibroblasten und die gute Adhäsion bei den Neuroblastomazellen durch die Unterschiede in dem zellspezifischen Adhäsionsmuster bestimmt sein.

- Unterschiede in den Zellgrößen

Die Länge der Neuroblastomazellen (68 μm) war deutlich kleiner im Vergleich zur Länge der Fibroblasten (124 μm). Die Unterschiede in den Zellgrößen können auch zu Unterschieden in der Zelladhäsion führen.

Wie die weiteren Zellexperimente zeigten [Schlie2010], sind die strukturierten Platinproben biokompatibel und induzieren keine DNA-Schäden. Zusammengefasst bedeutet dies, dass die Strukturierung der Platinoberflächen mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit für eine selektive Beeinflussung (Fibroblasten vs. Neuroblastomazellen) der Zelladhäsion und Proliferation verwendet werden kann.

Weiterhin wurde die elektrochemische Charakterisierung von Platinelektroden, strukturiert mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit und Spikes (Type II), durchgeführt. Hierfür wurden Elektroden mit einer 16 mm^2 großen Fläche strukturiert (Abbildung 4.42). Die Rückseite der Elektrode und der Kontaktdrähte wurde jeweils isoliert. Eine elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde mittels eines Potentiostates (SP-150, BioLogic Science Instruments) im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^5 am Institut für Bioprocess- & Analysenmesstechnik e. V. (Prof. Pliquett) durchgeführt. Abbildung 4.42 zeigt sowohl die Impedanzspektren von einer unstrukturierten Elektrode (blau) als auch von Elektroden mit Spikes (Type II) (pink) und mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit (rot) strukturiert. Die Impedanzspektren zeigen ein typisches Verhalten, allerdings ist der Impedanzanstieg für beide Strukturtypen im Vergleich zu den Kontrollproben flacher. Durch die Strukturierung der Platinelektrode mit einer irregulären Mikro- und Nanorauigkeit konnte eine Reduktion der Impedanz im niederfrequenten Bereich von bis zu einer Größenordnung erreicht werden.

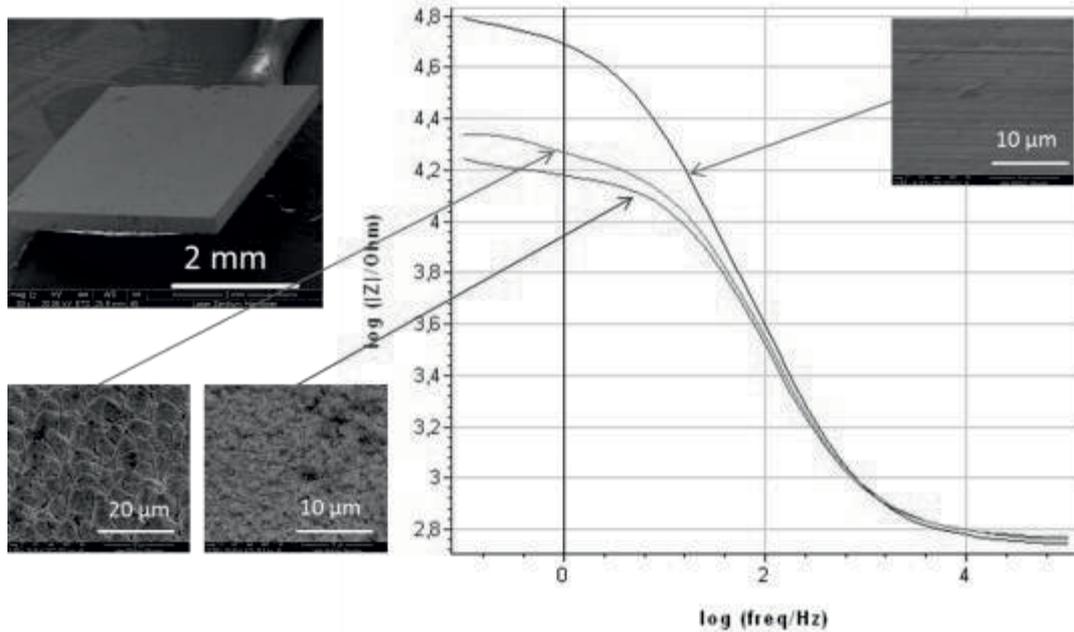


Abbildung 4.42: Impedanzspektren und REM-Aufnahmen der Elektroden und Oberflächentopografien einer unstrukturierten Pt-Elektrode (blau), einer Spike (Type II)-strukturierten Pt-Elektrode (pink) und einer Pt-Elektrode, strukturiert mit einer Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit

Im Weiteren wurden die Doppelschichtkapazitäten der Platinelektroden ermittelt. (Tabelle 4.11)

Tabelle 4.11. Quantitative Charakterisierung der Doppelschichtkapazität (C_{DL}) von Platinelektroden bei 0,1 Hz in [μF]

Oberfläche	Initiale Messung (ungereinigt)	Nach galvanischer Reinigung
unstrukturiert	211	501
Spikes (Type II)	60	163
irreguläre Mikro- und Nanorauigkeit	5325	8800



Nach der Tabelle 4.11 zeigt die Strukturierung der Platinelektrode mit Kombination einer irregulären Mikro- und Nanorauigkeit einen deutlichen Anstieg der Doppelschichtkapazität im Vergleich zu der Kontrollprobe ohne Strukturierung. Der Anstieg der Doppelschichtkapazität liegt in diesem Fall bei ~ 25 vor der galvanischen Reinigung und bei $\sim 17,5$ nach der galvanischen Reinigung infolge des starken Anstiegs der C_{DL} der Kontrollprobe. Die Probe strukturiert mit Spikes (Type II) zeigt dagegen keine Verbesserung im Hinblick auf die Doppelschichtkapazität.

Die Erzeugung einer Struktur führt zur Vergrößerung der effektiven (mikroskopischen) Oberfläche der Elektrode bei konstanter geometrischer (makroskopischer) Oberfläche. Da die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode proportional zu ihrer effektiven Oberfläche sind, werden durch die Strukturierung die Verringerung der Übergangsimpedanz und die Erhöhung der Doppelschichtkapazität erreicht. Dieser Effekt ist am deutlichsten auf den Platinproben strukturiert mit einer Kombination einer irregulären Mikro- und Nanorauigkeit zu beobachten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Adhäsion und somit die Proliferation von eukaryotischen Zellen durch Strukturen mit geometrischen Abmessungen kleiner als die Zellgröße oder gleich groß effektiv beeinflusst werden. Die Unterschiede in den Zellgrößen und in der Spezifität der Adhäsion ermöglichen außerdem, eine selektive Wirkung durch die Strukturierung auf den Zellen zu erzielen. Dabei können die Narbengewebszellen gehemmt werden, während die Wirtszellen – z. B. Osteoblasten und neuronale Zellen – nicht negativ beeinflusst bzw. stimuliert werden können. Da durch die Strukturierung die effektive Oberfläche der Probe deutlich vergrößert werden kann, führt die Strukturierung zusätzlich zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften bzw. zu einer Verringerung der Übergangsimpedanz und einer Erhöhung der Doppelschichtkapazität.



5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen:

- Welche mit Laserstrahlung generierten Strukturen sind geeignet, um Metalloberflächen superhydrophob zu funktionalisieren?
- Welche Strukturen sind geeignet für die Hemmung der Zelladhäsion?
- Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Benetzung durch Strukturierung und der Änderung der Zelladhäsion durch Strukturierung?

In Abhängigkeit von den inhärenten Eigenschaften der Metalle sind zwei Typen der quasiperiodischen Strukturen – Spikes und eine Kombination von irregulärer Mikro- und Nanorauigkeit – für die superhydrophobe Funktionalisierung der Metalloberflächen geeignet. Die chemische Komposition der Metalloberflächen vor und nach der Wechselwirkung mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung zeigt keinen signifikanten Unterschied. Allerdings haben alle unstrukturierten und strukturierten Metallproben einen hohen Anteil an Kohlenstoff, der aufgrund der hohen Oberflächenenergie der reinen Metalle und Metalloxide von der Umgebungsatmosphäre absorbiert wird. Die Kontamination mit Kohlenstoff in Kombination mit der bestimmten Struktur funktionalisiert Metalloberflächen superhydrophob. Die funktionalisierte Oberfläche hat alle Merkmale der Superhydrophobie: die hohen Werte der Fortschritt- und Rückzug-Apparent-Kontaktwinkel, den kleinen Wert der Kontaktwinkelhysterese, den kleinen Wert der Kippwinkel sowie das Springen der fallenden Wassertropfen auf strukturierten Oberflächen. Die quantitativen Charakteristiken der superhydrophoben Metalloberflächen können durch eine Beschichtung mit einem Polymer niedriger Oberflächenenergie weiter optimiert werden. Durch die Polymerbeschichtung werden die Werte der Kontaktwinkelhysterese und des Kippwinkels noch kleiner.

Aus dem wichtigsten Merkmal der superhydrophoben Oberflächen – Vorhandensein der Lufteinschlüsse in den Vertiefungen der Struktur, sodass die Flüssigkeit lediglich mit dem oberen Bereich der Struktur wechselwirkt – ergeben sich die Begrenzungen für die Anwendungen der superhydrophob funktionalisierten Oberflächen. Durch Vibration oder Immersion ins Wasser können die Lufteinschlüsse in den Vertiefungen der Oberflächenstruktur durch Flüssigkeit ersetzt werden, wobei die funktionalisierte Oberfläche nicht mehr superhydrophob wird. Eine Kombination der strukturierten superhydrophoben Oberflächen mit einem Schmiermittel, das mit Wasser nicht mischbar ist, ermöglicht



wasserabweisende Oberflächen, die ihre Eigenschaften unter Einwirkung von Vibration oder bei der Immersion ins Wasser behalten, zu bekommen. In diesem Fall dient die Oberflächenstruktur als Depot für die Schmiermittel. Es bildet sich ein homogener Film aus dem Schmiermittel auf der Probenoberfläche. Die darauf gemessenen Wasserkontaktwinkel sind nicht groß (ca. 110°), aber die Kontaktwinkelhysterese ist sehr klein (2°). Infolgedessen ist die Adhäsion zwischen dem Wassertropfen und der Probenoberfläche stark reduziert, sodass die Wassertropfen von der Probe bereits ab einem Kippwinkel von 2° wegrutschen.

Bei der Wechselwirkung der Strukturen mit Zellen ist festzustellen, dass das Vorhandensein der Lufteinschlüsse in der Struktur die Adhäsion der bakteriellen Zellen zunächst verhindert. Aufgrund des Ersetzens der Luft auf superhydrophoben spikestrukturierten Oberflächen steigt die Anzahl der adhärenen Bakterien. Die Anzahl der adhärenen Zellen auf einer spikestrukturierten Titanoberfläche steigt signifikant, wenn der Anteil der Lufteinschlüsse auf unter 35 % fällt. Dabei bevorzugen die Bakterien die Kavitäten zwischen Spikes für die Adhäsion, während die oberen Bereiche der Spikes frei von Zellen bleiben. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Spikebenetzung im Wasser. Bei dem letztgenannten Vorgang werden zuerst die mikrometergroßen Interspikekavitäten benetzt. Die Bakterien kolonisieren dann zuerst diese benetzten Kavitäten, während die Lufteinschlüsse in den Nanostrukturen bakterielle Adhäsion und Kolonisation verhindern.

Bei der Adhäsion der Gewebszellen zu einer vollständig benetzten Oberfläche spielen geometrische Parameter der Struktur eine entscheidende Rolle. Da die Zellen bei der Wechselwirkung mit Strukturen, die Abmessungen kleiner oder gleich der Zellgröße haben, zu dem oberen Bereich der Struktur adhären, kann die Kontaktfläche, die die Zelle für die Adhäsion zur Verfügung hat, durch Strukturierung effektiv reduziert werden. Infolge dessen kann die Zelladhäsion und somit die Zellproliferation gehemmt werden. Da die kritische minimale Fläche, die eine eukaryotische Zelle für die Adhäsion braucht, vom Zelltyp abhängig ist, können verschiedene Zelltypen selektiv beeinflusst werden. Außerdem passen Gewebszellen bei der Adhäsion ihre Form an die Struktur an. Infolgedessen kann z. B. die Orientierung der Gewebszellen entlang der Grabenstruktur induziert werden. Dieses Phänomen kann genutzt werden, um z. B. ein Wachstum der Fibroblasten entlang eines Implantates zu verhindern, wenn die Gräben quer zur Ausbreitungsrichtung orientiert sind.

Die Reduktion der Bakterienadhäsion zu einer vollständig benetzten Oberfläche durch Strukturierung bleibt eine Herausforderung. Da Bakterien mit einem Durchmesser im Bereich



einiger Mikrometer viel kleiner als Gewebszellen sind, sind in diesem Fall Strukturen mit Abmessungen von 1 μm und kleiner wirksam. Bei der Strukturierung großer Flächen mit hoher Auflösung müssen Prozesszeiten, Reproduzierbarkeit und Strukturierungstechniken noch weitergehend optimiert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Strukturierung von Metallobjekten mit Laserstrahlung sowohl für die superhydrophobe Funktionalisierung der Oberflächen als auch für die Optimierung der Wechselwirkung mit Zellen angewendet werden kann.





6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

[**Alberts2004**] Alberts; Johnson; Lewis; Raff; Roberts & Walter; Alberts; Johnson; Lewis; Raff; Roberts & Walter, ed. (2004), *Molekularbiologie der Zelle*, Wiley-VCH Verlag.

[**Anisimov1974**] Anisimov, S.; Kapeliovich, B. & Perel'man, T. (1974), 'Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses', *Sov. Phys. JETP* **39**, 375-377.

[**Anselme2010**] Anselme, K.; Davidson, P.; Popa, A.; Giazzon, M.; Liley, M. & Ploux, L. (2010), 'The interaction of cells and bacteria with surfaces structured at the nanometre scale', *Acta Biomaterialia* **6**(10), 3824-3846.

[**Arnold2004**] Arnold, M.; Cavalcanti-Adam, E. A.; Glass, R.; Blümmel, J.; Eck, W.; Kanteleiner, M.; Kessler, H. & Spatz, J. P. (2004), 'Activation of Integrin Function by Nanopatterned Adhesive Interfaces', *ChemPhysChem* **5**(3), 383-388.

[**Bakker2004**] Bakker, D. P.; Busscher, H. J.; van Zanten, J.; de Vries, J.; Klijnstra, J. W. & van der Mei, H. C. (2004), 'Multiple linear regression analysis of bacterial deposition to polyurethane coatings after conditioning film formation in the marine environment', *Microbiology* **150**(6), 1779-1784.

[**Baldacchini2006**] Baldacchini, T.; Carey, J. E.; Zhou, M. & Mazur, E. (2006), 'Superhydrophobic Surfaces Prepared by Microstructuring of Silicon Using a Femtosecond Laser', *Langmuir* **22**(11), 4917-4919.

[**Bartolo2006**] Bartolo, D.; Bouamrine, F.; Verneuil, E.; Buguin, A.; Silberzan, P. & Moulinet, S. (2006), 'Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces', *EPL (Europhysics Letters)* **74**(2), 299.

[**Bhushan2009**] Bhushan; Jung & Koch (2009), 'Micro-, nano- and hierarchical structure Micro superhydrophobic, self-cleaning and low adhesion', *Phil. Trans. R. Soc. A* **367**, 1631-1672.

[**Bonch-Bruevich1992**] Bonch-Bruevich, A. M.; Libenson, M. N.; Makin, V. S. & Trubaev, V. V. (1992), 'Surface electromagnetic waves in optics', *Optical Engineering* **31**(4), 718-730.

[**Bor1989**] Bor, Z. (1989), 'Distortion of femtosecond laser pulses in lenses', *Opt. Lett.* **14**(2), 119-121.

[**Bormashenko2008**] Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Stein, T.; Whyman, G.; Erlich, M.; Musin, A.; Machavariani, V. & Aurbach, D. (2008), 'Characterization of rough surfaces with vibrated drops.', *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4056-4061.



[**Brandon2003**] Brandon, S.; Haimovich, N.; Yeager, E. & Marmur, A. (2003), 'Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size', *Journal of Colloid and Interface Science* **263**(1), 237-243.

[**Bruinsma2002**] Bruinsma, G. M.; Rustema-Abbing, M.; de Vries, J.; Stegenga, B.; van der Mei, H. C.; van der Linden, M. L.; Hooymans, J. M. M. & Busscher, H. J. (2002), 'Influence of Wear and Overwear on Surface Properties of Etafilcon A Contact Lenses and Adhesion of *Pseudomonas aeruginosa*', *Investigative Ophthalmology & Visual Science* **43**(12), 3646-3653.

[**Brunette1996**] Brunette, D. (1996), *Nanofabrication and biosystems*, Cambridge University Press, chapter Effects of surface topography of implant materials on cell behaviour in vitro and in vivo., pp. 335-355.

[**Bulgakova2010**] Bulgakova, N.; Stoian, R.; Rosenfeld, A. & Hertel, I. (2010), Continuum Models of Ultrashort Pulsed Laser Ablation, in Antonio Miotello & Paolo M. Ossi, ed., 'Laser-Surface Interactions for New Materials Production', Springer Berlin Heidelberg, , pp. 81-97.

[**Bulgakova2002**] Bulgakova, N. M. & Bourakov, I. M. (2002), 'Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt', *Applied Surface Science* **197-198**, 41-44.

[**Camesano2000**] Camesano, T. A. & Logan, B. E. (2000), 'Probing Bacterial Electrosteric Interactions Using Atomic Force Microscopy', *Environmental Science & Technology* **34**(16), 3354-3362.

[**Carey2004**] Carey, J. E. (2004), 'Femtosecond-laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices', PhD thesis, Harvard University.

[**Carman2006**] Carman, M. L.; Estes, T. G.; Feinberg, A. W.; Schumacher, J. F.; Wilkerson, W.; Wilson, L. H.; Callow, M. E.; Callow, J. A. & Brennan, A. B. (2006), 'Engineered antifouling microtopographies - correlating wettability with cell attachment', *Biofouling* **22**(1), 11-21.

[**Cassie1944**] Cassie, A. & Baxter, S. (1944), 'Wettability of porous surfaces', *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546-551.

[**Characklis2009**] Characklis, W. & James D. Bryers, I. b. (2009), 'Bioengineering report: Fouling biofilm development: A process analysis', *Biotechnology and Bioengineering* **102**(2), 309-347.

[**Chehroudi1992**] Chehroudi, B.; Gould, T. R. L. & Brunette, D. M. (1992), 'The role of connective tissue in inhibiting epithelial down growth on titanium-coated percutaneous implants', *Journal of Biomedical Materials Research* **26**(4), 493-515.

[**Chehroudi1990**] Chehroudi, B.; Gould, T. R. L. & Brunette, D. M. (1990), 'Titanium-coated micromachined grooves of different dimensions affect epithelial and connective-tissue cells differently in vivo', *Journal of Biomedical Materials Research* **24**(9), 1203-1219.

[**Chen1997**] Chen, C. S.; Mrksich, M.; Huang, S.; Whitesides, G. M. & Ingber, D. E. (1997), 'Geometric Control of Cell Life and Death', *Science* **276**(5317), 1425-1428.



[**Crouch2004**] Crouch, C. H.; Carey, J. E.; Warrender, J. M.; Aziz, M. J.; Mazur, E. & Genin, F. Y. (2004), 'Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon', *Applied Physics Letters* **84**(11), 1850-1852.

[**Edwards2001**] Edwards, K. J. & Rutenberg, A. D. (2001), 'Microbial response to surface microtopography: the role of metabolism in localized mineral dissolution', *Chemical Geology* **180**(1-4), 19-32.

[**Emmony1973**] Emmony, D. C.; Howson, R. P. & Willis, L. J. (1973), 'Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm ', *Applied Physics Letters* **23**(11), 598-600.

[**Extrand2006**] Extrand (2006), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Taylor & Francis, chapter Super Repellency, pp. 5846-5859.

[**Extrand2002**] Extrand, C. W. (2002), 'Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces', *Langmuir* **18**(21), 7991-7999.

[**Extrand1995**] Extrand, C. W. & Kumagai, Y. (1995), 'Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force', *Journal of Colloid and Interface Science* **170**(2), 515-521.

[**Frenkel2001**] Frenkel, D. & Smit, B. (2001), *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, San Diego: Acad. Press.

[**Gennes2003**] de Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F. & Quere, D. (2003), *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer.

[**Genzer2006**] Genzer, J. & Efimenko, K. (2006), 'Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review', *Biofouling* **22**(5), 339-360.

[**Glover2003**] Glover, T. E. (2003), 'Hydrodynamics of particle formation following femtosecond laser ablation', *J. Opt. Soc. Am. B* **20**(1), 125-131.

[**Gristina1987**] Gristina, A. (1987), 'Biomaterial-centered infection: microbial adhesion versus tissue integration', *Science* **237**(4822), 1588-1595.

[**Guosheng1982**] Guosheng, Z.; Fauchet, P. & Sigman, A. E. (1982), 'Growth of Spontaneous Periodic Surface Structures on Solids During Laser Illumination', *Phys. Rev. B* **26**, 5366-5381.

[**Her2000**] Her, T. H.; Finlay, R. J.; Wu, C. & Mazur, E. (2000), 'Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon', *Applied Physics A Materials Science Processing* **70**(4), 383-385.

[**Her1998**] Her, T.-H.; Finlay, R. J.; Wu, C.; Deliwala, S. & Mazur, E. (1998), 'Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses', *Applied Physics Letters* **73**(12), 1673-1675.

[**Hertel2001**] Hertel, I. V.; Stoian, R.; Ashkenasi, D.; Rosenfeld, A. & Campbell, E. E. B. (2001), 'On the physics of material processing with femtosecond lasers', *RIKEN Review Focused on Laser Precision Microfabrication LPM2000* **32**(32), 23-30.



[**Hohlfeld2000**] Hohlfeld, J.; Wellershoff, S.-S.; Güdde, J.; Conrad, U.; Jähnke, V. & Matthias, E. (2000), 'Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals', *Chemical Physics* **251**(1-3), 237-258.

[**Hwang2009**] Hwang, T. Y.; Vorobyev, A. Y. & Guo, C. (2009), 'Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced nanostructure formation on metals', *Applied Physics Letters* **95**(12), 123111.

[**Ingber1994**] Ingber, D. (1994), Cellular Tensegrity and Mechanochemical Transduction, in VanC. Mow; Roger Tran-Son-Tay; Farshid Guilak & RobertM. Hochmuth, ed., 'Cell Mechanics and Cellular Engineering', Springer New York, , pp. 329-342.

[**Inogamov2008**] Inogamov, N.; Zhakhovskii, V.; Ashitkov, S.; Petrov, Y.; Agranat, M.; Anisimov, S.; Nishihara, K. & Fortov, V. (2008), 'Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse', *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **107**(1), 1-19.

[**Ivanov2003**] Ivanov, D. S. & Zhigilei, L. V. (2003), 'Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films', *Phys. Rev. B* **68**, 064114.

[**Jiang2003**] Jiang, L. & Tsai, H. (2003), Femtosecond laser ablation: challenges and opportunities, in 'Proceedings of NSF Workshop on Research Needs in Thermal Aspects of Material Removal'.

[**Kam2013**] Kam; Bhattacharya & Mazumder (2013), 'Bioinspired Wetting Surface via Laser Microfabrication', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 130801092420009.

[**Kietzig2011**] Kietzig, A.-M.; Mirvakili, M. N.; Kamal, S.; Englezos, P. & Hatzikiriakos, S. G. (2011), 'Nanopatterned Metallic Surfaces: Their Wettability and Impact on Ice Friction', *Journal of Adhesion Science and Technology* **25**(12), 1293-1303.

[**Korte2003**] Korte, F.; Serbin, J.; Koch, J.; Egbert, A.; Fallnich, C.; Ostendorf, A. & Chichkov, B. N. (2003), 'Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses', *Applied Physics A* **77**(2), 229-235.

[**Lafuma2003**] Lafuma, A. & QUÉRÉ, D. (2003), 'Superhydrophobic states', *nature materials* **2**, 457-460.

[**Lawrence2001**] Lawrence, J. & Li, L. Dowson, D., ed. (2001), *Laser Modification of the Wettability Characteristics of Engineering Materials*, Professional Engineering Publishing.

[**Lewis2010**] Lewis, L. & Perez, D. (2010), Theory and Simulation of Laser Ablation – from Basic Mechanisms to Applications, in Koji Sugioka; Michel Meunier & Alberto Piquero, ed., 'Laser Precision Microfabrication', Springer Berlin Heidelberg, , pp. 35-61.

[**Li2008**] Li, W.; Fang, G.; Li, Y. & Qiao, G. (2008), 'Anisotropic Wetting Behavior Arising from Superhydrophobic Surfaces: Parallel Grooved Structure', *The Journal of Physical Chemistry B* **112**(24), 7234-7243.



- [**Linde2000**] von der Linde, D. & Sokolowski-Tinten, K. (2000), 'The physical mechanisms of short-pulse laser ablation', *Applied Surface Science* **154-155**, 1-10.
- [**Linde1997**] von der Linde, D.; Sokolowski-Tinten, K. & Bialkowski, J. (1997), 'Laser-solid interaction in the femtosecond time regime', *Applied Surface Science* **109/110**, 1-10.
- [**Lorazo2003**] Lorazo, P.; Lewis, L. J. & Meunier, M. (2003), 'Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation', *Phys. Rev. Lett.* **91**, 225502.
- [**Mannion2004**] Mannion, P.; Magee, J.; Coyne, E.; O'Connor, G. & Glynn, T. (2004), 'The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air ', *Applied Surface Science* **233**(1-4), 275-287.
- [**Marmur2006**] Marmur, A. (2006), 'Soft contact: measurement and interpretation of contact angles', *Soft Matter* **2**, 12-17.
- [**Meyle1993**] Meyle, J.; Gültig, K.; Wolburg, H. & von Recum, A. F. (1993), 'Fibroblast anchorage to microtextured surfaces', *Journal of Biomedical Materials Research* **27**(12), 1553-1557.
- [**Miyamoto1995**] Miyamoto, S.; Teramoto, H.; Coso, O. A.; Gutkind, J. S.; Burbelo, P. D.; Akiyama, S. K. & Yamada, K. M. (1995), 'Integrin function: molecular hierarchies of cytoskeletal and signaling molecules.', *The Journal of Cell Biology* **131**(3), 791-805.
- [**Monroe2007**] Monroe, D. (2007), 'Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms', *PLoS Biol* **5**(11), 2458 - 2461.
- [**Morita2005**] Morita, M.; Koga, T.; Otsuka, H. & Takahara, A. (2005), 'Macroscopic-Wetting Anisotropy on the Line-Patterned Surface of Fluoroalkylsilane Monolayers', *Langmuir* **21**(3), 911-918.
- [**Nayak2010**] Nayak, B. K. & Gupta, M. C. (2010), 'Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation ', *Optics and Lasers in Engineering* **48**(10), 940-949.
- [**Nayak2007**] Nayak, B. K.; Gupta, M. C. & Kolasinski, K. W. (2007), 'Ultrafast-laser-assisted chemical restructuring of silicon and germanium surfaces ', *Applied Surface Science* **253**(15), 6580-6583.
- [**Nolte1997**] Nolte, S.; Momma, C.; Jacobs, H.; Tünnermann, A.; Chichkov, B. N.; Wellegehausen, B. & Welling, H. (1997), 'Ablation of metals by ultrashort laser pulses', *Journal of the Optical Society of America B* **14**(10), 2716.
- [**Oliveira2009**] Oliveira, V.; Ausset, S. & Vilar, R. (2009), 'Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation ', *Applied Surface Science* **255**(17), 7556-7560.



- [Overmeyer2013] Overmeyer, L.; Schütz, V.; Horn, A. & Stute, U. (2013), 'Laser induced quasi-periodical microstructures with external field modulation for efficiency gain in photovoltaics', *Annals - Manufacturing Technology*
- [Pereira2004] Pereira, A.; Cros, A.; Delaporte, P.; Georgiou, S.; Manousaki, A.; Marine, W. & Sentis, M. (2004), 'Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere', *Applied Physics A* **79**(4-6), 1433-1437.
- [Perez2003] Perez, D. & Lewis, L. J. (2003), 'Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses', *Phys. Rev. B* **67**, 184102.
- [Ploux2010] Ploux, L.; Ponche, A. & Anselme, K. (2010), 'Bacteria/Material Interfaces: Role of the Material and Cell Wall Properties', *Journal of Adhesion Science and Technology* **24**(13-14), 2165-2201.
- [Pronko1995] Pronko, P.; Dutta, S.; Squier, J.; Rudd, J.; Du, D. & Mourou, G. (1995), 'Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm', *Optics Communications* **114**(1-2), 106-110.
- [Randles1947] Randles, J. E. B. (1947), 'Kinetics of rapid electrode reactions', *Kinetics of rapid electrode reactions* J. E. B. Randles *Journal Article Discuss. Faraday Soc.* **1**, 11-19.
- [Reinhardt2007] Reinhardt, C.; Passinger, S.; Zorba, V.; Chichkov, B. & Fotakis, C. (2007), 'Replica molding of picosecond laser fabricated Si microstructures', *Applied Physics A* **87**(4), 673-677.
- [Rethfeld2000] Rethfeld, B. (2000), 'Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich', PhD thesis, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- [Rethfeld2004] Rethfeld, B.; Sokolowski-Tinten, K.; von der Linde, D. & Anisimov, S. (2004), 'Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation', *Applied Physics A* **79**, 767-769.
- [Richard2000] Richard, D. & Quere, D. (2000), 'Bouncing water drops', *EPL (Europhysics Letters)* **50**(6), 769.
- [Sato2004] Sato, M. & Webster, T. (2004), 'Nanobiotechnology: implications for the future of nanotechnology in orthopedic applications', *Expert. Rev. Medical Devices.* **1**, 105-114.
- [Schaefer2002] Schaefer, C.; Urbassek, H. M. & Zhigilei, L. V. (2002), 'Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation', *Phys. Rev. B* **66**, 115404.
- [Schlie2010] Schlie, S. (2010) 'Selective cell control for biomedical applications: Impact of laser-fabricated 3D scaffolds and surface topographies', Suedwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, ISBN-10: 3838118146.
- [Schütz2012] Schütz, V.; Horn, A.; Nagel, H. & Stute, U. (2012), Black Silicon Solar Cell Processing with High Repetitive Laser Systems, in 'EU PVSEC Proceedings', pp. 1864-1866.



- [**Siegal1995**] Siegal, Y.; Glezer, E. N.; Huang, L. & Mazur, E. (1995), 'Laser-Induced Phase Transitions in Semiconductors', *Annual Review of Materials Science* **25**(1), 223-247.
- [**Sokolowski-Tinten1998**] Sokolowski-Tinten, K.; Bialkowski, J.; Cavalleri, A.; von der Linde, D.; Oparin, A.; ter Vehn, M. & Anisimov, S. (1998), 'Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation.', *Physical Review Letters* **81**(1), 224-227.
- [**Srivastava2003**] Srivastava, S. & Srivastava, P. S. Srivastava, S. & Srivastava, P. S., ed. (2003), *Understanding Bacteria*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [**Summ1999**] Summ (1999), 'Wetting hysteresis', *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* **7**, 98-102.
- [**Swain1998**] Swain, P. S. & Lipowsky, R. (1998), 'Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws', *Langmuir* **14**(23), 6772-6780.
- [**Tull2006**] Tull, B. R.; Carey, J. E.; Mazur, E.; McDonald, J. P. & Yalisove, S. M. (2006), 'Silicon Surface Morphologies after Femtosecond Laser Irradiation', *MRS Bulletin* **31**, 626-633.
- [**Vorobyev2013**], A. Y. & Guo, C. (2013), 'Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications', *Laser & Photonics Reviews* **7**(3), 385-407.
- [**Vorobyev2007a**] Vorobyev, A. Y. & Guo, C. (2007), 'Femtosecond laser structuring of titanium implants', *Applied Surface Science* **253**, 7272-7280.
- [**Vorobyev2007**] Vorobyev, A. Y.; Makin, V. S. & Guo, C. (2007), 'Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals', *Journal of Applied Physics* **101**(3), 034903.
- [**Vorobyev2006**] Vorobyev, A. Y. & Guo, C. (2006), 'Femtosecond laser nanostructuring of metals', *Opt. Express* **14**(6), 2164--2169.
- [**Vorobyev2005**] Vorobyev, A. Y. & Guo, C. (2005), 'Enhanced absorptance of gold following multipulse femtosecond laser ablation', *PHYSICAL REVIEW B* **72**, 195422.
- [**Walboomers2001**] Walboomers, X. F. & Jansen, J. A. (2001), 'Cell and tissue behavior on micro-grooved surfaces', *Odontology* **89**(1), 0002-0011.
- [**Weiss1971**] Weiss, P. (1971), 'Clean surfaces: Their preparation and characterization for interfacial studies, George Goldfinger, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1970., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **9**(9), 701-701.
- [**Wenzel1936**] Wenzel, R. N. (1936), 'Resistance of solid surfaces to wetting by water', *Industrial and engineering chemistry* **28**(8), 988-994.
- [**Whitehead2005**] Whitehead, K. A.; Colligon, J. & Verran, J. (2005), 'Retention of microbial cells in substratum surface features of micrometer and sub-micrometer dimensions ', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **41**(2-3), 129-138.



[Wolansky1999] Wolansky, G. & Marmur, A. (1999), 'Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **156**(1-3), 381-388.

[Wong2011] Wong; Kang; Tang; Smythe; Hatton & Aizenberg, G. (2011), 'Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity', *Nature* **477**, 443-447.

[Yang2009] Yang, J.; Rose, F. R. A. J.; Gadegaard, N. & Alexander, M. R. (2009), 'Effect of Sessile Drop Volume on the Wetting Anisotropy Observed on Grooved Surfaces', *Langmuir* **25**(5), 2567-2571.

[Zavestovskaya2008] Zavestovskaya, I. N.; Kanavin, A. P. & Men'kova, N. A. (2008), 'Crystallization of metals under conditions of superfast cooling when materials are processed with ultrashort laser pulses', *J. Opt. Technol.* **75**(6), 353-358.

[Zayats2003] Zayats, A. V. & Smolyaninov, I. I. (2003), 'Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons', *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **5**(4), 16-50.

[Zhakhovskii2008] Zhakhovskii, V.; Inogamov, N. & Nishihara, K. (2008), 'New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse', *JETP Letters* **87**(8), 423-427.

[Zhang2007] Zhang, H.; Lamb, R. N. & Cookson, D. J. (2007), 'Nanowetting of rough superhydrophobic surfaces', *Applied Physics Letters* **91**(25), 254106.

[Zhigilei2010] Zhigilei; Lin; Ivanov; Leveugle; Duff; Thomas; Sevilla & GuyMiotello, A. & Ossi, P. M., ed., (2010), *Laser-Surface Interactions for New Materials Production: Tailoring Structure and Properties*, Springer Verlag: New York, chapter Atomic/molecular-level simulations of laser-materials interactions, 43-79.

[Zhigilei2009] Zhigilei, L. V.; Lin, Z. & Ivanov, D. S. (2009), 'Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion', *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(27), 11892-11906.

[Zhigilei2004] Zhigilei, L. V.; Ivanov, D. S.; Leveugle, E.; Sadigh, B. & Bringa, E. M. (2004), 'Computer modeling of laser melting and spallation of metal targets', 505-519.

[Zhigilei2000] Zhigilei, L. V. & Garrison, B. J. (2000), 'Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes', *Journal of Applied Physics* **88**(3), 1281-1298.

[Zorba2008] Zorba, V.; Stratakis, E.; Barberoglou, M.; Spanakis, E.; Tzanetakis, P. & Fotakis, C. (2008), 'Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring', *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **93**, 819-825.

[Zorba2006] Zorba, V.; Persano, L.; Pisignano, D.; Athanassiou, A.; Stratakis, E.; Cingolani, R.; Tzanetakis, P. & Fotakis, C. (2006), 'Making silicon hydrophobic: wettability control by two-length scale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation', *Nanotechnology* **17**(13), 3234-3238.



6.2 Liste eigener Publikationen

[EV-1] Fadeeva, E.; Koch, J.; Chichkov, B.; Kuznetsov, A.; Kameneva, O.; Biturin, N.; Sanchez, C. & Kanaev, A. (2006), 'Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids', *Applied Physics A* **84**(1-2), 27-30.

[EV-2] Koch, J.; Fadeeva, E.; Engelbrecht, M.; Ruffert, C.; Gatzert, H.; Ostendorf, A. & Chichkov, B. (2006), 'Maskless nonlinear lithography with femtosecond laser pulses', *Applied Physics A* **82**(1), 23-26.

[EV-3] Reich, U.; Mueller, P. P.; Fadeeva, E.; Chichkov, B. N.; Stoeber, T.; Fabian, T.; Lenarz, T. & Reuter, G. (2008), 'Differential fine-tuning of cochlear implant material-cell interactions by femtosecond laser microstructuring', *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **87B**(1), 146-153.

[EV-4] Biedron, S.; Ilgner, J. F. R.; Fadeeva, E.; Chichkov, B.; Prescher, A.; Bovi, M. & Westhofen, M. (2009), 'Femtosecond laser microstructuring of titanium surfaces for middle ear ossicular replacement prosthesis: results of preliminary studies', *Proc. SPIE* **7373**, 73731A-73731A-6.

[EV-5] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Chichkov, B.N.; Vorobyev, A.V. & Chunlei Guo. Mittal, K. L., ed., (2009), *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 6*, VSP, chapter Femtosecond Laser-Induced Surface Structures On Platinum And Their Effects On Surface Wettability And Fibroblast Cell Proliferation, 163-172.

[EV-6] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Ngezahayo, A. & Chichkov, B. N. (2009), 'The hydrophobic properties of femtosecond laser fabricated spike structures and their effects on cell proliferation', *physica status solidi (a)* **206**(6), 1348-1351.

[EV-7] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J. & Chichkov, B. N. (2010), 'Selective Cell Control by Surface Structuring for Orthopedic Applications', *Journal of Adhesion Science and Technology* **24**(13-14), 2257-2270.

[EV-8] Ilgner, J.; Biedron, S.; Klee, D.; Fadeeva, E.; Chichkov, B. & Westhofen, M. (2010), Femtosecond Laser Microstructuring and Bioactivation of Titanium Surfaces for Middle Ear Ossicular Replacement Prosthesis, in 'World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, September 7 - 12, 2009, Munich, Germany', Springer Berlin Heidelberg, 132-135.

[EV-9] Koroleva, A.; Schlie, S.; Fadeeva, E.; Gittard, S. D.; Miller, P.; Ovsianikov, A.; Koch, J.; Narayan, R. J. & Chichkov, B. N. (2010), 'Microreplication of laser-fabricated surface and three-dimensional structures', *Journal of Optics* **12**(12), 124009.

[EV-10] Schlie, S.; Fadeeva, E.; Koch, J.; Ngezahayo, A. & Chichkov, B. N. (2010), 'Femtosecond Laser Fabricated Spike Structures for Selective Control of Cellular Behavior', *Journal of Biomaterials Applications* **25**(3), 217-233.



- [EV-11] Fadeeva, E.; Truong, V. K.; Stiesch, M.; Chichkov, B. N.; Crawford, R. J.; Wang, J. & Ivanova, E. P. (2011), 'Bacterial Retention on Superhydrophobic Titanium Surfaces Fabricated by Femtosecond Laser Ablation', *Langmuir* **27**(6), 3012-3019.
- [EV-12] Fadeeva & Paasche (2012), 'Bessere Implantate durch Oberflächenstrukturierung', *Schnecke* **76**, 30-31.
- [EV-13] Fadeeva, E.; Koch, J. & Chichkov, B. (2012), 'improving Hearing with Laser Technology', *Optik and Photonik* **4**, 28-29.
- [EV-14] Fadeeva, E.; Koch, J.; G., P.; Lenarz, t. & Chichkov, B. (2012), 'Oberflächenstrukturierung von Cochlea-elektroden mit fs-Laser', *Laser + Photonik* **5**, 46-48.
- [EV-15] Fadeeva, E.; Schlie, S.; Koch, J.; Chichkov, B.; Winkel, A.; Kohorst, P.; Ostermann, K.; Grade, S. & Stiesch, M. (2012), 'Ultrahort pulse laser microstructuring of biomedical implants' 1st. International Conference of Design and Processes for Medical Devices', 167-170.
- [EV-16] Jiang, T.; Koch, J.; Unger, C.; Fadeeva, E.; Koroleva, A.; Zhao, Q. & Chichkov, B. (2012), 'Ultrashort picosecond laser processing of micro-molds for fabricating plastic parts with superhydrophobic surfaces', *Applied Physics A* **108**(4), 863-869.
- [EV-17] Reich, U.; Fadeeva, E.; Warnecke, A.; Paasche, G.; Müller, P.; Chichkov, B.; Stöver, T.; Lenarz, T. & Reuter, G. (2012), 'Directing neuronal cell growth on implant material surfaces by microstructuring', *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **100B**(4), 940-947.
- [EV-18] Schlie, S.; Fadeeva, E.; Koroleva, A. & Chichkov, B. (2012), 'Laser-engineered topography: correlation between structure dimensions and cell control.', *J Mater Sci Mater Med* **23**(11), 2813-2819.
- [EV-19] Truong, V.; Webb, H.; Fadeeva, E.; Chichkov, B.; Wu, A.; Lamb, R.; Wang, J.; Crawford, R. & Ivanova, E. (2012), 'Air-directed attachment of coccoid bacteria to the surface of superhydrophobic lotus-like titanium', *Biofouling* **28**(6), 539-550.
- [EV-20] Aliuos, P.; Fadeeva, E.; Badar, M.; Winkel, A.; Mueller, P. P.; Warnecke, A.; Chichkov, B.; Lenarz, T.; Reich, U. & Reuter, G. (2013), 'Evaluation of single-cell force spectroscopy and fluorescence microscopy to determine cell interactions with femtosecond-laser microstructured titanium surfaces', *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **101A**(4), 981-990.
- [EV-21] Schlie-Wolter, S.; Deiwick, A.; Fadeeva, E.; Paasche, G.; Lenarz, T. & Chichkov, B. N. (2013), 'Topography and Coating of Platinum Improve the Electrochemical Properties and Neuronal Guidance', *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**(3), 1070-1077.
- [EV-22] Fadeeva, E.; Deiwick, A.; Chichkov, B. & Schlie-Wolter, S. (2014), 'Impact of laser-structured biomaterial interfaces on guided cell responses', *Interface Focus* **4**, 20130048.

6.3 Femtosekundenlasersystem

Die meisten Strukturen, die im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurden, sind unter Verwendung des kommerziellen Femtosekundenlasersystems „Femtopower Compact Pro“ (Femtolasers Produktions GmbH, Österreich) generiert worden. Das Layout des Lasersystems ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Nachfolgend wird das Femtosekundenlasersystem beschrieben.

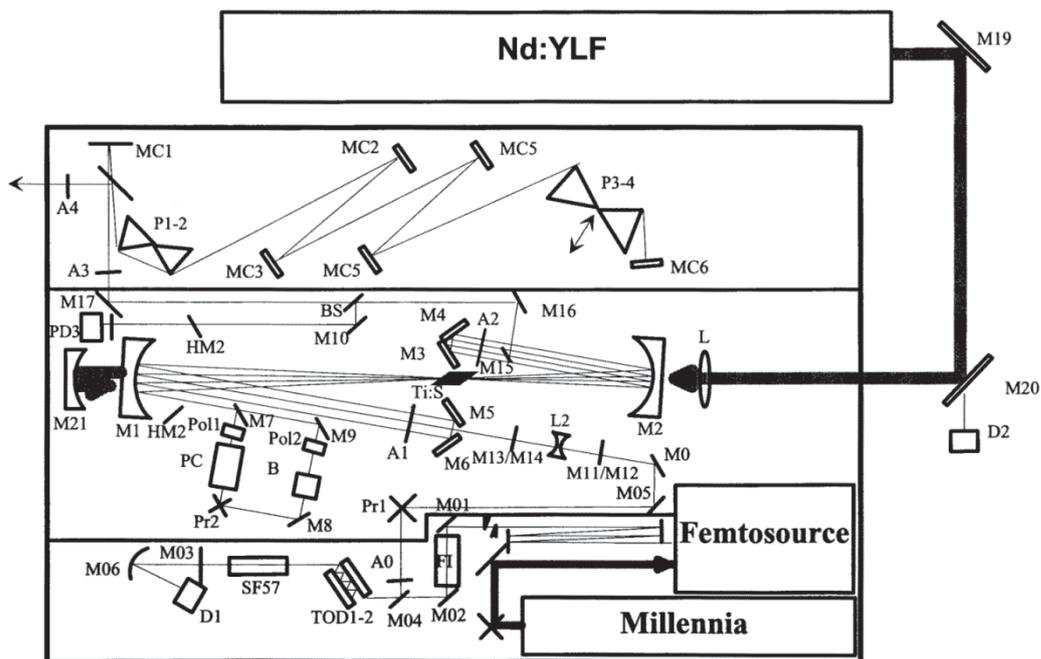


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Femtosekundenlasersystems „Femtopower Compact Pro“ [Femtolasers Produktions GmbH: User’s manual for femtosecond multi-pass amplifier Femtopower Compact Pro]

Das Femtopower-Lasersystem funktioniert nach dem CPA-Verfahren (Chirped Pulse Amplification, CPA). Im Oszillator „Femtosource“ (Femtolasers Produktions GmbH, Österreich) werden kurze (< 12 fs) Laserpulse niedriger Energie (4 nJ) und hoher Repetitionsraten (75 MHz) generiert. Zur Erzeugung der Femtosekundenpulse wird die Kerr-Linsen-Modenkopplung verwendet. [Stingl1995] Der Oszillator wird mit dem Festkörperlaser „Millenia V“ (Spectra Physics, USA) gepumpt. „Millenia V“ ist ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Ausgangsleistung von 4 W.



Der zur Erzeugung der Femtosekundenpulsen eingesetzte Kerr-Effekt limitiert die direkte Nachverstärkung dieser Pulse, weil es bei den zu großen, durch den Kerr-Effekt erzeugten Phasenverzögerungen zur Verzerrung der Phasenfront, zur Selbstfokussierung und zur Strahlfilamentierung kommt. Dadurch können die optischen Komponenten im Verstärker zerstört werden. Daher wird bei der Verstärkung das CPA-Verfahren benutzt. Dabei erfolgt zuerst die Streckung der vom Oszillator generierten Femtosekundenlaserpulse. Die Pulsstreckung geschieht durch Passieren eines dispersiven Mediums (zwei Durchläufe durch einen 5 cm langen Flintglas-Stab SF57 der Fa. Schott). Dies führt in erster Ordnung zur zeitlichen Verschiebung des gesamten Laserpulses (Group Delay, GD), was für die Pulsstreckung keine Rolle spielt. In zweiter Ordnung wird der Puls linear (Group Delay Dispersion, GDD) und in dritter Ordnung quadratisch (Third Order Dispersion, TOD) gestreckt. TOD wird durch die mehrfache Reflexion an einem Paar dielektrischer Spiegel („chirped mirrors“) vorkompensiert. Folglich hat der Laserpuls einen „up chirp“ bzw. einen positiven „chirp“, d. h. rote Frequenzanteile sind an den Pulsanfang und blaue an das Pulsende verschoben. Die Pulsdauer ist auf Hunderte ps gestreckt und die Pulsintensität ist um mehrere Größenordnungen reduziert.

Jetzt wird der Laserpuls nachverstärkt. Im Femtopower-Lasersystem wird hierfür ein Multipassverstärker eingesetzt. Das Funktionsprinzip des Verstärkersystem ist in [Lenzner1995, Sartania1997] beschrieben. Als aktives Medium wird ein Ti:Saphir-Kristall eingesetzt, der von gütegeschalteter, frequenzverdoppelter Festkörperlaserstrahlung (527 nm, 10W) bei einer Repetitionsrate von 1 kHz gepumpt wird. Der Verstärkeraufbau besteht aus einem Ti:Saphir-Kristall, Optiken und einem elektrooptischen Schalter, der aus einer Pockelszelle und zwei gekreuzten Polarisatoren besteht. Die Laserstrahlung passiert nach den vier Durchläufen durch den Ti:Saphir-Kristall die Pockelszelle. Dabei wird aus der Repetitionsrate des Oszillators (75 kHz) durch geregeltes Schalten des elektrooptischen Schalters für die Dauer eines Pulses die Repetitionsrate des Lasersystems (1 kHz) festgelegt. Nach fünf weiteren Durchläufen durch den Ti:Saphir-Kristall verlässt die Laserstrahlung den Verstärker ohne aktive Steuerung. Dabei ist jeder Laserpuls auf 800 μ J verstärkt.

Anschließend wird Laserpuls in einem Kompressor komprimiert. Durch den Aufbau aus zwei Prismenpaaren wird ein längerer optischer Weg für die roten im Vergleich zu den blauen Frequenzen bzw. eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion realisiert. Die dabei auftretende TOD ist bereits durch die mehrfache Reflexion an einem Paar dielektrischer Spiegel („chirped mirrors“) vor dem Verstärker vorkompensiert. Final haben die Femtosekundenlaserpulse eine Dauer von 30 fs und eine Pulsenergie von 800 μ J.

Tabelle 6.1. Parameter des verwendeten Lasersystems „Femtopower Compact Pro“

Parameter	Oszillator „Femtsource“ (Femtolasers Produktions GmbH, Österreich)	Verstärker
Pulsdauer	< 10 fs	< 30 fs
Zentralwellenlänge	796 nm	796 nm
Spektrale Breite (FWHM)	~ 130 nm	52 nm
Repetitionsrate	75 MHz	1 kHz
Pulsenergie	4 nJ	800 μ J
Strahldurchmesser ($1/e^2$)	< 2 mm	15 mm
Fokussierbarkeit	-	$M^2 < 2$ (TEM ₀₀)
Polarisation	linear, horizontal	linear, horizontal

6.4 Qualitative Beschreibung des Einflusses der Struktur auf die Flüssigkeitsausbreitung

In dieser Arbeit wurde die Benetzung des Drei-Phasen-Systems auf Oberflächen mit isotropen Strukturen behandelt. Auf einer derartig strukturierten Oberfläche hat eine Flüssigkeit bei der Ausbreitung keine bevorzugte Richtung. Die makroskopische Kraft pro Längeneinheit, die auf der Kontaktlinie ausgeübt wird, ist gleichmäßig. Deshalb hat ein Flüssigkeitstropfen im Gleichgewicht eine nahezu sphärische Form. Der Apparent-Kontaktwinkel hat dabei einen annähernd gleichen Wert entlang der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen.

Die Wechselwirkung mit anisotropen Strukturen (z. B. Gräben) kann ein Ungleichgewicht in den Kräften, die auf die Kontaktlinie wirken, verursachen. Infolgedessen können eine Flüssigkeitsausbreitung und ein Flüssigkeitstransport bzw. eine dynamische Benetzung gezielt beeinflusst werden.

Den Einfluss der Ausrichtung einer Struktur auf die Ausbreitung der Flüssigkeit veranschaulicht das folgende Beispiel. In Abbildung 6.2 ist die Wechselwirkung von der sich ausbreitenden Flüssigkeit (Ausbreitungsrichtung +X) mit der Struktur, die ein dreieckiges Profil aufweist, skizziert.

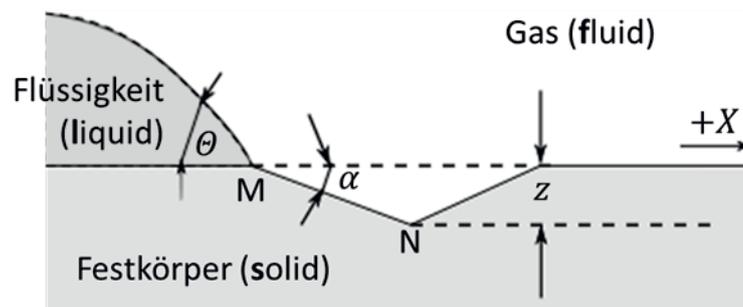


Abbildung 6.2: Anhalten der Kontaktlinie des sich ausbreitenden Flüssigkeitstropfens an der Kante der Struktur

Die thermodynamische Bedingung der spontanen Flüssigkeitsausbreitung ist eine stets sinkende freie Oberflächenenergie des Drei-Phasen-Systems G : $\frac{dG}{dx} < 0$. Dies entspricht der kontinuierlichen Senkung des Kontaktwinkels: $\frac{d\theta}{dx} < 0$. Dabei ist $\theta = f(x)$ ein dynamischer Kontaktwinkel, der sich bei Ausbreitung der Flüssigkeit ändert. Für eine glatte Festkörperoberfläche ist diese Bedingung stets erfüllt. Bei einer strukturierten Oberfläche ist das Ausbreiten der Flüssigkeit komplizierter:

- (1) Bei der vorhandenen Struktur ist die Festkörperoberfläche vergrößert. Deshalb wechselwirkt die Kontaktlinie bei Verschiebung des Tropfens mit einer vergrößerten Oberfläche (durchgezogene Linie, Abbildung 6.2) im Vergleich zu einer glatten Oberfläche (gestrichelte Linie, Abbildung 6.2).
- (2) Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wirkt gegenüber der neuen Ausbreitungsrichtung MN unter dem Winkel $(\theta_Y - \alpha)$. Die Bedingung für die Flüssigkeitsausbreitung ist durch eine Voraussetzung für den Apparent-Kontaktwinkel bestimmt: $\theta_A > (\theta_Y + \alpha)$. Für alle $\theta_A < (\theta_Y + \alpha)$ ist die Kante M eine Barriere, die durch eine Kontaktlinie nur bei einer Energiezufuhr von außen (z. B. Vibration) überwunden werden kann. Dementsprechend wird der Fortschritt-Kontaktwinkel auf der Struktur, die in Abbildung 6.2 dargestellt ist, durch die Gleichung $\theta_{A,max} = \theta_Y + \alpha$ und der Rückzug-Kontaktwinkel durch die Gleichung $\theta_{A,min} = \theta_Y - \alpha$ bestimmt. Dies erklärt qualitativ den Einfluss der Struktur auf die Flüssigkeitsausbreitung. [Summ1999] Ist die Struktur anisotrop (z. B. Grabenstruktur, Gradient in der Struktur, geneigte Struktur), so bedingt diese Strukturausrichtung die Flüssigkeitsausbreitung.

Im Falle einer **bi-direktionalen Benetzung** hat die Flüssigkeit bei der Ausbreitung zwei bevorzugte Richtungen. Dies kann durch die Oberflächenstrukturierung

z. B. mit Gräben (Abbildung 6.3) realisiert werden. Auf Gräbenstrukturen breitet sich Flüssigkeit leichter entlang der Gräben als quer zu den Gräben verlaufend aus. Das hat eine gestreckte Form des Flüssigkeitstropfens zur Folge. Der Grad der Anisotropie in der Benetzbarkeit wird dabei als Differenz zwischen dem Apparent-Kontaktwinkel $\theta_{A,y}$, gemessen parallel zur Grabenausrichtung und dem Apparent-Kontaktwinkel $\theta_{A,x}$, gemessen senkrecht zur Grabenausrichtung definiert. Die Tröpfchenverzerrung wird als L/W bezeichnet.

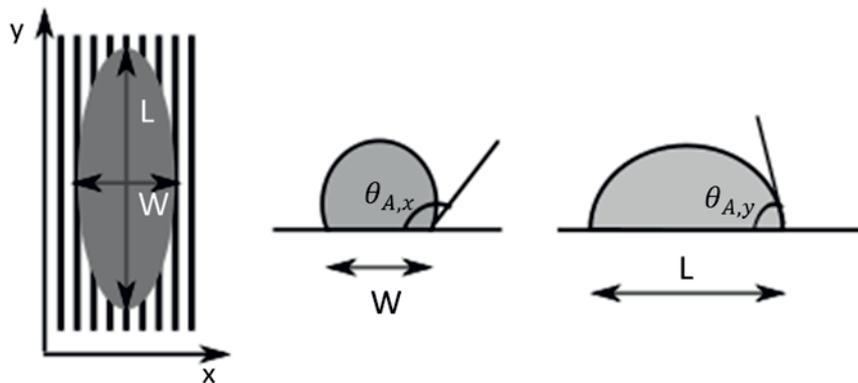


Abbildung 6.3: Das Flüssigkeitströpfchen auf der Grabenstruktur ist gestreckt und wird durch $\theta_{A,x}$ und $\theta_{A,y}$ Werte von dem Apparent-Kontaktwinkel charakterisiert.

Es wurde festgestellt, dass der Grad der Anisotropie und die Tröpfchenverzerrung vom Tropfenvolumen abhängen [Yang2009]. Die größeren Tröpfchen weisen eine ausgeprägte Anisotropie der Benetzbarkeit auf. Außerdem begünstigt die Verwendung einer Testflüssigkeit mit niedrigerer Oberflächenspannung die Tropfenverzerrung. [Morita2005] In Modellierungen, die auf dem Konzept der freien Gibbs-Energie basieren, wurde der Einfluss der geometrischen Parameter der Grabenstruktur (Breite, Aspektverhältnis, Periodizität) mit einem rechtwinkligen Profil auf die Anisotropie der Benetzbarkeit untersucht [Li2008]. Dabei hat sich herausgestellt, dass ein homogenes Benetzungsszenario die Verzerrung des Tröpfchens begünstigt. In diesem Fall haben die geometrischen Parameter der Struktur einen starken Einfluss auf die Werte der Apparent-Kontaktwinkel. Die Realisierung des heterogenen Benetzungsszenarios mit den Lufteinschlüssen in den Vertiefungen der Struktur führt zu einer schwachen anisotropen Benetzung. Dabei haben die Strukturparameter einen geringen Einfluss auf die Anisotropie.





