

Universität Stuttgart

Institut für Mikrointegration

Direktor
Univ.-Prof. Dr.-Ing. André Zimmermann

Studienarbeit

Eigenschaften und Verfahren zur Fertigung von superhydrophoben Oberflächen zur Anwendung in der Medizin und Life Science

eingereicht von: Dominique Felk
Matrikelnr.: 3288159

am: Institut für Mikrointegration
Prof. Dr.-Ing. André Zimmermann

Betreuer: M.Sc. Holger Rühl

Ausgabedatum: 19.04.2021

Abgabedatum: 19.10.2021



Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre mit meiner Unterschrift, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe. Alle Stellen dieser Arbeit, die dem Wortlaut, dem Sinn oder der Argumentation nach anderen Werken entnommen sind (einschließlich das World Wide Web und anderer elektronischer Text- und Datensammlungen), habe ich unter Angabe der Quellen vollständig kenntlich gemacht.

Remshalden, den 19.10.2021

Dominique Felk

Zusammenfassung

Eigenschaften und Verfahren zur Fertigung von superhydrophoben Oberflächen zur Anwendung in der Medizin und Life Science

In dieser Studienarbeit werden die Eigenschaften, sowie die geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen anhand einer ausführlichen Literaturrecherche aufgezeigt. Wassertropfen nehmen auf superhydrophoben Oberflächen eine nahezu sphärische Gestalt an und rollen leicht von einer geneigten Oberflächen ab. Dabei nehmen die Wassertropfen etwaige Verschmutzungen mit. Diese reinigende Wirkung ist charakteristisch für den Lotus-Effekt, welcher physikalisch auf dem Vorhandensein des Cassie-Baxter Zustands beruht. So weisen superhydrophobe Oberflächen einen Kontaktwinkel θ_0 von mindestens 150° auf. Aus dem großen Kontaktwinkel resultiert eine geringe Adhäsion der Oberfläche mit einem Wassertropfen. Dadurch gleitet der Tropfen bereits bei geringen Gleitwinkeln von kleiner als 10° von einer geneigten Ebene ab. Neben einem großen Kontakt- und einem kleinen Gleitwinkel weisen superhydrophobe Oberflächen eine Kontaktwinkelhysterese von kleiner als 5° auf. Außerdem bestehen die Oberflächen aus Materialien mit geringen Oberflächenenergien. Erzielbar ist der Lotus-Effekt durch eine Oberflächenmorphologie, die ein hohes Luftvolumen zwischen der Oberfläche und einem Wassertropfen einschließt. Dies ist möglich durch Strukturen im Größenbereich von einigen hundert Nanometern bis zu einigen zehn Mikrometern. Die Strukturen selbst müssen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen, welches durch hierarchisch aufgebaute Strukturen erzielt werden kann.

Außerdem werden in dieser Arbeit verschiedene Anwendungen aus dem Bereich der Medizin und der Life Science aufgeführt, die durch superhydrophobe Oberflächen ermöglicht werden. Beispielhafte Anwendungen sind superhydrophobe Textilwickel, welche eine Heilung bei Druckgeschwüren begünstigen sollen, oder eine kontrollierte in-vitro Freisetzung von Medikamenten.

Die Literaturrecherche zeigt, dass die Herstellung von superhydrophoben Oberflächen auf Strukturen in Metall, Silizium und Kunststoff beruhen kann. So ist die Erzeugung von Strukturen in Metall und Silizium über konventionelle Fertigungsverfahren wie die Plasmabearbeitung (DRIE, ICP), das Tauchbad und die Laserbearbeitung möglich. Zur Erzeugung der Strukturen in Kunststoff eignet sich das Spritzgießen, das Formgießen und das Heißprägen. Für die stochastische Aufrauung der Kunststoffoberfläche eignet sich die Bearbeitung mit Plasma.

Die am Institut für Mikrointegration der Universität Stuttgart (IFM) und Hahn-Schickard Gesellschaft Stuttgart (HS-S) vorhandenen Geräte ermöglichen grundsätzlich eine Herstellung der für superhydrophobe Oberflächen erforderlichen Größenordnungen. Dazu muss unter anderem untersucht werden, welche Anwendungen realisiert werden sollen und welche Medien in Kontakt mit der Oberfläche stehen werden. Darauf hin muss das Verhalten des Mediums mit verschiedenen Oberflächenmorphologien analysiert werden, um die am besten geeignete Struktur zu finden.

Abstract

Properties and methods for manufacturing superhydrophobic surfaces used in medical and life science applications

In this student research project, the properties, as well as the geometric shape of superhydrophobic surfaces are shown based on an extensive literature review. On superhydrophobic surfaces, water droplets take on an almost spherical shape and roll easily off an inclined surface. In the process, the water droplets take any contaminants with them. This cleaning effect is characteristic of the lotus effect, which is physically based on the presence of the Cassie-Baxter state. Thus, superhydrophobic surfaces have a contact angle θ_0 of at least 150° . The large contact angle results in low adhesion of the surface with a water droplet. As a result, the drop slides off an inclined plane even at small sliding angles of less than 10° . In addition to a large contact angle and a small sliding angle, superhydrophobic surfaces have a contact angle hysteresis of less than 5° . Furthermore, the surfaces consist of materials with low surface energies. The lotus effect can be achieved by a surface morphology that traps a high volume of air between the surface and a drop of water. This is possible through structures in the size range of a few hundred nanometers to a few tens of micrometers. The structures themselves must have a high aspect ratio, which can be achieved by hierarchical structures.

In addition, this work lists several applications in the field of medicine and life science that are enabled by superhydrophobic surfaces. Exemplary applications are superhydrophobic textile windings, which should promote healing in pressure ulcers, or controlled in vitro release of drugs.

The literature review shows that superhydrophobic surfaces can be realized via structures in metal, silicon and plastic. Thus, the generation of structures in metal and silicon is possible via conventional manufacturing processes such as plasma processing (DRIE, ICP), the immersion bath and laser processing. Injection molding, mold casting and hot stamping are suitable for creating the structures in plastics. Plasma processing is suitable for stochastic roughening of polymers surface.

In principle, the equipment available at the Institute for Microintegration of the University of Stuttgart (IFM) and the Hahn-Schickard Gesellschaft Stuttgart (HS-S) enables the production of the dimensions required for superhydrophobic surfaces. For this purpose, it is necessary to investigate, among other things, which applications are to be realized and which media will be in contact with the surface. The behavior of the medium with different surface morphologies must then be analyzed in order to find the most suitable structure.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xiii
Formelverzeichnis	xiv
Abkürzungsverzeichnis	xv
Symbolverzeichnis	xvi
1 Motivation	1
2 Ziel der Arbeit	3
3 Grundlagen	5
3.1 Hydrophobie	5
3.2 Weitere Definitionen	5
3.3 Physikalische Grundlagen der Benetzung	8
4 Superhydrophobe Oberflächen	13
4.1 Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen	13
4.2 Geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen	15
4.2.1 Einschalige Strukturen	18
4.2.2 Hierarchische Strukturen	21
4.3 Anwendungen in der Medizin und Life Science	27
4.3.1 Anwendungen in der Medizin	27
4.3.2 Anwendungen in der Life Science	29
4.4 Eigenschaften für unterschiedliche Medien	31
5 Bisher verwendete Fertigungsverfahren / Stand der Technik	33
5.1 Fertigungsverfahren zur Erzeugung von Strukturen in Metall und Silizium	34
5.1.1 Plasmabearbeitung	34
5.1.2 Tauchbad	43
5.1.3 Laserbearbeitung	48
5.2 Fertigungsverfahren zur Erzeugung von polymeren Strukturen	52
5.2.1 Spritzgießen	53

5.2.2	Formgießen	54
5.2.3	Heißprägen	59
5.2.4	Plasmabearbeitung	61
6	Anwendungspotentiale am IFM / HS-S	63
7	Diskussion	67
8	Zusammenfassung und Ausblick	69
8.1	Zusammenfassung	69
8.2	Ausblick	70
	Literatur	73

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung von Salvinia-Blättern unter Wasser	2
3.1	Übersicht über die Benetzungszustände	6
3.2	Flüssigkeitstropfen auf einer geneigten Oberfläche	7
3.3	Definition des Aspektverhältnisses	8
3.4	Schematische Darstellung des Young-Zustands	9
3.5	Schematische Darstellung des Wenzel- und des Cassie-Baxter-Zustands	10
3.6	Flüssigkeitstropfen vor und nach dem Cassie-Wenzel-Übergang	12
4.1	Kontaktwinkel anhand eines Flüssigkeitstropfens	13
4.2	Aufprall eines Tropfens auf ein Lotusblatt	15
4.3	Schematische Darstellung von hierarchischen Strukturen	16
4.4	REM-Aufnahme eines Lotusblattes	17
4.5	Profilansicht einskaliger Strukturen	18
4.6	Säulenstruktur auf einer superhydrophoben Oberfläche	19
4.7	Struktur mit verschiedenen Seitenwandneigungen	20
4.8	Halbkugelförmige zylindrische und pyramidenförmige Oberflächenstrukturen	20
4.9	REM-Aufnahmen von einem Querschnitt eines partikelförmigen Films	21
4.10	Schematische Darstellung eines Wassertropfens auf einer hierarchischen Struktur vor und nach der mechanischen Abrasion	22
4.11	REM-Aufnahmen einer ebenen, mikro-mikro-nano-strukturierten PP-Oberfläche	23
4.12	Schematische Darstellung von zweiskaligen Oberflächenstrukturen mit geraden und einfallenden Mikrosäulen	23
4.13	Schematische Darstellung verschiedener zweiskaliger Strukturoberflächen	24
4.14	Verschiedene Kombinationen aus Mikro- und Nanostrukturgrößen	25
4.15	REM-Aufnahmen von vier Proben, die um 30° gekippt sind.	26
4.16	Netzstrukturen zur Medikamentenfreisetzung	30
5.1	Bosch-Prozess	35
5.2	Schematische Darstellung der drei vorgeschlagenen Benetzungszustände von Flüssigkeitstropfen bezüglich Mikro-Nano-Strukturen	36
5.3	Schematische Darstellung eines hybriden Benetzungszustands	36
5.4	Mit DRIE hergestellte Säulen	37
5.5	Nanospitzen mit Nanovertiefungen	38

5.6	Schematische Darstellung von, mit dem Reaktives Ionentiefenätzen (engl. deep reactive-ion etching) (DRIE)-Prozess hergestellten, Mikrosäulen und Nanokegeln	38
5.7	Mit DRIE geätzte hügelige Oberfläche	39
5.8	REM-Aufnahmen von Mikro-Nano-Strukturen	40
5.9	REM-Aufnahmen von verschiedenen Mikro-Nano-Strukturen	41
5.10	REM-Aufnahme eines Kupferoxid (CuO)-Films	44
5.11	REM-Aufnahme einer im Tauchbad geätzten Oberfläche	45
5.12	Si-Oberfläche mit zweiskaliger Mikro-Nano-Struktur	45
5.13	REM-Aufnahme von blütenförmigen Mikro-Nano-Strukturen	46
5.14	REM-Aufnahme einer durch Laserablation hergestellten Formoberfläche	49
5.15	REM-Aufnahmen von Nanomustern	50
5.16	REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem Titan	50
5.17	Mikrohügel mit Nanoerhebungen	50
5.18	REM-Aufnahme eines mikrostrukturierten Spritzgusseinsatzes aus Aluminium (Al)	53
5.19	REM-Aufnahme einer spritzgegossenen PP Oberfläche	53
5.20	REM-Aufnahme von abgeformten PDMS Strukturen	55
5.21	Konfokale und REM-Aufnahme eines Stahltemplates	55
5.22	Konfokale und REM-Aufnahme einer PDMS-Replikation	56
5.23	REM-Aufnahmen von prismatischen und pyramidischen Replikationen	57
5.24	REM-Aufnahmen von Mikro-Nano-Strukturen	57
5.25	Oberflächenmorphologien eines Titan-Templates und des heißgeprägten Replikats	59
6.1	Schematische Darstellung minimaler Strukturbreiten	64

Tabellenverzeichnis

3.1	Oberflächenenergien verschiedener Polymer- und Metallwerkstoffe	7
4.1	Kontakt- und Gleitwinkel von Wasser und Glycerin	32
5.1	Übersicht über die mit Plasmabearbeitung hergestellten superhydrophoben Oberflächen	42
5.2	Übersicht über die im Tauchbad hergestellten superhydrophoben Oberflächen	47
5.3	Übersicht über die mit Laser hergestellten superhydrophoben Oberflächen	51
5.4	Übersicht über die mit Spritzgießen hergestellten superhydrophoben Oberflächen . .	54
5.5	Geometrische Parameter der Template-Strukturen	56
5.6	Übersicht über die mit Polymergießen hergestellten superhydrophoben Oberflächen .	58
5.7	Übersicht über die mit Heißprägen hergestellten superhydrophoben Oberflächen . . .	60
5.8	Übersicht über die mit Plasmabearbeitung hergestellten superhydrophoben Oberflächen	61
6.1	Übersicht über die am IFM vorhandenen Laser	64

Formelverzeichnis

3.1	Rauheitsfaktor	8
3.2	Aspektverhältnis	8
3.3	Youngsche-Gleichung	9
3.4	Wenzel-Gleichung	9
3.5	Cassie-Baxter-Gleichung	10
3.6	Flächenanteil der Fest-Flüssig-Grenzfläche	10
3.7	Zustandsermittlung des vorliegenden Benetzungszustands	11
3.8	Cassie-Wenzel-Übergang	11

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Bedeutung
<i>AgNO₃</i>	Silbernitratlösung
Al	Aluminium
<i>Al₂O₃</i>	Aluminiumoxid
Au	Gold
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CuO	Kupferoxid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
<i>C₄F₈</i>	Oktafluorocyclobutan
DRIE	Reaktives Ionentiefenätzen (engl. deep reactive-ion etching)
FDTS	Perfluor-Decyl-Trichlorsilan
<i>FeCl₃</i>	Eisen(III)-chlorid
HF	Flusssäure
HS-S	Hahn-Schickard Gesellschaft Stuttgart
<i>H₂O₂</i>	Wasserstoffperoxid
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
IFM	Institut für Mikrointegration der Universität Stuttgart
KOH	Kaliumhydroxid
Ni	Nickel
NiCr	Nickel-Chrom
NiV	Nickel-Vanadium
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>SF₆</i>	Schwefelhexafluorid
Si	Silizium
<i>SiO₂</i>	Siliziumoxid
Ti	Titan
ZnO	Zinkoxid

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Aspektverhältnis	[]
A_0	Fest-Flüssig-Kontaktfläche	$[nm^2]$
D	Durchmesser	$[\mu m]$
E	Energie	[J]
f_1	Flächenanteil der Fest-Flüssig-Grenzfläche	[]
G	Abstand, engl. gap	$[\mu m]$
H	Höhe, engl. hight	$[\mu m]$
P	Dichte	$[kg m^{-3}]$
r	Rauheitsfaktor	$[\mu m]$
W	Breite, engl. width	$[\mu m]$
γ_{LG}	spezifische Oberflächenarbeit zwischen flüssiger (L) und gasförmiger (G) Phase	$[J m^{-2}]$
γ_{SG}	spezifische Oberflächenarbeit zwischen fester (S) und gasförmiger (G) Phase	$[J m^{-2}]$
γ_{SL}	spezifische Oberflächenarbeit zwischen fester (S) und flüssiger (L) Phase	$[J m^{-2}]$
θ	Kontaktwinkel	$[^\circ]$
θ_C	Kontaktwinkel Cassie-Baxter	$[^\circ]$
θ_W	Kontaktwinkel Wenzel	$[^\circ]$
θ_Y	Kontaktwinkel Young	$[^\circ]$
Φ	Kantenwinkel	$[^\circ]$
ω	Seitenwandneigung	$[^\circ]$

1 Motivation

Superhydrophobe Oberflächen haben die besondere Eigenschaft, Wasser ohne Rückstände abperlen zu lassen und sich dadurch selbst zu reinigen. Sie können sogar das Festsetzen von Mikroorganismen auf ihrer Oberfläche verhindern. Diese Eigenschaft kann in der Medizin für wichtige Anwendungen wie antibakterielle Wirkungen, künstliche Blutgefäße, selbstreinigende Gehäuse und in der Life Science für reduzierte Luftwiderstände bei Lab-on-Chip-Geräten eingesetzt werden (KIM et al., 2007). Neben den medizinischen Anwendungen sind solche Oberflächen auch im Alltag nützlich. So kommen sie zum Beispiel als Korrosionsschutz bei Schiffen, als Antihafbeschichtung gegen Unterwasser-Fouling, beim wasserabweisendem Fassadenanstrich, bei der Reduzierung des Wasserwiderstandes von U-Booten und bei selbstreinigenden Fenstern an Hochhäusern zum Einsatz (WILHELM, 2011; MAGHSOUDI et al., 2020; GOGOLIDES et al., 2015; A.-F. CHEN et al., 2016). Es wird deutlich, dass superhydrophobe Oberflächen durch ihr breites Anwendungsfeld eine Bereicherung für die Menschheit sind und aus den verschiedensten Bereichen nicht mehr wegzudenken sind.

Superhydrophobe Oberflächen wurden nicht von der Menschheit neu erfunden, sondern sind bereits in der Natur vorzufinden. Die Natur hat die biologischen und damit auch die superhydrophoben Oberflächen im Laufe von Milliarden Jahren der Evolutionen optimiert (F. MA et al., 2017). So gibt es zahlreiche natürliche wasser- und schmutzabweisende, sowie reibungsreduzierende Pflanzenoberflächen. Das Lotusblatt ist das wohl bekannteste Beispiel der Selbstreinigung (WILHELM, 2011; B. ZHANG et al., 2012). Auch in der Insektenwelt gibt es superhydrophobe Oberflächen. So sind viele Insektenflügel wasserresistent, um bei Regen und nach morgendlichem Tau das Fliegen zu ermöglichen (WILHELM, 2011; B. ZHANG et al., 2012). Darum ist es hilfreich, natürliche Oberflächen für die Forschung und Entwicklung von superhydrophoben Oberflächen zu untersuchen. Dabei stellt sich heraus, dass die Oberflächen nicht wie erwartet spiegelglatt sind, wodurch Substanzen nicht anhaften können, sondern die Oberflächen Strukturen im Bereich von einigen hundert Nanometern bis zu einigen zehn Mikrometern aufweisen (CIASCA et al., 2016). Es wurde herausgefunden, dass superhydrophobe Oberflächen aus der Natur im Allgemeinen folgende drei Merkmale besitzen (BICO et al., 1999; HERMINGHAUS, 2000):

1. Beschichtung der Oberfläche mit einem hydrophoben Film oder Wachs.
2. Besitzen Strukturen im Mikrometerbereich, wie Säulen, Rillen oder andere Unebenheiten.
3. Besitzen eine Struktur, die von einer zweiten Struktur überlagert wird.

In dieser Arbeit werden diese drei Merkmale behandelt und genauer ausgeführt. Der Schwerpunkt liegt dabei jedoch auf den letzten beiden Merkmalen. Bei dem dritten Merkmal befindet sich in der

ersten Hierarchieebene häufig ein strukturelles Makroelement. Die zweite Hierarchieebene enthält weitere Unterstrukturen im Mikro- und / oder Nanometerbereich. (WILHELM, 2011)

In der folgenden Abbildung 1.1 ist die Struktur eines *Salvinia*-Blattes (Schwimmfarn) abgebildet. Dabei sind die hierarchischen Strukturen gut zu erkennen. Eine Mikrostruktur enthält weitere Unterstrukturen im Nanometerbereich. Ebenfalls zu erkennen sind die Hinterschnitte, welche eine technische Umsetzung, neben den geringen Strukturgrößen, wesentlich erschweren.

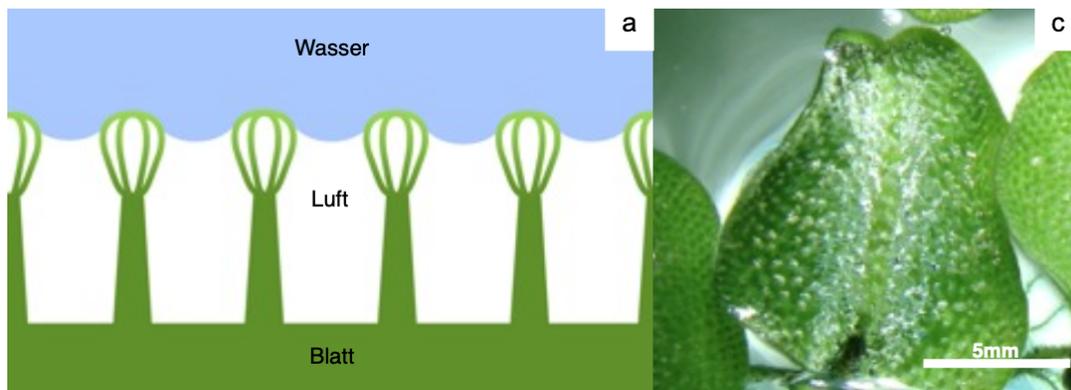


Abbildung 1.1: **Salvinia-Blätter unter Wasser**
(übernommen aus (WILHELM, 2011), Abb. 7a, c)

Um superhydrophobe Oberflächen im großen industriellen Maßstab herstellen zu können, sind einfache Techniken oder Ein-Schritt-Verfahren notwendig, die ohne teure Geräte oder langwierige Herstellungsverfahren auskommen (WEI et al., 2014). Die Großzahl der bisher angewendeten Prozesse benötigt einen Reinraum, ist langwierig oder weist Einschränkungen in Bezug auf Massenproduktionsfähigkeit, Materialelektivität und Kosteneffizienz auf (S.-M. LEE et al., 2007). Es ist somit eine Herausforderung, superhydrophobe Oberflächen einfach, kosteneffizient und im Idealfall auch über große Stückzahlen reproduzierbar zu fertigen (S.-M. LEE et al., 2007).

Es folgt nun in Kapitel 2 das Ziel der Arbeit. In Kapitel 3 werden die zum Verständnis notwendigen Grundlagen beschrieben. In Kapitel 4 werden die Eigenschaften und die geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen behandelt, sowie weitere Anwendungen in der Medizin und der Life Science aufgeführt. Es folgen in Kapitel 5 die Fertigungsverfahren zur Erzeugung von superhydrophoben Oberflächenstrukturen auf Metall, Silizium und Kunststoff. In Kapitel 6 wird untersucht, inwiefern am Institut für Mikrointegration der Universität Stuttgart (IFM) und der HS-S superhydrophobe Oberflächen in der erforderlichen Größenordnung umgesetzt werden könnten. Das Kapitel 7 beinhaltet die Diskussion der Arbeit und Kapitel 8 die Zusammenfassung und den Ausblick.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Studienarbeit ist es, anhand einer umfangreichen Literaturrecherche die Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen und ihre geometrische Struktur aufzuzeigen. Es werden Anwendungen in der Medizin und der Life Science identifiziert. Außerdem soll der Frage nachgegangen werden, wie sich verschiedene Medien auf superhydrophoben Oberflächen verhalten.

Es sollen konventionelle Fertigungsverfahren zur Erzeugung auf Metall, Silizium und Kunststoff recherchiert werden. Die Verfahren, bei denen natürliche Blätter als Templates zur Replikation dienen, werden in dieser Arbeit nicht behandelt. Die ermittelten Verfahren sollen auf Realisierbarkeit am IFM und bei der HS-S geprüft werden.

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der Arbeit erläutert, zu Beginn die Hydrophobie als grundlegendste Definition der Arbeit. Es folgen weitere wichtige Definitionen, sowie die physikalischen Grundlagen der Benetzung.

3.1 Hydrophobie

Das Wort Hydrophobie setzt sich zusammen aus „hydro“ und „phobic“ und bedeutet so viel wie wasserabstoßend bzw. wasservermeidend (GOGOLIDES et al., 2015). Somit versteht man unter Hydrophobie das sehr leichte Abperlen von Flüssigkeitstropfen durch minimalen Reibungswiderstand auf superhydrophoben Oberflächen (GOGOLIDES et al., 2015).

Die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) definiert Hydrophobie als den „Zusammenschluss unpolarer Gruppen oder Moleküle in einer wässrigen Umgebung, aufgrund der Tendenz von Wasser, unpolare Gruppen oder Moleküle auszuschließen“ (MCNAUGHT et al., 1997).

Das Gegenteil der Hydrophobie ist die Hydrophilie. Ein typisches Beispiel aus der Natur für Superhydrophilie sind Flechten. Diese besitzen keine Wurzeln und beziehen das Wasser aus der Umgebungsluft (KOCH et al., 2009).

3.2 Weitere Definitionen

Benetzungszustand

Die Benetzung bezeichnet das „Verhalten einer Flüssigkeit beim Kontakt mit der Oberfläche eines Festkörpers [und] ist abhängig von der spezifischen Oberflächenspannung der aufragenden Flüssigkeit, der Sauberkeit, der Rauheit und des Profils der Fläche“ (WILHELM, 2011).

Weitere Benetzungszustände sind in der Abbildung 3.1 dargestellt. Neben den hydrophilen und hydrophoben Benetzungszuständen gibt es noch oleophile und -phobe Zustände. Erstere beziehen sich auf Wasser und letztere auf Öle. GOGOLIDES et al. (2015) grenzen Öle von Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung (wie zum Beispiel Alkane) voneinander ab, indem sich die Vorsilbe „Oleo-“ auf Oberflächenspannungen größer 30 mN m^{-1} beziehen. Somit bezieht sich die Vorsilbe „Amphi-“ auf Wasser und Öle, während „Omni-“ alle Flüssigkeiten, einschließlich Flüssigkeiten mit geringerer Oberflächenspannung als Öle, beinhaltet. (GOGOLIDES et al., 2015)

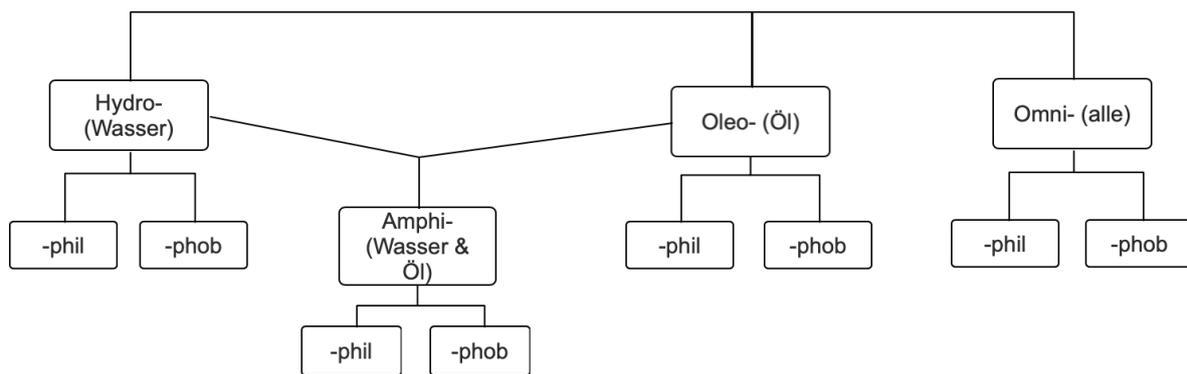


Abbildung 3.1: Übersicht über die Benetzungszustände

Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel θ_0 bezeichnet den „Winkel zwischen der an der Tropfenkontur angelegten Tangente und der Grenzfläche zum benetzten Stoff“ (WILHELM, 2011). Er ist somit ein Maß für die Adhäsion zwischen Wasser und einer festen Oberfläche (NOSONOVSKY et al., 2008a). Je größer der Kontaktwinkel ist, desto geringer ist die Adhäsion (NOSONOVSKY et al., 2008a). Wie aus der Abbildung 3.2 ersichtlich wird, ist auf einer geneigten Oberfläche der Kontaktwinkel des Tropfens hangabwärts größer als hangaufwärts.

Das Lotusblatt hat einen Kontaktwinkel von 162° (NEINHUIS et al., 1997).

Kontaktwinkelhysterese

Die Kontaktwinkelhysterese bezeichnet die Differenz zwischen dem fortschreitendem (wenn Wasser hinzugefügt wird oder die Wasserfront fortschreitet) und dem rückschreitenden Kontaktwinkel (wenn Wasser entfernt wird oder die Wasserfront zurückgeht) und hängt von der Oberflächenrauheit ab (vgl. Abbildung 3.2) (DASH et al., 2011; NOSONOVSKY et al., 2008a). Die Hysterese hängt von der Oberflächenstruktur ab, da sie bei einskaligen Strukturen größer ist als bei zweiskaligen Strukturen (DASH et al., 2011; F. MA et al., 2017). Sie ist zudem ein Maß für den Energieverlust während der Benetzung oder während des Fließens eines Tropfens entlang der Festkörperoberfläche (NOSONOVSKY et al., 2008a).

Die Kontaktwinkelhysterese eines Lotusblattes beträgt weniger als 5° (J. WANG et al., 2009).

Gleitwinkel

Der Gleitwinkel α bezeichnet den kritischen Neigungswinkel, ab dem ein Flüssigkeitstropfen anfängt, eine geneigte Platte hinunterzugleiten (F. MA et al., 2017).

Freie Oberflächenenergie

Eine Flüssigkeit breitet sich auf einer Oberfläche aus, sobald deren Oberflächenspannung überwunden ist. Die dazu notwendige Energie liefert die Oberfläche, auf der sich der Tropfen befindet, und wird als freie Oberflächenenergie bezeichnet. Bei einer hohen freien Oberflächenenergie steht dem Tropfen

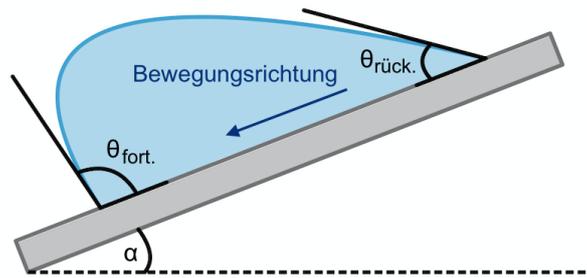


Abbildung 3.2: Flüssigkeitstropfen auf einer geneigten Oberfläche
(WILHELM, 2011)

viel Energie zur Verfügung und es kommt zu einer Überwindung der Kohäsion. Daraufhin breitet sich der Tropfen auf der Oberfläche aus. Bei einer niedrigen Energie ist der Tropfen nahezu rund. (WILHELM, 2011)

Polymerwerkstoffe weisen typischerweise eine Oberflächenenergie im Bereich von 20 bis 50 $mJ m^{-2}$ auf (ERHARD, 2008; KOPCZYNSKA et al., 2021). Die Oberflächenenergie von Metallwerkstoffen ist dagegen um ein bis zwei Größenordnungen größer (VITOS et al., 1998). In der folgenden Tabelle 3.1 sind die Oberflächenenergien verschiedener Polymer- und Metallwerkstoffe aufgelistet.

Tabelle 3.1: Oberflächenenergien verschiedener Polymer- und Metallwerkstoffe
(ERHARD, 2008; KOPCZYNSKA et al., 2021; VITOS et al., 1998)

Werkstoff	Oberflächenenergie [$J m^{-2}$]
Silizium	~ 1.4
Aluminium	~ 1.2
Magnesium	~ 0.8
Eisen	~ 2.5
Nickel	~ 2.3
Kupfer	~ 2.3
Polytetrafluorethylen	~ 0.02
Polypropylen	~ 0.036
Polycarbonat	~ 0.036
Polyethylen	~ 0.032
Polyethylenterephthalat	~ 0.042
Polyvinylchlorid	~ 0.044

Rauheit

Der Rauheitsfaktor r ist definiert als das Verhältnis zwischen der tatsächlichen Fläche einer rauhen

Oberfläche und der geometrisch projizierten Fläche (B. ZHANG et al., 2012; F. MA et al., 2017). Der Faktor wird folgendermaßen berechnet (WENZEL, 1936):

$$r = 1 + \frac{2H}{W + G} \quad [\] \quad (3.1)$$

mit

H = Höhe der Strukturen

W = Breite der Strukturen

G = Abstand der benachbarten Strukturen

Aspektverhältnis

Das Aspektverhältnis A ist das Verhältnis von der Tiefe bzw. Höhe H von Strukturen zu ihrer Breite W (vgl. Gleichung 3.2, Abbildung 3.3).

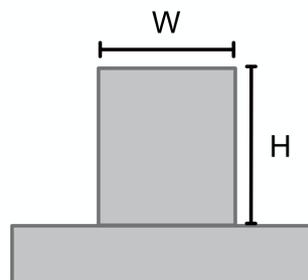


Abbildung 3.3: Definition des Aspektverhältnisses

$$A = \frac{H}{W} \quad [\] \quad (3.2)$$

3.3 Physikalische Grundlagen der Benetzung

Befindet sich ein Wassertropfen auf einer Oberfläche, treten abhängig von der Oberflächenmorphologie verschiedene Zustände auf. Es wird der Benetzungszustand nach Young, Wenzel und Cassie-Baxter unterschieden.

Youngsche-Gleichung

Die Youngsche-Gleichung (vgl. Gleichung 3.3) dient zur Beschreibung des Kontaktwinkels θ_Y einer

Flüssigkeit auf einer ideal glatten und chemisch homogenen Festkörperoberfläche (vgl. Abbildung 3.4) (MAGHSOUDI et al., 2020; YOUNG, 1805). Zur Beschreibung der Benetzung von rauen Oberflächen dienen die Wenzel- und Cassie-Baxter-Gleichungen (vgl. Gleichungen 3.4; 3.5) (MAGHSOUDI et al., 2020).

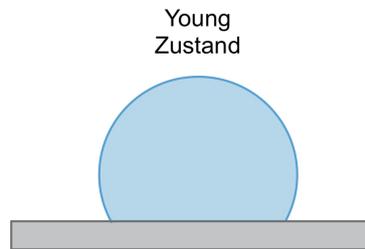


Abbildung 3.4: **Schematische Darstellung des Young-Zustands**
(WILHELM, 2011)

Der scheinbare Kontaktwinkel θ_Y für das Young-Modell wird mit der folgenden Gleichung berechnet (YOUNG, 1805):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad [^\circ] \quad (3.3)$$

mit

γ_{SG} = spezifische Oberflächenarbeit zwischen fester (S) und gasförmiger (G) Phase

γ_{SL} = spezifische Oberflächenarbeit zwischen fester (S) und flüssiger (L) Phase

γ_{LG} = spezifische Oberflächenarbeit zwischen flüssiger (L) und gasförmiger (G) Phase

Wenzel-Gleichung

Bei dem Wenzel-Zustand benetzt der Flüssigkeitstropfen die gesamte Oberfläche (FERNÁNDEZ et al., 2017). Wie in der Abbildung 3.5, links zu sehen, füllt der Tropfen die Unebenheiten aus und benetzt die Säulen (nicht zusammengesetzter, homogener Benetzungszustand) (MAGHSOUDI et al., 2020; WILHELM, 2011).

Der scheinbare Kontaktwinkel θ_W für das Wenzel-Modell wird mit der folgenden Gleichung berechnet (WENZEL, 1936):

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad [^\circ] \quad (3.4)$$

mit

r = Rauheitsfaktor der Oberfläche

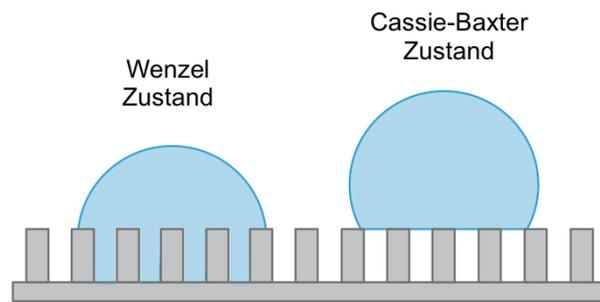


Abbildung 3.5: **Schematische Darstellung des Wenzel- und des Cassie-Baxter-Zustands**
(WILHELM, 2011)

Die Gleichung 3.4 besagt, dass die Benetzungseigenschaften proportional zur Rauheit der benetzten Oberfläche ist (F. MA et al., 2017). Durch eine kleine Änderung des Young-Winkels θ_Y , kommt es aufgrund des Verstärkungsfaktors r zu großen Änderungen des Wenzel-Winkels θ_W (F. MA et al., 2017).

Cassie-Baxter-Gleichung

Bei dem Cassie-Baxter-Zustand wird durch den Flüssigkeitstropfen Luft in die Unebenheiten eingeschlossen, anstatt sie zu durchdringen (vgl. Abbildung 3.5, rechts) (MAGHSOUDI et al., 2020; WILHELM, 2011). Durch die eingeschlossene Luft verringert sich die Kontaktfläche (B. ZHANG et al., 2012). Dadurch verringert sich die Adhäsion und die Tropfen gleiten bei kleineren Gleitwinkeln ab (B. ZHANG et al., 2012). Ebenso wird die Kontaktwinkelhysterese kleiner (B. ZHANG et al., 2012). Man spricht von einem zusammengesetzten, heterogenen Zustand, da eine Fest-Flüssig-Luft-Grenzfläche vorliegt (FERNÁNDEZ et al., 2017; WILHELM, 2011).

Der scheinbare Kontaktwinkel θ_C für das Cassie-Baxter-Modell wird mit der folgenden Gleichung beschrieben (CASSIE et al., 1944):

$$\cos \theta_C = f_1 (1 + \cos \theta_Y) - 1 \quad [^\circ] \quad (3.5)$$

mit

f_1 = Flächenanteil der Fest-Flüssig-Grenzfläche

$$f_1 = \frac{W}{W + G} \quad [] \quad (3.6)$$

Die Energie des Cassie-Baxter-Zustands kann niedriger oder höher sein als die des Wenzel-Zustands (NOSONOVSKY et al., 2008a). Welcher Zustand vorliegt, hängt von der folgenden Gleichung ab (QUÉRÉ, 2005):

$$\cos \theta = \frac{A_0 - 1}{r - \varphi_{SL}} \quad [^\circ] \quad (3.7)$$

mit

A_0 = Fest-Flüssig-Kontaktfläche

für den Cassie-Baxter-Zustand gilt: $\cos \theta > \cos \theta_C$

mit

$\cos \theta$ = vorliegender Kontaktwinkel

Befindet sich ein Tropfen im Cassie-Baxter-Zustand, rollt dieser bereits bei Gleitwinkeln von wenigen Grad ab (S.-J. CHOI, 2008). Ein Tropfen im Wenzel-Zustand würde an der Oberfläche haften (S.-J. CHOI, 2008). Der Grund hierfür ist, dass die Kontaktwinkelhysterese für den Cassie-Zustand um 10 bis 20 mal kleiner ist als die Hysterese für den Wenzel-Zustand (LAFUMA et al., 2003).

Für die Kontaktwinkelhysterese gilt somit Folgendes: Befindet sich ein Tropfen auf einer rauen Oberfläche im Wenzel-Zustand, so nimmt die Kontaktwinkelhysterese mit zunehmender Oberflächenrauigkeit zu. Befindet sich der Tropfen auf der rauen Oberfläche im Cassie-Baxter-Zustand, so nimmt die Kontaktwinkelhysterese ab. Folglich ist die Kontaktwinkelhysterese von Flüssigkeitstropfen im Wenzel-Zustand immer größer als die im Cassie-Baxter-Zustand. (YEH et al., 2008)

Die Benetzungszustände sind nicht immer statisch (S.-S. LIU et al., 2013). Ein benetzendes System neigt dazu, den Zustand mit der niedrigeren freien Energie einzunehmen (F. MA et al., 2017). Der Wenzel-Zustand hat im Allgemeinen eine niedrigere Energie (F. MA et al., 2017). Dadurch kann auf einer rauen Oberfläche der Übergang vom Cassie-Baxter- zum Wenzel-Zustand stattfinden, wenn der Tropfen die Energiebarriere überwinden kann (S.-S. LIU et al., 2013; F. MA et al., 2017). Der Übergang ist irreversibel und kann durch Druck oder mechanische Schwingungen eingeleitet werden (NOSONOVSKY et al., 2008a; S.-S. LIU et al., 2013). Der umgekehrte Übergang wurde bisher noch nicht beobachtet (NOSONOVSKY et al., 2008a). Die Energiebarriere, die dem Cassie-Wenzel-Übergang entspricht, ist in der Gleichung 3.8 dargestellt und ist bei einer Säulenstruktur abhängig von der Höhe der Säulen H , dem Säulenumfang $\pi * D$, der Säulendichte $1/P^2$, der Fläche unter dem Tropfen A_0 und der Änderung der Oberflächenenergie ($\gamma_{SL} - \gamma_{SG}$) (NOSONOVSKY et al., 2008a).

$$\Delta E = A_0 \frac{\pi * H * D}{P^2} (\varphi_{SL} - \varphi_{SG}) = -A_0 \frac{\pi * H * D}{P^2} \varphi_{LG} \cos \theta_0 \quad [J] \quad (3.8)$$

In der Abbildung 3.6 ist der Cassie-Wenzel-Übergang dargestellt. Auf der linken Seite ist ein Tropfen im Cassie-Baxter-Zustand, vor dem Cassie-Wenzel-Übergang, zu sehen. Auf der rechten Seite befindet sich der Tropfen im Wenzel-Zustand. Erkennbar ist dies anhand der eingeschlossenen Luft auf der linken Seite, durch die das Licht durchdringen kann. Auf der rechten Seite ist der Tropfen zwischen die Säulenstruktur eingedrungen und hat die Luft verdrängt. (JUNG et al., 2008)

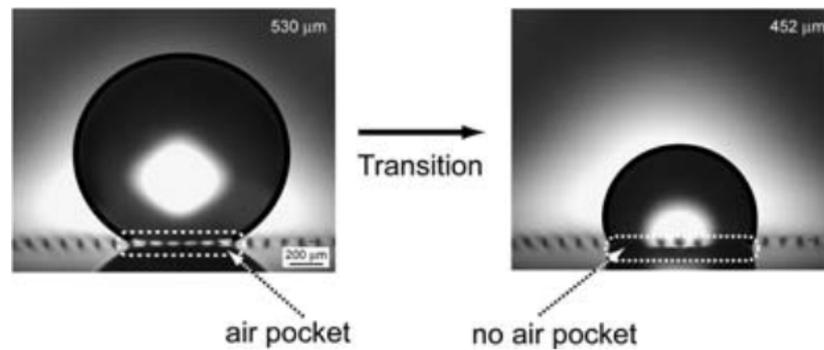


Abbildung 3.6: Flüssigkeitstropfen (links) vor und (rechts) nach dem Cassie-Wenzel-Übergang (übernommen aus (JUNG et al., 2008), Abb. 5)

4 Superhydrophobe Oberflächen

In diesem Kapitel werden die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften, sowie die geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen erläutert. Außerdem werden einige Anwendungen in der Medizin und der Life Science aufgeführt. Als letztes folgt das Verhalten von verschiedenen Fluiden auf superhydrophoben Oberflächen.

4.1 Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen

Ist der Kontaktwinkel des Flüssigkeitstropfen kleiner als 90° , handelt es sich um eine hydrophile Oberfläche (vgl. Abbildung 4.1). Bei einem Kontaktwinkel größer als 90° handelt es sich um eine hydrophobe Oberfläche. Superhydrophobe Oberflächen weisen einen Winkel zwischen 150° und 180° auf. (WILHELM, 2011)

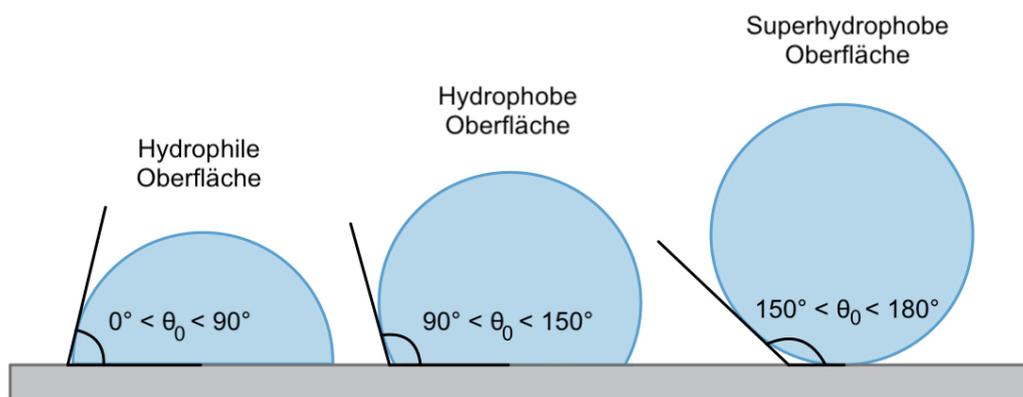


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Flüssigkeitstropfens mit verschiedenen Kontaktwinkeln
(WILHELM, 2011)

Es gibt zwei Arten von superhydrophoben Oberflächen, die sich in ihren Hafteigenschaften unterscheiden, zum einen die superhydrophobe Oberfläche mit abgleitenden sphärischen Tropfen und zum anderen mit haftenden sphärischen Tropfen. Ist die Kontaktwinkelhysterese kleiner als 5° , ist die Oberfläche nicht adhäsiv und die Wassertropfen perlen bei einer minimalen Neigung ab (Lotus Effekt). Ist die Kontaktwinkelhysterese hingegen größer als 5° , ist die Oberfläche stark adhäsiv und die Wassertropfen bleiben bevorzugt an der Oberfläche haften (Rosenblütenblatteffekt). (CIASCA et al., 2016; YEH, 2014)

Beim Rosenblütenblatteffekt liegt somit ein hoher Kontaktwinkel bei einer hohen Kontaktwinkelhysterese vor (FENG et al., 2008). Dies ist charakteristisch für den Wenzel-Zustand (vgl. Kapitel 3.3) (J. WANG et al., 2009; JUNG et al., 2006). Das bedeutet, dass eine starke Adhäsion zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche wirkt, wodurch der Tropfen nicht abrollen kann (J. WANG et al., 2009). Dadurch ist die Oberfläche klebrig (FENG et al., 2008). Diese Oberflächeneigenschaft wird in dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt, da die Oberfläche keinen Selbstreinigungseffekt durch abrollende Flüssigkeitstropfen aufweist (FENG et al., 2008; DING et al., 2008). Im weiteren Verlauf der Arbeit bezieht sich die Bezeichnung superhydrophobe Oberfläche lediglich auf den Lotus-Effekt.

Beim Abrollen der Wassertropfen über die superhydrophobe Oberfläche können diese leicht Schmutzpartikel mitnehmen. Es liegt somit eine wasser- und schmutzabweisende Wirkung vor. Diese wird erzielt, indem die Tropfen die Oberfläche nur teilweise benetzen. Dadurch liegt der Cassie-Baxter-Zustand vor (vgl. Abbildung 3.5, rechts). Tropfen mit großen Kontaktwinkeln nehmen nur eine kleine Kontaktfläche zu dem darunter liegenden Festkörper an. Durch die geringe Kontaktfläche des Tropfens mit der Oberfläche, bedingt durch das große eingeschlossene Luftvolumen, rollt dieser bereits bei geringer Oberflächenneigung, mit einem geringen Gleitwiderstand ab. Lediglich im Cassie-Baxter-Zustand kann sowohl ein hoher Kontaktwinkel, als auch eine niedrige Kontaktwinkelhysterese erreicht werden, die in einer geringen Adhäsion resultieren. Je kleiner der Wert der Kontaktwinkelhysterese ist, desto leichter können die Tropfen abrollen. (NOSONOVSKY et al., 2008a; NOSONOVSKY et al., 2008b; DASH et al., 2011; GONG, 2016)

Ein hoher Kontaktwinkel wird durch die Verwendung von Oberflächen mit niedrigen Oberflächenenergien begünstigt (NOSONOVSKY et al., 2008b). Diese bestehen aus chemisch unpolaren Molekülen (NOSONOVSKY et al., 2008b). Hydrophile Oberflächen weisen Oberflächenenergien von 0.5 bis 5 J m^{-2} auf, hydrophobe Oberflächen dagegen Oberflächenenergien von nur 0.01 bis 0.05 J m^{-2} (FOX et al., 1950; ZISMAN, 1964).

Neben der Oberflächenenergie wird der Kontaktwinkel von Flüssigkeiten durch die Oberflächenmorphologie des Festkörpers bestimmt, auf dem sich der Tropfen befindet (KIM et al., 2007). Diese wird in Kapitel 4.2 näher beschrieben.

Eine weitere, nicht zu vernachlässigende, Eigenschaft von superhydrophoben Oberflächen ist es, aufprallende Tropfen abzustoßen (NOSONOVSKY et al., 2008a; TSEREPI et al., 2006). Beim Aufprall wird die kinetische Energie in der Oberflächenverformung des Tropfens gespeichert (vgl. Abbildung 4.2) (NOSONOVSKY et al., 2008a). Der verformte Tropfen hat nun eine höhere freie Oberflächenenergie aufgrund der größeren, verformten Oberfläche und es kommt zu einem elastischen Abprallen (NOSONOVSKY et al., 2008a). Ein vollständiges Abprallen von Tropfen wird nur bei Kontaktwinkeln von über 150° beobachtet (TSEREPI et al., 2006). Ein Abprallen auf superhydrophoben Oberflächen ist außerdem möglich, wenn die Aufprallgeschwindigkeit hoch genug ist (L. CHEN et al., 2010; TSEREPI et al., 2006). Ist die Aufprallgeschwindigkeit zu gering, verbleibt der Tropfen auf der Oberfläche, anstatt von ihr abzuprallen (L. CHEN et al., 2010). Nach REYSSAT, PÉPIN et al. (2006) gibt es eine

4.2 Geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen

Schwellenaufprallgeschwindigkeit, die von der Kontaktwinkelhysterese abhängt. Je geringer diese Schwellenaufprallgeschwindigkeit ist, desto geringer ist die Kontaktwinkelhysterese und desto hydrophober ist die Oberfläche (REYSSAT, PÉPIN et al., 2006).

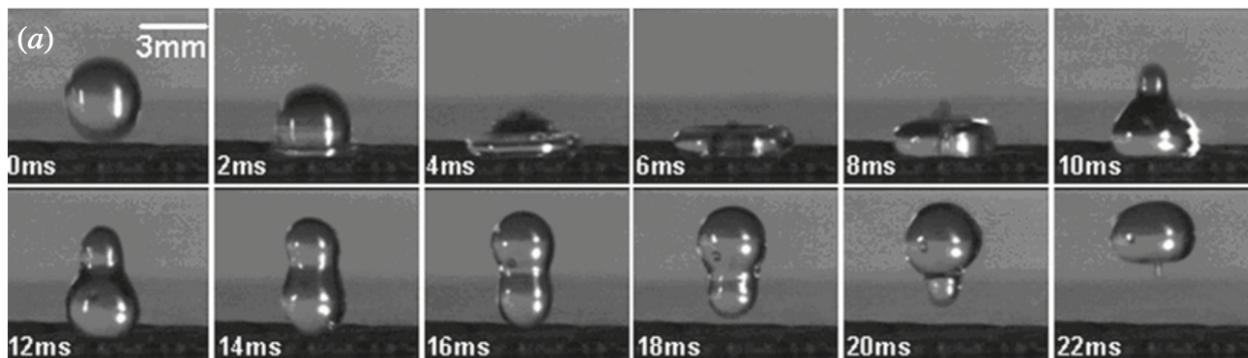


Abbildung 4.2: Aufprall eines Tropfens auf ein Lotusblatt aus 20 mm Höhe
(übernommen aus (L. CHEN et al., 2010), Abb. 5a)

Die grundlegendsten Eigenschaften für superhydrophobe Oberflächen sind zusammengefasst folgende (MAGHSOUDI et al., 2020; FERNÁNDEZ et al., 2017; GOGOLIDES et al., 2015; KIM et al., 2007; NOSONOVSKY et al., 2008a):

- Einen Kontaktwinkel θ_0 größer als 150° , für eine geringe Adhäsion der Oberfläche mit einem Wassertropfen.
- Einen Gleitwinkel α kleiner als 10° .
- Eine Kontaktwinkelhysterese kleiner als 5° , für einen geringen Energieverlust des Wassertropfens beim Fließen über die Oberfläche.
- Eine Oberfläche mit geringer Oberflächenenergie.

Im folgenden Kapitel wird genauer darauf eingegangen, wie der Cassie-Baxter-Zustand und damit die Eigenschaften anhand der Oberflächenmorphologie erzielt werden kann.

4.2 Geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen

DING et al. (2008) beschichteten Schmetterlingsflügel und die Beine eines Wasserläufers mit einer gleichmäßigen 30 nm dicken hydrophilen Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Schicht. Dadurch erhielten beide Oberflächen dieselbe Oberflächenenergie und die alleinige Untersuchung der Oberflächenstruktur auf hydrophobe Eigenschaften wurde möglich (DING et al., 2008).

Schmetterlingsflügel benötigen die superhydrophoben Eigenschaften, um ein Verkleben ihrer Flügel

durch Taukondensation zu vermeiden (ZHENG et al., 2007). Wasserläufer benötigen diese, um auf der Wasseroberfläche zu schwimmen und sich fortzubewegen (X. GAO et al., 2004).

Die Studie zeigte, dass Schmetterlingsflügel nach der Beschichtung hydrophile Eigenschaften aufweisen, während die Beine des Wasserläufers weiterhin superhydrophob blieben. Damit wurde gezeigt, dass neben der Oberflächenenergie die geometrischen Gestalt für Superhydrophobie essentiell ist. (DING et al., 2008)

Für das bessere Verständnis werden im Folgenden zuerst geometrische Strukturen aus der Natur beschrieben. Anschließend werden verschiedene geometrische Strukturen aus der Literatur vorgestellt, welche die natürlichen Oberflächen nachahmen sollen.

Unterschieden wird grundsätzlich zwischen einkaligen und zwei- bzw. mehrskaligen Strukturen, die hierarchisch angeordnet sind. In der Abbildung 4.3 sind beispielhaft ein- bis dreiskalige Strukturen anhand von Säulen dargestellt. Die unterste Ebene wird als die erste Hierarchieebene bezeichnet, die mittlere als die Zweite und die oberste als die dritte Hierarchieebene.

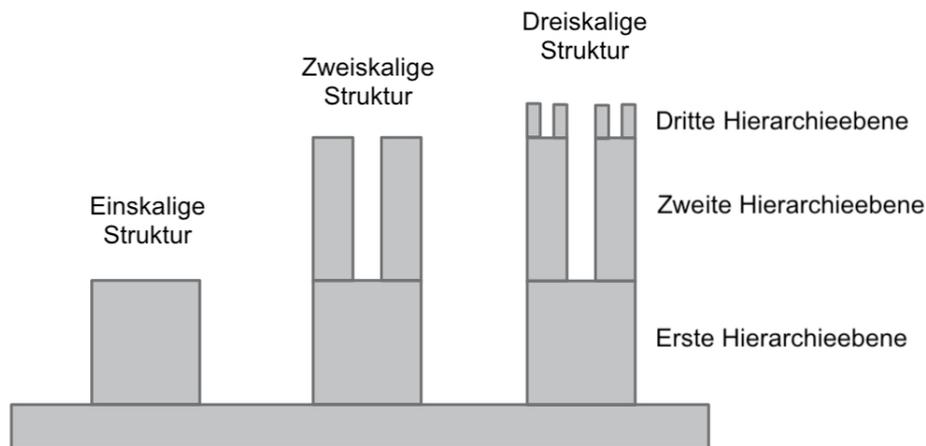


Abbildung 4.3: **Schematische Darstellung von hierarchischen Strukturen**
(links) einkalige Säulenstruktur, (Mitte) zweiskalige Säulenstruktur, (rechts) dreiskalige Säulenstruktur

Eine der einfachsten superhydrophoben Strukturen in der Natur ist der Zikadenflügel, dessen Mikrostrukturen aus Säulen bestehen (G. ZHANG et al., 2006). Die Lotuspflanze ist mit einer zweiskaligen Struktur das bekannteste Beispiel für Superhydrophobie.

Die in Kapitel 4.1 vorgestellten Eigenschaften, wie geringe Kontaktwinkel und -hysterese, erzielt die Lotuspflanze, sowie eine weitere Vielzahl an wasserabweisenden Pflanzen, durch eine sehr hohe Dichte der Strukturen (NEINHUIS et al., 1997). Die Strukturen selbst besitzen eine Größe von 0.5 bis 20 μm (NEINHUIS et al., 1997). Studien zeigten, dass das Lotusblatt hierarchisch aufgebaut ist, mit paraboloidförmigen Mikrostrukturen im Bereich von 5 bis 10 μm , als auch röhrenförmigen Nanokristallstrukturen von etwa 150 μm (Mikro-Nano-Struktur) (vgl. Abbildung 4.4) (J. WANG et al.,

2009; GREWAL et al., 2015). Die Mikrostruktur führt zu einer Verringerung der Kontaktfläche, was zu geringen Adhäsionskräften zwischen einer festen Oberfläche und dem Wasser und damit zu geringen Gleitwinkeln führt (F. MA et al., 2017). Die Nanostruktur ermöglicht es der Oberfläche, einem hohen Druck standzuhalten (F. MA et al., 2017). Zusätzlich weisen die Lotusblätter eine Wachsbeschichtung auf, welche ebenfalls zu der Superhydrophobie des Lotusblattes beiträgt (BARTHLOTT et al., 1997). Die Beschichtung ist nicht der geometrischen Gestalt zuordbar, wird an dieser Stelle der Vollständigkeit halber aber mit aufgeführt. Durch die Beschichtung nehmen die Tropfen auf den Blättern eine fast sphärische Form an (WILHELM, 2011). Befinden sich nun Verunreinigungen auf dem Blatt, werden diese durch die abperlenden Tropfen mitgenommen (BARTHLOTT et al., 1997). Dieser Reinigungseffekt ist auch bekannt als der Lotus-Effekt (BARTHLOTT et al., 1997).

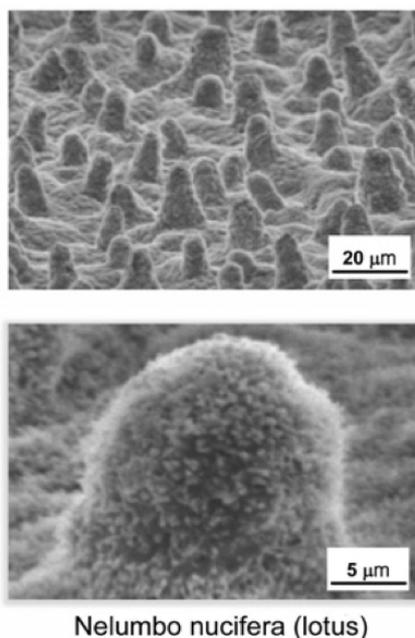


Abbildung 4.4: **Rasterelektronenmikroskopische (REM)-Aufnahme eines Lotusblattes**
(übernommen aus (JUNG et al., 2006), Abb. 2)

Überträgt man die Erkenntnisse über die natürlichen Strukturen auf künstliche superhydrophobe Oberflächen, so müssen diese, neben geringen Oberflächenenergien, physikalisch rau sein (MAGHSOUDI et al., 2020). Wird der Rauheitskoeffizient einer Oberfläche größer, werden hydrophobe Oberflächen noch hydrophober (bei $\theta_0 > 90^\circ$) und hydrophile Oberflächen noch hydrophiler (bei $\theta_0 < 90^\circ$) (vgl. Gleichung 3.4) (JUNG et al., 2006; F. MA et al., 2017; NOH et al., 2010). Durch die Rauheiten entstehen mit Luft gefüllte Hohlräume zwischen den Unebenheiten, welche nicht mit der Flüssigkeit in Kontakt sind (WILHELM, 2011). Je größer das eingeschlossene Luftvolumen ist, desto besser lässt sich die Superhydrophobie erzielen (WEI et al., 2014; MIWA et al., 2000). Die einzige Kontaktfläche von Flüssigkeit und Festkörper sind die Spitzen der Unebenheiten (WILHELM, 2011). Mit Mikrostrukturen lassen sich größere luftgefüllte Hohlräume erzielen (JUNG et al., 2006). Um zu

verhindern, dass die Flüssigkeitstropfen zwischen die Unebenheiten eindringen, sind Nanostrukturen notwendig, welche den Cassie-Baxter-Zustand ermöglichen (JUNG et al., 2006). Der Cassie-Baxter-Zustand ist energetisch günstiger und stabiler, je größer die Oberflächenrauheit ist (F. MA et al., 2017).

Die Oberflächenrauheiten können über ein- oder mehrskalige Strukturen erzielt werden, welche im Folgenden beschrieben werden.

4.2.1 Einkalige Strukturen

Auf Basis des Zikadenflügels wurden verschiedene einheitliche Geometrien wie Sägezähne, Rechtecke, Säulen, Kegel, Trapeze und Pyramiden entwickelt, um die Benetzungsfähigkeit zu verbessern (vgl. Abbildung 4.5). Außerdem sind stochastische Strukturen möglich. (F. MA et al., 2017; MAGHSOUDI et al., 2020; NOSONOVSKY et al., 2005).

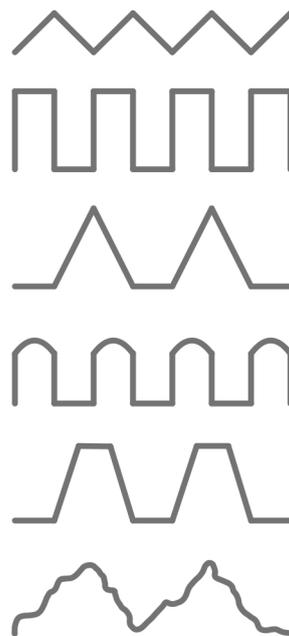


Abbildung 4.5: **Profilsicht einkaliger Strukturen**
(NOSONOVSKY et al., 2005)

In dem folgenden Abschnitt wird untersucht, wie sich bei einfachen Säulenstrukturen durch Variation der Säulenhöhe, der Säulenbreite und des Säulenabstandes die Kontaktwinkel von aufliegenden Tropfen verändern.

Generell gilt, dass ein hohes Aspektverhältnis und eine hohe Strukturdichte höhere Kontaktwinkel

begünstigen (NOSONOVSKY et al., 2005; B. ZHANG et al., 2012; REYSSAT, YEOMANS et al., 2007). Besonders bei säulenförmigen Strukturen führt ein hohes Aspektverhältnis durch den energetisch günstigeren Zustand zu einer stabileren superhydrophoben Oberfläche im Cassie-Baxter-Zustand (TSEREPI et al., 2006; PARK et al., 2009; GUO et al., 2004). Eine Vergrößerung der Säulenhöhe führt jedoch nicht zu einer beliebigen Vergrößerung des Kontaktwinkels und zu einer Verringerung der Kontaktwinkelhysterese (TSEREPI et al., 2006). Zudem besteht bei hohen Aspektverhältnissen die Gefahr, dass die Strukturen bei mechanischer Belastung brechen oder beschädigt werden können und sie neigen generell zu schnellerem Verschleiß (F. MA et al., 2017; MAGHSOUDI et al., 2020). Zudem sind die Fertigungsmöglichkeiten begrenzt (MAGHSOUDI et al., 2020). Eine Verringerung des Säulenabstands, welche eine höhere Dichte der Struktur zur Folge hat, führt ebenfalls zu einer Vergrößerung des Kontaktwinkels (BHUSHAN, NOSONOVSKY et al., 2007; CALLIES et al., 2005). TSEREPI et al. (2006) beschreiben, dass eine hohe Säulendichte zudem die Kontaktwinkelhysterese verringert. MAGHSOUDI et al. (2020) bestätigen dies durch die Aussage, dass eine hohe Dichte einer Destabilisierung des Fest-Flüssig-Verbundes entgegenwirkt. Eine solche dichte Säulenstruktur ist beispielhaft in der Abbildung 4.6 zu sehen. Diese wurde mit dem reaktiven Ionentiefenätzen (DRIE) gefertigt. Ist die Strukturdicke allerdings zu gering, so kann zwischen den Mikrostrukturen keine Luft eingeschlossen werden (BHUSHAN und HER, 2010). Die Wassertropfen sinken aufgrund der fehlenden Luft in die Strukturen ein, was zu einer erhöhten Adhäsion führt (CIASCA et al., 2016; B. ZHANG et al., 2012). Trotz des Einsinkens behalten die Tropfen ihre nahezu sphärische Form bei (B. ZHANG et al., 2012; REYSSAT, YEOMANS et al., 2007). Es liegt nun der Wenzel-Zustand vor. Das bedeutet, die Tropfen weisen einen hohen Kontaktwinkel bei einer hohen Kontaktwinkelhysterese auf (TSEREPI et al., 2006).

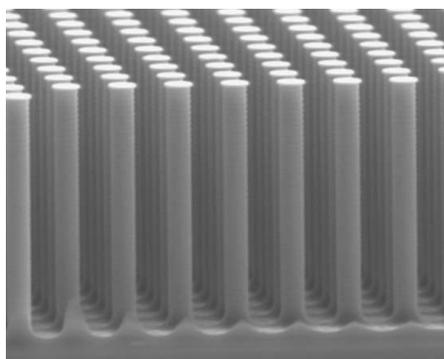


Abbildung 4.6: **Säulenstruktur auf einer superhydrophoben Oberfläche, hergestellt mit DRIE** (übernommen aus (CALLIES et al., 2005), Abb. 7a)

YAMAMOTO et al. (2008) und F. MA et al. (2017) kommen zu dem Entschluss, dass hohe Säulen und ein hohes Verhältnis von Säulenabstand zu Säulenbreite benötigt wird, um superhydrophobe Oberflächen zu fertigen. Im Widerspruch dazu schreiben PARK et al. (2009), dass ein kleines Verhältnis von Säulenabstand zu Säulendurchmesser zu superhydrophoben Eigenschaften führt.

EXTRAND (2002) schlug vor, die Säulen mit geneigten Seiten zu fertigen (Trapezstruktur), und kommt zu dem Entschluss, dass die Seitenwandneigung ω ebenfalls ein wichtiger Parameter für die Superhydrophobie ist. Es wird eine Seitenwandneigung ω von kleiner als 90° und ein Kantenwinkel ϕ größer als 90° benötigt (vgl. Abbildung 4.7) (EXTRAND, 2002).

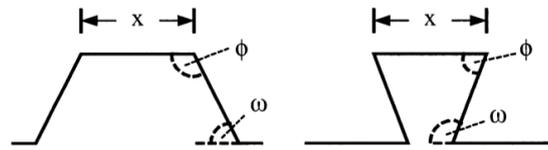


Abbildung 4.7: **Struktur mit verschiedenen Seitenwandneigungen, (links) $\omega < 90^\circ$, (rechts) $\omega > 90^\circ$**
(übernommen aus (EXTRAND, 2002), Abb. 6)

Nach MAGHSOUDI et al. (2020) werden Strukturen ohne scharfe Kanten benötigt, um das Anhaften des Wassertropfens zu reduzieren. In der Abbildung 4.8 sind zylindrische Säulen und Pyramidenstrukturen mit Halbkugeln an der Spitze dargestellt. Diese ergeben nach MAGHSOUDI et al. (2020) und NOSONOVSKY et al. (2008b) eine bessere Superhydrophobie, das heißt einen höheren Kontaktwinkel und eine geringere Kontaktwinkelhysterese, als ohne Halbkugel. Die vorgeschlagene Struktur weist zudem eine sehr hohe Dichte auf (NOSONOVSKY et al., 2005).

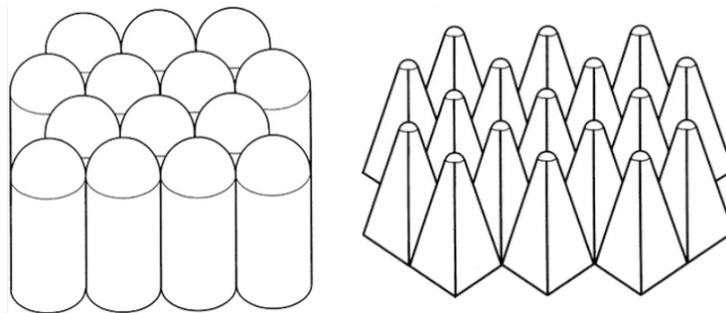


Abbildung 4.8: **(links) Halbkugelförmige zylindrische Oberflächen und (rechts) pyramidenförmige Oberflächen mit quadratischer Basis und abgerundeten Spitzen**
(übernommen aus (NOSONOVSKY et al., 2005), Abb. 8)

LI et al. (2009) untersuchten verschiedene Mikrotexturen und schlugen eine dicht gepackte, nadelförmige Struktur vor. Die Nadelstrukturen weisen eine maximale Rauheit, eine kleine Kontaktwinkelhysterese und einen kleinen Gleitwinkel auf (LI et al., 2009). Der Grund für den geringen Gleitwinkel ist das große eingeschlossene Luftvolumen zwischen den einzelnen Nadeln (F. MA et al., 2017).

4.2.2 Hierarchische Strukturen

BHUSHAN, KOCH et al. (2008) untersuchten eine glatte, eine nanostrukturierte, eine mikrostrukturierte und eine hierarchische Oberfläche. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass der Kontaktwinkel von der Nano- zu der Mikrostruktur und zu der hierarchischen Oberfläche ansteigt und die Kontaktwinkelhysterese kleiner wird (BHUSHAN, KOCH et al., 2008; FERNÁNDEZ et al., 2017). So werden hydrophobe einkalige Strukturen durch Kombination zu zweiskaligen Strukturen superhydrophob (FERNÁNDEZ et al., 2017). Die Superhydrophobie bei hierarchischen Strukturen ist besser, da diese eine geringere Fest-Flüssig-Kontaktfläche besitzen (Cassie-Baxter-Zustand) (HU et al., 2014; FERNÁNDEZ et al., 2017; DASH et al., 2011). Dadurch wirken geringere Adhäsionskräfte und auf die Tropfen wirkt ein geringerer Fließwiderstand (HU et al., 2014; FERNÁNDEZ et al., 2017).

TSAI et al. (2007) untersuchten Mikro-Nano-Strukturen. Dabei varrierten sie die Größe der Mikrokugeln von 0.5 bis 1.5 μm und die Anzahl der Mikrohierarchieebenen von eins bis fünf (vgl. Abbildung 4.9). Die Nanostrukturen blieben dabei gleich groß (50 nm) und befanden sich nur auf der letzten Hierarchieebene. Je kleiner die Mikrostrukturen waren, desto größere Kontaktwinkel der Tropfen wurden auf der hierarchischen Mikro-Nano-Oberfläche gemessen. Zudem wurde der Kontaktwinkel mit steigender Anzahl der Hierarchieebenen ebenfalls größer. (TSAI et al., 2007)

F. MA et al. (2017) und KOCH et al. (2009) kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass zweiskalige Strukturen den Kontaktwinkel vergrößern und die Kontaktwinkelhysterese, als auch den Gleitwinkel, verringern.

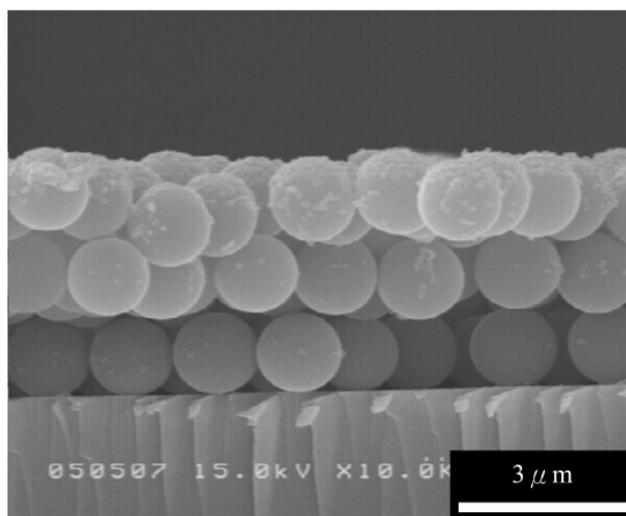


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von einem Querschnitt eines partikelförmigen Films mit drei Schichten, hergestellt durch Abscheidung (übernommen aus (TSAI et al., 2007), Abb. 4a)

Ebenso wie bei den einkaligen Strukturen gilt, dass die Unebenheiten hoch genug und die Säulenabstände klein genug sein müssen (hohes Aspektverhältnis), damit der Tropfen die Täler nicht berührt (JUNG et al., 2007; Y. LIU et al., 2012). Füllt der Tropfen die Räume zwischen den Säulen, so liegt ein Wenzel-Zustand vor und der Tropfen haftet auf der Oberfläche, anstatt von ihr abzuperlen.

Ein Vorteil von zweiskaligen Strukturen ist, dass ein geringeres Aspektverhältnis pro Struktur benötigt wird (MAGHSOUDI et al., 2020). Dadurch ergibt sich ein einfacherer Replikationsprozess in Kunststoff mit geringeren Entformungsproblemen (MAGHSOUDI et al., 2020). Ein weiterer Vorteil ist die bessere mechanische Robustheit gegenüber einkaligen Strukturen und dass die Funktionalität trotz Beschädigung beibehalten wird (NEINHUIS et al., 1997; XIU et al., 2010; MIELONEN et al., 2019). Bei mechanischer Belastung werden die Nanostrukturen auf den Mikrostrukturen abgetragen (XIU et al., 2010) (vgl. Abbildung 4.10). Die Nanostrukturen zwischen den Mikrostrukturen bleiben jedoch erhalten (XIU et al., 2010). XIU et al. (2010) zeigten, dass der Kontaktwinkel auf einer zweiskaligen Struktur nach einem Abrasionstest nahezu gleich blieb, während sich der Kontaktwinkel bei einkaligen Strukturen um etwa 40° verringert.

Eine weitere Möglichkeit, hierarchische Strukturen vor Abrasion zu schützen, ist die Verwendung von Schutzsäulen, die 15 bis $30\ \mu\text{m}$ höher sind als die hierarchischen Strukturen. HUOVINEN et al. (2014) fanden heraus, dass die optimale Dichte der Schutzsäulen bei 15 % lag. Die Schutzsäulen hielten einen mechanischen Druck von 20 MPa aus. Die mechanische Beständigkeit ist somit doppelt so hoch, wie die der ungeschützten Oberflächen. Die Verwendung von Schutzsäulen ermöglichen die Massenproduktion und zahlreiche Anwendungen, die eine mechanische Robustheit erfordern. (HUOVINEN et al., 2014)

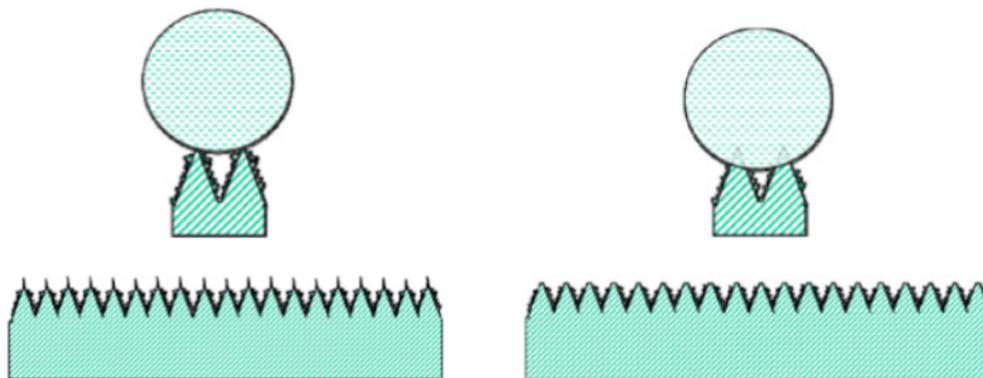


Abbildung 4.10: **Schematische Darstellung eines Wassertropfens auf einer hierarchischen Struktur (links) vor und (rechts) nach der mechanischen Abrasion** (übernommen aus (XIU et al., 2010), Abb. 4)

MIELONEN et al. (2019) zeigten, dass dreiskalige hierarchische Strukturen eine noch bessere Superhydrophobie aufwiesen als die verbreiteten zweiskaligen Strukturen (vgl. Abbildung 4.11). So konnte bei dreiskaligen Mikro-Mikro-Nano-Strukturen ein Kontaktwinkel von 170° erreicht werden (MIELONEN

4.2 Geometrische Gestalt von superhydrophoben Oberflächen

et al., 2019). Dieser war um 17° höher als bei zweiskaligen Strukturen (MIELONEN et al., 2019). Zudem beschrieben NOSONOVSKY et al. (2008b) und F. MA et al. (2017) multiskalige Strukturen als energetisch stabiler. Das bedeutet, dass der Übergang vom Cassie-Baxter- zum Wenzel-Zustand weniger wahrscheinlich ist.

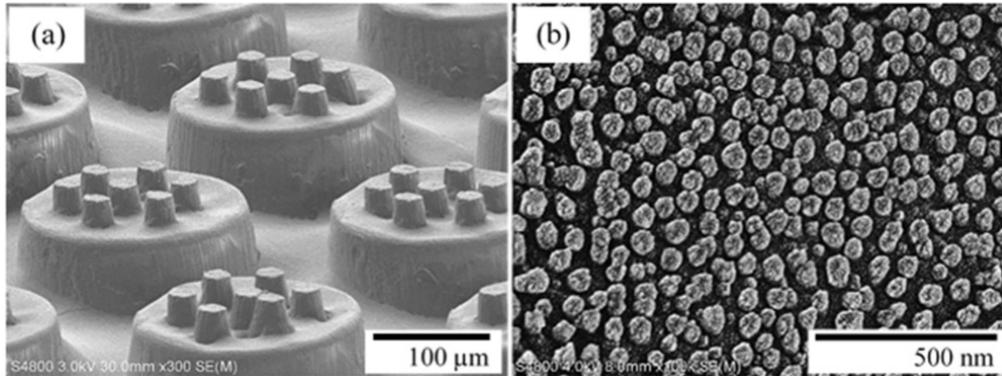


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen einer ebenen, mikro-mikro-nanostrukturierten PP-Oberfläche, (links) Überblick über die Oberflächenstrukturen, (rechts) Nanobumps als dritte Hierarchieebene auf der oberen Mikrosäule (übernommen aus (MIELONEN et al., 2019), Abb. 2a, b)

HU et al. (2014) fanden zudem heraus, dass das Eindringen von Flüssigkeitstropfen in die Zwischenräume der Säulen durch einfallende Mikrosäulen reduziert werden kann. In der Abbildung 4.12 links ist eine zweiskalige Mikrosäule mit geraden Seitenwänden und rechts eine zweiskalige Mikrosäule mit konkaven Seitenwänden abgebildet. Der Tropfen drang in der linken Struktur weiter zwischen die Säulen ein als in der rechten Struktur, wodurch sich das Luftvolumen verringerte, was sich wiederum negativ auf die Superhydrophobie auswirkte.

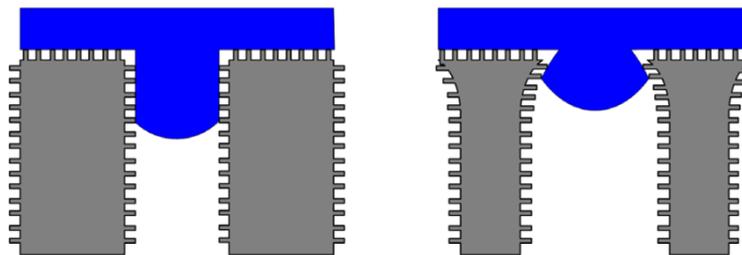


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung von zweiskaligen Oberflächenstrukturen mit (links) geraden und (rechts) einfallenden Mikrosäulen (übernommen aus (HU et al., 2014), Abb. 7)

GREWAL et al. (2015) untersuchten die Geometrien von hierarchischen Strukturen genauer. Sie verwendeten drei verschiedene Grundformen - einen Kegel, einen Zylinder und eine Halbkugel. Diese drei Elemente kombinierten sie jeweils zu neun verschiedenen zweiskaligen Strukturkombinationen. In der Abbildung 4.13 sind sechs verschiedene Kombinationen abgebildet. Sie kamen zu dem

Ergebnis, dass höhere Kontaktwinkel vorlagen, wenn die zweite Hierarchieebene eine zylindrische Form aufwies (vgl. Abbildung 4.13, c und f). Für Superhydrophobie wird somit auf der zweiten Ebene eine Strukturform mit kleinem geometrischen Winkeln benötigt. Die eingeschlossenen geometrischen Winkel betragen für einen Zylinder 90° , für einen Kegel 110° und für eine Halbkugel 145° . (GREWAL et al., 2015)

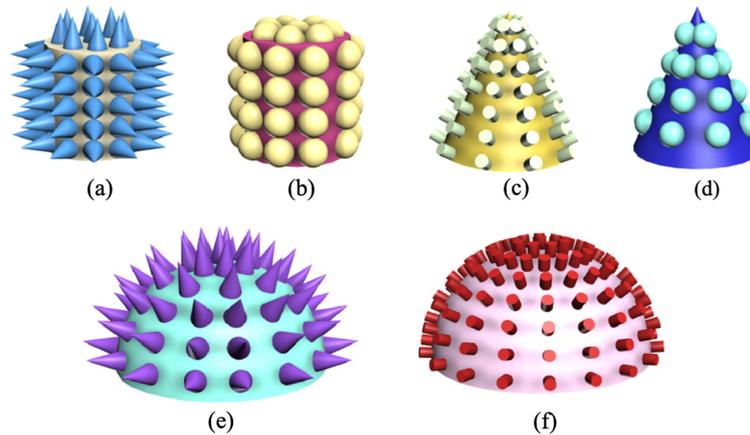


Abbildung 4.13: **Schematische Darstellung verschiedener zweiskaliger Strukturoberflächen, kombiniert aus Kegel, Zylinder und Halbkugel**
(übernommen aus (GREWAL et al., 2015), Abb. 10)

Neben den Grundformen Kegel, Zylinder und Halbkugel sind weitere Strukturen wie Rillen, Paraboloid, Waben- und Blumenkohlformen möglich (ZHAN et al., 2019; MAGHSOUDI et al., 2020; GONG et al., 2015).

CAO et al. (2015) untersuchten verschiedene Strukturgrößen auf den jeweiligen Hierarchieebenen. So verglichen sie Mikro-Nano-Nano- (a), Nano- (b), Nano-Nano- (c) und Mikro-Nano-Strukturen (d) miteinander (vgl. Abbildung 4.14). Wie die Strukturen gefertigt aussehen, ist in der Abbildung 4.15 dargestellt. CAO et al. (2015) kamen zu demselben Ergebnis wie MIELONEN et al. (2019), dass dreiskalige Strukturen die besten superhydrophobischen Eigenschaften, bezüglich dem Kontaktwinkel und der Stabilität des Cassie-Baxter-Zustands bei aufprallenden Tropfen, aufwiesen. (CAO et al., 2015)

Herausfordernd bei superhydrophoben Oberflächen sind die dynamischen Effekte wie Regentropfen (vgl. Kapitel 4.1) (FERNÁNDEZ et al., 2017). Prallt ein Tropfen mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf eine geneigte Oberfläche, sollten nach dem Abprallen der Tröpfchen von der Oberfläche keine Wasserreste zurückbleiben (FERNÁNDEZ et al., 2017). Bleiben Wasserreste zurück, wurde der Wenzel-Zustand erreicht, bei dem der Tropfen in die Hohlräume der Mikrostrukturen eindringt (FERNÁNDEZ et al., 2017). DASH et al. (2011) stellten dabei folgendes fest: je höher die Kontaktwinkelhysterese war, desto länger brauchte ein Tropfen, um sich vom Substrat zu lösen (DASH et al., 2011). Zudem

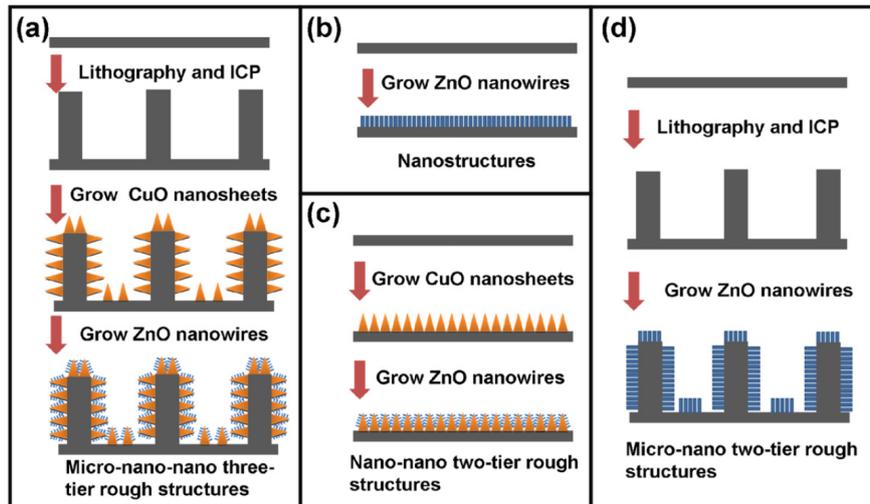


Abbildung 4.14: **Verschiedene Kombinationen aus Mikro- und Nanostrukturgrößen**
 (a) ZnO / CuO auf Si-Mikrosäulen, (b) ZnO-Nanosäulen, (c) ZnO / CuO, (d) ZnO auf
 Si-Mikrosäulen

(übernommen aus (CAO et al., 2015), Abb. 1)

prallen die Tropfen von zwei- und mehrskaligen Strukturen mit einem viel höheren Kontaktwinkel ab, als bei einskaligen Strukturen (DASH et al., 2011).

Zusammengefasst müssen folgende geometrische Faktoren eingehalten werden, damit der Cassie-Baxter-Zustand auf der Oberfläche erreicht wird und eine möglichst große Superhydrophobie (großer Kontaktwinkel, kleine Kontaktwinkelhysterese) erzielt werden kann:

- Eine physikalisch raue Oberfläche, für ein hohes eingeschlossenes Luftvolumen und dadurch eine geringe Adhäsion der Oberfläche mit einem Wassertropfen.
 - Durch ein hohes Aspektverhältnis der Einzelstruktur (z.B. Verringerung der Strukturbreite).
 - Durch hierarchische Strukturen.
- Eine hohe Strukturdichte.
- Keine scharfen Kanten.
- Kleine Strukturgrößen.

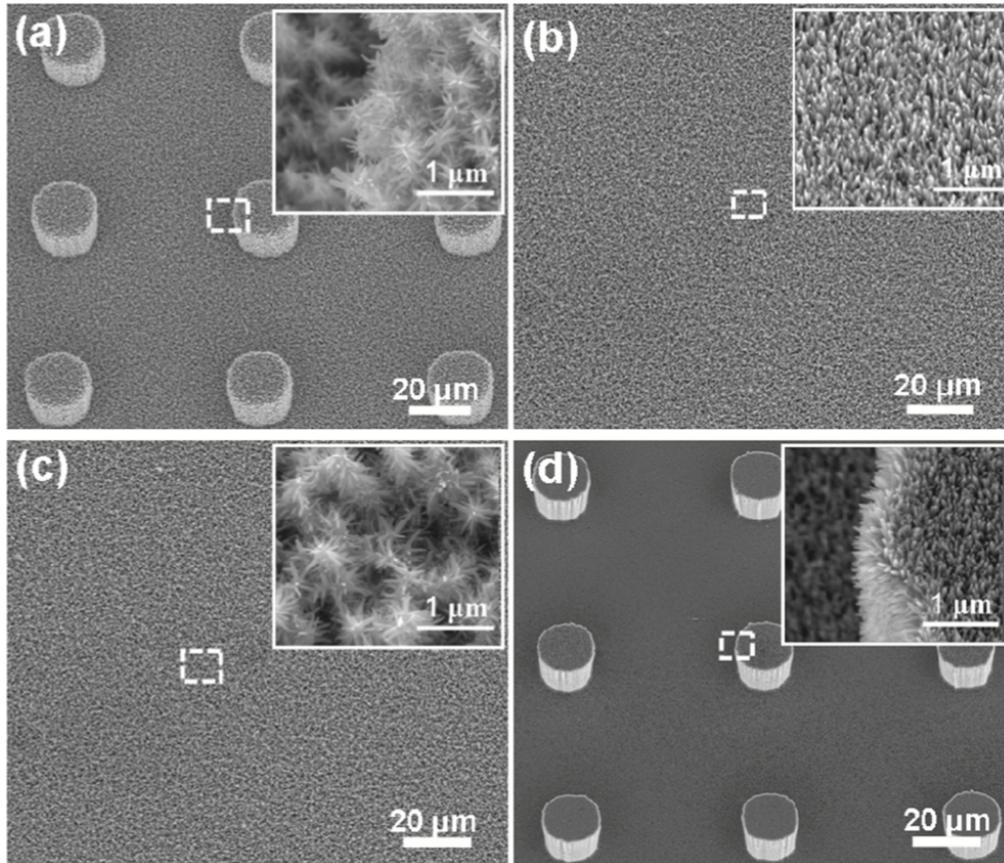


Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von vier Proben, die um 30° gekippt sind. (a) ZnO / CuO auf Si-Mikrosäulen, (b) ZnO-Nanosäulen, (c) ZnO / CuO, (d) ZnO auf Si-Mikrosäulen
(übernommen aus (CAO et al., 2015), Abb. 1)

4.3 Anwendungen in der Medizin und Life Science

Superhydrophobe polymere Oberflächen werden zum Beispiel für den Gentransport, die kontrollierte Medikamentenfreigabe, die selbstreinigenden Oberflächen, die Verringerung des Strömungswiderstandes, den nicht benetzenden Flüssigkeitstransfer, die mikrofluidischen Kanäle, die Lab-on-Chip-Geräte, die Anti-Vereisungs- und Anti-Bio-Adhäsionszwecke und die Sensoren der Mikrofluidik verwendet (MAGHSOUDI et al., 2020; GOGOLIDES et al., 2015).

In diesem Kapitel werden einige dieser möglichen Anwendungen näher ausgeführt. Dabei ist zu erwähnen, dass noch nicht alle Anwendungen im Markt etabliert sind, sondern am Anfang der Forschung stehen.

4.3.1 Anwendungen in der Medizin

In der Medizin ist die Hygiene ein wesentlicher Bestandteil. Superhydrophobe Oberflächen im OP-Saal, auf der Kranken- oder Intensivstation oder in Arztpraxien bedeuten eine einfache und schnelle Reinigung. Die zu entfernenden Bakterien, Viren und Verschmutzungen werden ohne großen Aufwand und ohne aggressive Reinigungsmittel von den Flüssigkeitstropfen weggespült. Das ist vor allem bei wiederverwendbaren Materialien und Geräten hilfreich, deren Innenleben nur schwer zugänglich ist oder die sehr empfindlich sind. (GOGOLIDES et al., 2015)

Neben den Räumen und Geräten in der Medizin sind auch superhydrophobe Textilien zukunftsweisend (S. OLIVEIRA et al., 2012). Werden die Textilien mit Silbernanopartikeln beschichtet, so erhält man ein antibakterielles, bakterientötendes und wasserabweisendes Produkt (H. Y. LEE et al., 2007). Wichtig wird diese Anwendung bei bettlägerigen Patienten, die unter Druckgeschwüren leiden, da die Heilung der Geschwüre durch die Bildung von Biofilmen stark beeinträchtigt wird (SMITH et al., 2010). Durch superhydrophobe Textilwickel kann ein gesundheitlich kritischer Zustand der Patienten verhindert und ein normaler Heilungsprozess begünstigt werden (SMITH et al., 2010). Ein weiterer möglicher Einsatz wäre abweisende und wiederverwendbare Schutzkleidung für das behandelnde Fachpersonal.

HUANG et al. (2012) untersuchten die Proteinadsorption auf superhydrophoben Oberflächen und fanden heraus, dass bei vorliegendem Cassie-Baxter-Zustand, durch die Lufteinschlüsse zwischen den Mikro-Nano-Strukturen, die Adhäsion von Blutplättchen und Zellen verhindert wurde. Die Untersuchung ist auch auf viele weitere Zellen und Mikroorganismen übertragbar (XUE et al., 2010; GOGOLIDES et al., 2015). Der Effekt des Nichtanhaftens von Mikroorganismen wird auch als Anti-Fouling bezeichnet (XUE et al., 2010). S. OLIVEIRA et al. (2012) bestätigen, dass mit superhydrophoben Oberflächen die Anhaftung von Bakterien auf den Oberflächen unterbunden werden kann.

Dies ist eine wertvolle Erkenntnis für die Verwendung von künstlichen Blutgefäßen, Implantatsysteme

und jegliche Art von Kathetern (Blut, Urin) oder Geräte, die mit Blut oder anderen Körperflüssigkeiten in Kontakt stehen. Bisher ist es üblich, Enzyme oder Zellen mit antithrombogenen Eigenschaften einzusetzen, die eine Gerinnung verhindern sollen. Allerdings können diese ihre Aktivität einstellen, wodurch es zu einer Adhäsion der Blutplättchen kommen kann, was zu einer Gerinnung bei den Patienten führen und eine lebensgefährliche Thrombose auslösen kann. (CIASCA et al., 2016)

Ein weiteres Problem in der Medizin ist der Nachweis von molekularen Markern. Die Konzentration der relevanten Moleküle bei Erkrankungen im Frühstadium ist noch sehr gering. Blut, Plasma und Urin sind die Hauptquellen von potentiellen Markern, die auf Krankheiten, einschließlich Krebs, schließen lassen. Dabei ist für eine erfolgreiche Therapie die Früherkennung wichtig. Es werden Diagnoseverfahren benötigt, die mit geringen Flüssigkeitsmengen arbeiten, die relevanten Moleküle von den nicht relevanten trennen und die Konzentration der wenigen Moleküle auf einen nachweisbaren Wert erhöhen können. Vollblut kann bisher aufgrund der großen Anzahl an Molekülen und Zellen noch nicht untersucht werden. Das Blut muss vor den Untersuchungen aufwendig getrennt und verarbeitet werden. (CIASCA et al., 2016; DRAKE et al., 2007; SIDRANSKY, 2002)

Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit superhydrophoben Oberflächen, die es ermöglichen, extrem kleine Flüssigkeitsmengen zu handhaben und die Position von Tröpfchen im Mikro- und Nanoliterbereich zu kontrollieren (UEDA et al., 2013). Das Ziel ist es, die wenigen Moleküle direkt zu dem empfindlichen Teil des Diagnosegerätes zu leiten (CIASCA et al., 2016). Des Weiteren kann durch eine superhydrophobe Oberfläche die Konzentration der Moleküle erhöht werden. Durch die Superhydrophobie kommt es nämlich zu einem Konzentrationseffekt, da der Tropfen beim Verdampfen seine nahezu sphärische Form beibehält und sich das Volumen, als auch die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche verringert. Durch die Verringerung des Tropfenvolumens findet ein Übergang vom Cassie-Baxter- zum Wenzel-Zustand statt und der Tropfen wird fest auf dem Substrat gebunden. Dadurch ist es möglich, die wenigen Moleküle in einem sehr kleinen Bereich anzusammeln, was eine erhöhte Dichte und damit das Erreichen der Nachweisgrenzen gewährleistet. (GENTILE et al., 2012)

GENTILE et al. (2012) gelang dadurch eine Konzentration von 103, WALLACE et al. (2014) erzielten ebenfalls einen Konzentrationsfaktor von über 100.

Das Problem in der Mikro- und Nanotechnik ist, dass bei einer Verkleinerung der Bauteilgrößen die Oberflächenkräfte wie Adhäsion, Reibung und Oberflächenspannung zunehmen (JUNG et al., 2008). Vor allem die Zunahme der Adhäsionskraft zwischen den Oberflächen ist kritisch, denn diese gilt als Hauptversagensursache bei Mikro- und Nano-Geräten (CAI et al., 2008; BUTT et al., 2009; NOSONOVSKY et al., 2008b). Abhilfe schaffen superhydrophobe Oberflächen, indem die Oberflächen flüssiges Wasser abstoßen und dadurch die Tropfenmobilität durch verringerte Reibung erhöhen (C.-H. CHOI et al., 2006; KARAPETSAS et al., 2016). Zudem lassen sich die Tröpfchen gezielt durch die Strukturierung der Oberfläche mit superhydrophoben und -philen Bereichen steuern (GOGOLIDES et al., 2015; N. OLIVEIRA et al., 2010). Die Tropfen lassen sich durch einfache Gestaltung der Ober-

fläche beschleunigen, abbremsen und verschmelzen (DRAPER et al., 2012; GOGOLIDES et al., 2015). Dies könnte vor allem für Analyse- und Nachweisgeräte nützlich sein (DRAPER et al., 2012).

Der Trend geht immer mehr zu miniaturisierten Analysegeräten, da nur geringe Mengen biologischer Proben erforderlich sind und weniger teure Reagenzien benötigt werden. Das führt zu Kosteneinsparungen. Zudem wird dadurch der Abfall reduziert und parallele Nachweise können leicht durchgeführt werden. Die Herstellung von Chips hat in diesem Bereich große Fortschritte gemacht. Allerdings verhindern die hohen Herstellungskosten und der Bedarf an hochentwickelten Instrumenten eine breite Anwendung in der Klinik. Darum werden kostengünstige, einfache und schnelle Nachweisgeräte für die klinische Diagnose und für die Untersuchung chemischer oder biologischer Proben benötigt. (LINDSTRÖM et al., 2010)

Es hat sich gezeigt, dass superhydrophobe Substrate in innovativen analytischen Lösungen eingesetzt werden können. Es wurde ein analytischer Lab-on-Chip-Sensor entwickelt, bei dem die Tropfen mit Analyten auf die superhydrophobe Oberfläche aufgebracht werden und im Inneren des Tropfen anschließend eine Nachweisreaktion stattfindet. Der Vorteil von superhydrophoben Oberflächen dabei ist, dass der Tropfenschwerpunkt umso höher liegt, je abweisender die Oberfläche ist. Dadurch können die physikalischen und chemischen Abläufe im Inneren des Tropfens sehr detailliert beobachtet werden. Zudem werden Verunreinigungen auf dem Substrat verhindert und eine Wiederverwendung wird ermöglicht. Durch die superhydrophoben Lab-on-Chip Sensoren ist ein hoher Durchsatz bei geringen Kosten möglich. (LINDSTRÖM et al., 2010)

Sobald Flüssigkeiten durch Mikrokanäle geleitet werden müssen, helfen superhydrophobe Oberflächen den Stromverbrauch gering zu halten, indem sie den Strömungswiderstand erheblich verringern (GOGOLIDES et al., 2015; TSEREPI et al., 2006).

4.3.2 Anwendungen in der Life Science

In der Life Science werden Ansätze unternommen, Zellscreenings mit Hilfe von superhydrophoben Mikro-Arrays durchzuführen. Bei herkömmlichen Mikro-Arrays besteht das Problem der Kreuzkontamination und der Zellmigration von benachbarten Spots. Dadurch kommt es zu einer verringerten Qualität der Daten. Durch superhydrophobe Abgrenzungen der einzelnen Arrays wird den Problemen entgegengewirkt und es wird eine hohe Dichte und Integration erzielt. (ERFLE, NEUMANN, LIEBEL et al., 2007; ERFLE, NEUMANN, ROGERS et al., 2008; GEYER et al., 2011; UEDA et al., 2013)

Ein weiterer Anwendungspunkt von superhydrophoben Oberflächen ist die kontrollierte Freisetzung von wasserlöslichen in-vitro Medikamenten. Dies könnte vor allem bei Langzeitbehandlungen von Schmerzen und chronischen Krankheiten, sowie bei der Vorbeugung des Wiederauftretens von Tumoren eingesetzt werden. Dabei befinden sich die Medikamente auf einer Netzstruktur (vgl. Abbildung 4.16). Auf der superhydrophoben Netzoberfläche liegt der Cassie-Baxter-Zustand vor.

Die Luft dient als Barriere zwischen den Maschen, auf denen sich die Medikamente befinden, und der menschlichen Umgebung. Durch den bewusst begrenzt stabilen Cassie-Baxter-Zustand wird mit der Zeit die Luft durch körpereigenes Wasser verdrängt und die Medikamente werden über einen längeren Zeitraum verzögert freigesetzt. (YOHE, COLSON et al., 2012)

YOHE, HERRERA et al. (2012) wiesen eine Medikamentenabgabe gegen Dickdarmkrebs über einen Zeitraum von 90 Tagen nach.

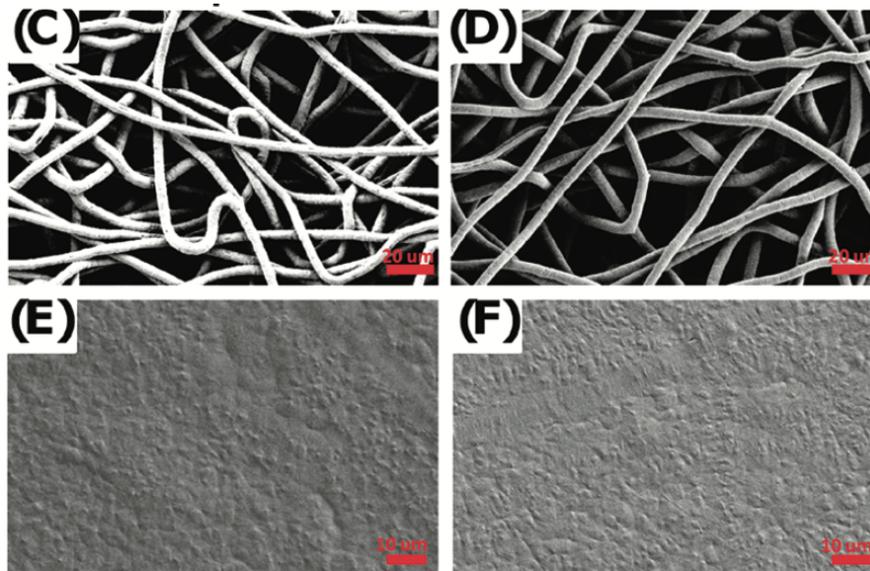


Abbildung 4.16: REM-Aufnahme von (c, d) gesponnenen Netzstrukturen und (e, f) geschmolzenen Netzstrukturen
(übernommen aus (YOHE, COLSON et al., 2012), Abb. 1 c-f)

Superhydrophobe Oberflächen ermöglichen die Herstellung von sphärisch geformten Partikeln. So können zum Beispiel Hydrogelkügelchen hergestellt werden. Die Tropfen nehmen auf der superhydrophoben Oberfläche eine sphärische Gestalt an, während sie vernetzen und in dieser Form aushärten. Die gefertigten Hydrogelkügelchen dienen als Reservoir für die Freisetzung bioaktiver Wirkstoffe. Die bisherige Herstellung solcher Kügelchen ist teuer und es fallen Abfallrückstände, sowie organische Lösungsmittel an. Außerdem werden hohe Temperaturen oder hohe mechanische Kräfte benötigt. Dadurch werden die in den Kügelchen eingekapselten Moleküle wie lebende Zellen, und andere Mikroorganismen beschädigt. Zudem härten die Tropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche einzeln aus, wodurch Aggregationen vermieden und mehrschichtige Partikel hergestellt werden können. Die gehärteten Tropfen mit lebenden Zellen können nun implantiert werden. Durch die Hydrogele erhalten die Zellen ihre Lebensfähigkeit und können über einen Zeitraum von 20 Tagen freigesetzt werden (M. OLIVEIRA et al., 2011; SONG et al., 2010; A. LIMA, SHER et al., 2012)

A. LIMA, CORREIA et al. (2013) beschrieben die Herstellung von Gelen auf Chitosanbasis. Diese sind interessante implantierbare Systeme, da die Kügelchen bei Raumtemperatur handlich und flexibel

sind und erst nach der Implantation durch die Erhöhung der Temperatur auf 37° Körpertemperatur an Steifigkeit gewinnen. Die Weichheit und Flexibilität des Systems kann potenziell genutzt werden, um Zellen und therapeutische Moleküle mit weniger invasiven Verfahren zu implantieren. (A. LIMA, CORREIA et al., 2013)

PUGA et al. (2013) beschichteten die Chitosanbasis-Hydrogele mit Pektin. Die Hydrogele sind mit Antitumor-Medikamenten gefüllt und dienen der oralen Verabreichung. Die Beschichtung mit Pektin verbessert die Kontrolle der Wirkstofffreisetzung unter sauren Bedingungen, verhinderte die Freisetzung im Magen und ermöglicht die Freisetzung im Darm, wo der Wirkstoff absorbiert werden soll. (A. LIMA, CORREIA et al., 2013)

Aufbauend darauf beschäftigt sich die Wissenschaft mit Materialien, die sich nach einem längeren Zeitraum von selbst abbauen. Die Idee dahinter ist, Implantate nicht mehr chirurgisch entfernen zu müssen. (CIASCA et al., 2016)

Generell können superhydrophobe Oberfläche dem Korrosionsschutz dienen (XUE et al., 2010). Vor allem bei Zahnimplantaten aus Titan (Ti) wird die Lebensdauer durch Korrosion, verursacht durch Bakterien, die Lochfraß betreiben, verkürzt (GIL et al., 2012). Eine superhydrophobe Beschichtung des Titans hilft, Wasser in jeder Form, sowie Bakterien fernzuhalten und somit die Funktion des Implantats über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten.

Es wurden viele Methoden angewandt, um die Oberflächen solcher Materialien zu verändern. Die meisten Materialien, die so verändert wurden, dass sie ein superhydrophobes Verhalten aufweisen, sind jedoch nicht für Anwendungen im menschlichen Körper geeignet. Der Grund hierfür ist, dass die Materialien keine biokompatiblen Eigenschaften aufweisen oder sogar aufgrund chemischer Instabilität zu unerwünschten Wechselwirkungen führen können. (A. C. LIMA et al., 2015)

In der Natur ist eine Funktion von superhydrophilen Oberflächen das Sammeln von Wasser aus der Atmosphäre, um das Überleben des biologischen Systems unter extremer Trockenheit zu gewährleisten (J. WANG et al., 2009). Die bekanntesten Beispiele sind der Wüstenkäfer, die Kakteenstacheln und die Spinnenseide (J. WANG et al., 2009). Gegenteilig dazu könnten superhydrophobe Oberflächen als Entfeuchtungsfunktion für empfindliche Bauteile und Sensoren in medizinischen Geräten dienen.

4.4 Eigenschaften für unterschiedliche Medien

Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten außerhalb vom Labor verdeutlichen, dass nicht nur destilliertes Wasser zur Anwendung kommt. In diesem Kapitel soll anhand der Literatur aufgezeigt werden, inwiefern sich Fluide im Vergleich zu Wasser auf den superhydrophoben Oberflächen verhalten.

Wie sich Tropfen verhalten ist von vielen Faktoren wie der Oberflächenspannung und der Oberflächenenergie abhängig. Superoleophobie und Superamphiphobie ist schwieriger zu erzielen als Superhydrophobie, da Wasser eine größere Oberflächenspannung besitzt als Öle und Alkane (GOGOLIDES et al., 2015).

HU et al. (2014) untersuchten das Verhalten von Wasser und Glycerin auf dreieckigen, kreisförmigen und hexagonalen mikro-nanostrukturierten Oberflächen (vgl. Abbildung 5.9). Stieg der Kontaktwinkel bei Wasser an, blieb der Kontaktwinkel bei Glycerin nahezu gleich (vgl. Tabelle 4.1). Mit größer werdendem Kontaktwinkel neigten die Gleitwinkel beider Flüssigkeiten dazu, kleiner zu werden.

Tabelle 4.1: Kontakt- und Gleitwinkel von Wasser und Glycerin auf kreisförmigen, dreieckigen und hexagonalen Oberflächenstrukturen
(HU et al., 2014)

Kontaktwinkel Wasser	Gleitwinkel Wasser	Kontaktwinkel Glycerin	Gleitwinkel Glycerin
158°	15°	162°	28°
165°	2°	164°	4.6°
166°	9.6°	159°	19.6°
167°	6.5°	161°	6.6°
171°	0.5°	164°	2.2°

CAO et al. (2015) untersuchten Wasser, gemischt mit verschiedenen Ethanolkonzentrationen (1:5, 3:5, 5:5 Volumenverhältnis), auf für Wasser superhydrophoben Oberflächen. Je höher die Ethanolkonzentration war, desto geringer war der Kontaktwinkel. Oberflächen mit einer Mikrostruktur verloren ihre Superhydrophobie bei einem Konzentrationsverhältnis von 3:5, Mikro-Mikro-Strukturen dagegen erst bei einem Verhältnis von 5:5. Die Oberflächen mit Mikro-Nano- und Mikro-Nano-Nano-Strukturen konnten den Cassie-Baxter-Zustand über alle Konzentrationsverhältnisse aufrecht erhalten (vgl. Abbildung 4.14). (CAO et al., 2015)

5 Bisher verwendete Fertigungsverfahren / Stand der Technik

Grundsätzlich können superhydrophobe Oberflächen auf zwei Arten hergestellt werden. Die erste Möglichkeit ist das Aufrauen einer Oberfläche (stochastische Morphologie). Die zweite Möglichkeit ist das gezielte Herstellen von Oberflächenstrukturen. Ist die Oberflächenenergie eines Substrates niedrig, so kann die Superhydrophobie allein durch die Oberflächenmorphologie erzielt werden und es ist keine Oberflächenmodifikation notwendig. (FERNÁNDEZ et al., 2017)

Ist die Oberflächenenergie eines Substrates zu hoch, so ist ein Beschichtungsschritt mit einem Material, welches eine niedrige Oberflächenenergie besitzt, notwendig (H. CHEN et al., 2018; FERNÁNDEZ et al., 2017). Die Beschichtungen nutzen sich jedoch leicht ab, da diese mechanisch sehr anfällig sind (FERNÁNDEZ et al., 2017). Zu den Materialien mit niedrigen freien Oberflächenenergien zählen Polydimethylsiloxan (PDMS), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) (vgl. Tabelle 3.1) (FERNÁNDEZ et al., 2017).

Eine Oberflächenmodifikation auf einer glatten Oberfläche reicht nicht aus, um Superhydrophobie zu erzielen. So fand KAMUSEWITZ et al. (1999) heraus, dass die Wachsbeschichtung der Lotusblätter auf einer glatten Struktur zu einem Kontaktwinkel von etwa 103° führt. Erst durch die Kombination mit der hierarchischen Oberflächenstruktur werden die wesentlich größeren Kontaktwinkel um die 160° erzielt (KAMUSEWITZ et al., 1999). Selbst mit der funktionellen CF_3 -Gruppe, welche eine sehr niedrige Oberflächenenergie von nur 6.7 mJ m^{-2} aufweist, kann lediglich ein Wasserkontaktwinkel von 119° erreicht werden (KUAN et al., 2008).

Die grundlegenden Herstellungsmethoden sind das Top-Down, das Bottom-Up und kombinierte Ansätze (MAGHSOUDI et al., 2020).

Bottom-Up

Zu den Bottom-Up-Ansätzen gehört die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die elektrochemische Abscheidung, die Layer-by-Layer-Abscheidung und die Sol-Gel-Methoden. Das Ergebnis der Bottom-Up-Methoden sind mikro-nano-skalige superhydrophobe Oberflächen. Die Oberflächen besitzen ein sehr geringes Luftvolumen und sind aufwändig, als auch teuer in der Herstellung. (MAGHSOUDI et al., 2020)

Top-Down

Zu den Top-Down-Methoden zählt die Elektronenstrahlolithographie, die LIGA-Technik, das Templating, die Mikrobearbeitung, die Plasmabehandlung und das Ätzen. Die Methoden basieren auf der Entfernung von Materialien von der Oberfläche, um eine geeignete Oberflächenstruktur zu erzeugen. (MAGHSOUDI et al., 2020)

Neben der Herstellung mit Schablonen können superhydrophobe Oberflächen mit Methoden der Sprühbeschichtung, der Schleuderbeschichtung, der Plasma-Oberflächenbehandlung, der SAM-Beschichtung, der Tauchbeschichtung oder dem Elektrosponning gefertigt werden. Diese Methoden werden auf hydrophoben Oberflächen angewandt, um Superhydrophobie zu erhalten. Sie sind in der Industrie jedoch nicht praktikabel, da sie nur in den ersten Produktionsschritten eingesetzt werden können. Weitere Nachteile sind der geringe Automatisierungsgrad, die Begrenzung an verfügbaren Materialien und die hohe notwendige Spezialisierung der erforderlichen Geräte. (MAGHSOUDI et al., 2020)

In den folgenden Kapiteln 5.1 und 5.2 werden die recherchierten Fertigungsverfahren beschrieben. Manche der dabei verwendeten Materialien (häufig Metalle) weisen eine geringe Oberflächenenergie auf. Diese Materialien werden in einem weiteren Schritt chemisch-physikalisch modifiziert, um durch verringerte Oberflächenenergien superhydrophobe Eigenschaften zu erhalten (Y. LIU et al., 2012).

Bei der direkten Replikation von superhydrophoben Blättern, wie Lotusblättern, besteht die Gefahr, dass die Blätter während der Replikation degenerieren (VERBANIC et al., 2014). Außerdem ist es schwierig, weiche Blätter, welche nur einmalig verwendet werden können, auf metallische Formen zu übertragen (NOH et al., 2010). Somit eignen sich die direkten Replikationen nur für sehr kleine Stückzahlen und nicht für den industriellen Einsatz. Aus diesem Grund werden natürliche superhydrophobe Blätter als Templates in dieser Arbeit nicht betrachtet.

5.1 Fertigungsverfahren zur Erzeugung von Strukturen in Metall und Silizium

In dem folgenden Kapitel werden die konventionellen Fertigungsmethoden aus der Literaturrecherche zur Herstellung von Strukturen in Metall und Silizium aufgezeigt. Dabei werden die Ergebnisse der Fertigung mit Plasma, in einem Tauchbad und mit einem Laser beschrieben. Am Ende der Teilkapitel zu den jeweiligen Fertigungsverfahren folgt eine tabellarische Zusammenfassung mit den verwendeten Substratmaterialien, den Kontakt- und Gleitwinkeln, sowie der Kontaktwinkelhystere, welche mit den jeweiligen Verfahren erzielt werden konnten. Die Kontakt-, sowie die Gleitwinkelmessungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit destilliertem Wasser durchgeführt.

5.1.1 Plasmabearbeitung

Bei den Plasmabearbeitungsverfahren DRIE und induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) erfolgt im ersten Schritt eine lithographische Abscheidung eines Fotolackes, welcher die zu ätzende Struktur vorgibt.

Im zweiten Schritt erfolgt der eigentliche Ätzschritt mit Hilfe von Plasmagas. Im Falle des DRIE-Prozesses, welcher auch unter dem Begriff Bosch-Prozess bekannt ist, wird Schwefelhexafluorid (SF_6)- und Oktafluorocyclobutan (C_4F_8)-Gas angewendet. In abwechselnden Zyklen wird das Silizium durch das SF_6 -Gas geätzt und die Seitenwände durch das C_4F_8 -Gas passiviert (vgl. Abbildung 5.1). (KANG et al., 2008)

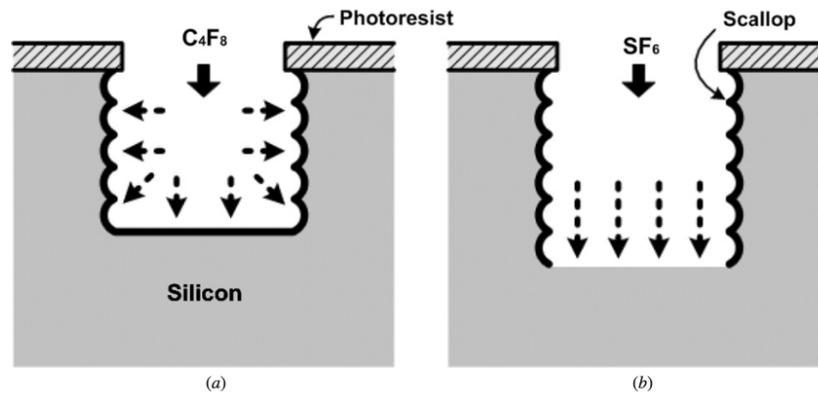


Abbildung 5.1: Funktionsprinzip des Bosch-Prozesses DRIE
Seitenwandpassivierung durch (a) C_4F_8 -Gas, (b) Silikonätzen durch SF_6 -Gas
(übernommen aus (KANG et al., 2008), Abb. 1a, b)

Ein Vorteil des DRIE-Prozesses ist, dass durch den Abscheidungs-Zyklus der separate Beschichtungsschritt wegfällt, um die Oberflächenenergie zu senken (KANG et al., 2008). Allgemein kann durch Plasmabearbeitung ein sehr hohes Aspektverhältnis erzielt werden (YEH, 2014). Die plasmagestützten Fertigungen sind mit geringen Kosten, einer hohen Auflösung, einer großflächigen Produktion, einer hohen Stückzahl, einem flexiblen Design und einer breiten Anwendung verbunden (YANG et al., 2009; MOONEN et al., 2011). Die Fertigungsdauer beträgt nur wenige Minuten und die Höhe der zu fertigenden Strukturen ist über die Dauer der Plasmabehandlung bestimmbar (TSEREPI et al., 2006). Der Nachteil des Verfahrens ist, dass Z. MA et al. (2013) zwischen dem theoretischem und dem experimentellen Kontaktwinkel einen Unterschied von 12 bis 16° feststellten. Der Grund hierfür war ein gemischter Benetzungszustand (vgl. Abbildung 5.2) (Z. MA et al., 2013). Bezüglich der Nano- und Mikrosäulen konnte kein eindeutiger Wenzel- oder Cassie-Baxter-Zustand zugeordnet werden (vgl. Abbildung 5.2) (Z. MA et al., 2013). Die Abbildung 5.3 zeigt, wie der reale, hybride Benetzungszustand ausgesehen haben könnte (HE et al., 2011).

DRIE

DASH et al. (2011) stellten mit dem DRIE-Verfahren Säulen auf einem oxidierten Silizium-Wafer her (vgl. Abbildung 5.4). Die freigeätzten Säulen hatten eine Höhe von 32 μm und eine Breite von 13, 27 und 33 μm (DASH et al., 2011). Für die Superhydrophobie wurde anschließend eine Beschichtung mit Teflon durchgeführt (DASH et al., 2011).

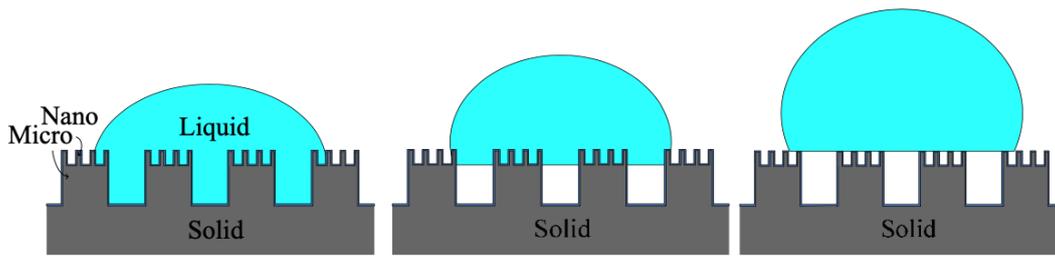


Abbildung 5.2: **Drei vorgeschlagene Benetzungszustände von Flüssigkeitstropfen bezüglich Mikro-Nano-Strukturen, (links) Wenzel-Wenzel-Zustand, (Mitte) Cassie-Wenzel-Zustand, (rechts) Cassie-Cassie-Zustand**
(übernommen aus (Z. MA et al., 2013), Abb. 8)

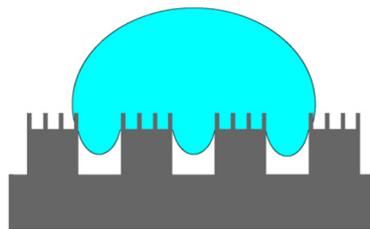


Abbildung 5.3: **Schematische Darstellung eines hybriden Benetzungszustands auf einer Mikro-Nano-Struktur**
(übernommen aus (Z. MA et al., 2013), Abb. 12)

KANG et al. (2008) wendeten dasselbe Verfahren an. Allerdings entfernten sie nach dem ersten Ätzdurchgang den Fotolack, um einen zweiten Ätzdurchgang durchzuführen. Die finale Struktur ist in der Abbildung 5.5 dargestellt. Die Mikrosäulen wiesen eine Grundfläche von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ und eine Höhe von $40 \mu\text{m}$ auf. Die Nanospitzen hatten eine Breite von 200 nm , gemessen $1 \mu\text{m}$ unterhalb der Spitze, eine Länge von 20 bis $30 \mu\text{m}$ und einen Abstand von etwa $1.5 \mu\text{m}$. (KANG et al., 2008)

SUN et al. (2010) erzielten mit dem DRIE einskalige kegelförmige Nanostrukturen auf einem Silizium-Wafer. Die Nanokegel hatten eine Höhe von 2 bis $3 \mu\text{m}$, einen Durchmesser von weniger als 50 nm und eine hohe Dichte durch einen Abstand von 400 nm (vgl. Abbildung 5.6). Durch das Ätzgas wurden gleichzeitig Fluorpolymere abgeschieden. SUN et al. (2010) gelang es auch, zweiskalige Mikro-Nano-Strukturen herzustellen. Diese Strukturen haben jedoch einen bis zu 10° kleineren Kontaktwinkel und sind dadurch robuster gegenüber der einskaligen Struktur. (SUN et al., 2010)

CALLIES et al. (2005) stellten Mikrosäulen durch DRIE auf einem Silizium-Wafer her, mit einem Säulendurchmesser von $2 \mu\text{m}$, einer Höhe von $14 \mu\text{m}$ und einer Dichte von 1% .

HU et al. (2014) erzeugten auf einem Silizium-Wafer $4 \mu\text{m}$ hohe Mikrosäulen mit Silizium-Nanodrähten an der Spitze.

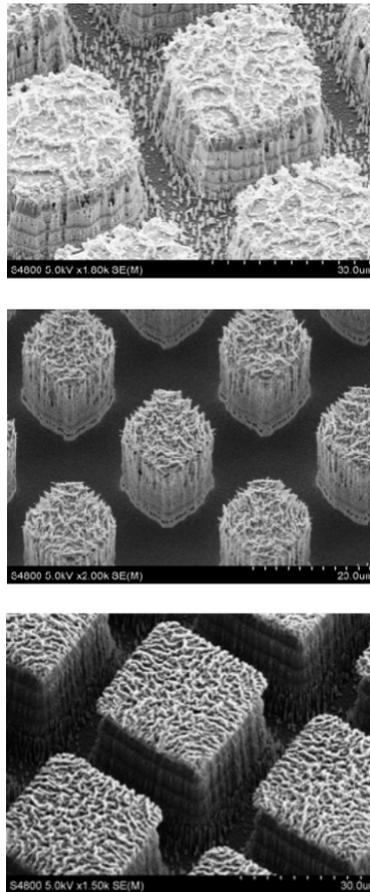


Abbildung 5.4: Mit DRIE hergestellte Säulen, mit einer Breite von (oben) 27 μm , (Mitte) 13 μm und (unten) 33 μm
(übernommen aus (DASH et al., 2011), Abb. 2a, b, c)

L. CHEN et al. (2010) fertigten auf einem Silizium-Wafer durch das DRIE zylindrische Säulen mit verschiedenen Durchmesser von 24 bis 120 μm , einer Höhe von 3 und 6 μm und einem Abstand von 4 bis 30 μm . Um Superhydrophobie zu erzielen, wurde die Oberfläche mit Perfluor-Trichlorsilan bedampft und anschließend über mikrowellenplasmagestützte CVD Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden. Es wurde ein Kontaktwinkel von 160° und einen Gleitwinkel von 5° gemessen. (L. CHEN et al., 2010).

Ein mit Siliziumdioxid (SiO_2)-Kugeln beschichteter Silizium-Wafer wurde von Y. ZHANG et al. (2008) über DRIE geätzt. Es entstanden stochastisch verteilte Hügel mit einer Höhe von einigen zehn Mikrometern und einem Durchmesser von etwa 15 μm (vgl. Abbildung 5.7). Dabei dienen die SiO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 20 μm als stochastische Maskierung im Ätzprozess. Auf den Mikrostrukturen befanden sich durch das Ätzen stochastische Nanostrukturen. (Y. ZHANG et al., 2008)

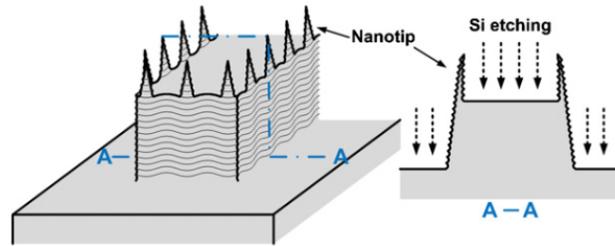


Abbildung 5.5: Nanospitzen mit Nanovertiefungen, gefertigt durch zweifachen DRIE-Prozess (übernommen aus (KANG et al., 2008), Abb. 2d)

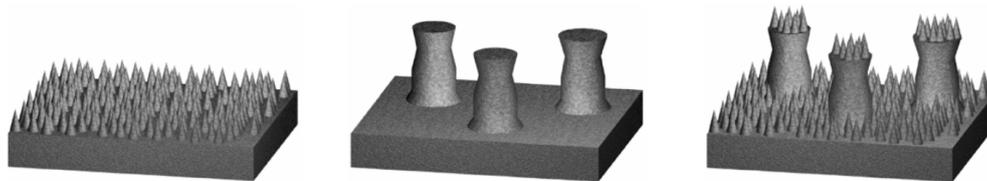


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung von mit DIRE hergestellten Mikrosäulen und Nanokegeln, (links) Nanosäulen, (Mitte) Mikrosäulen, (rechts) Nanokegel auf Mikrosäulen (übernommen aus (SUN et al., 2010), Abb. 1a, b, c)

Y. LIU et al. (2012) wendeten das reaktive Ionenätzen auf einem mit Platin geätzten Siliziumcarbid-Wafer an. Sie stellten fest, dass die Oberflächenrauheit mit der Ätzzeit zunahm. Nach einer Ätzzeit von 60 Minuten wurde eine mittlere Rauheit von etwa 59 nm und eine maximale Rauheit von 471 nm erzielt. Die durchschnittliche Porengröße betrug 100 nm. Mit dem RIE konnte eine hohe Dichte an porösen Strukturen und große Ätztiefen von 340 nm erzielt werden. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie war eine Beschichtung notwendig, um diese zu senken und superhydrophobe Eigenschaften zu erzielen. (Y. LIU et al., 2012)

Nach einer vierwöchigen Lagerung des beschichteten Wafers bei einer Luftfeuchtigkeit von 85 % und einer Temperatur von 85 °C, behielt dieser seine superhydrophoben Eigenschaften bei. Die Oberflächenmorphologie wies zudem eine Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen auf (pH-Wert 1 bis 14) (Y. LIU et al., 2012).

Z. MA et al. (2013) verwendeten als Substratmaterial einen mit Aluminium beschichteten Silizium-Wafer. Zuerst wurde die Aluminiumschicht und anschließend der Siliziumwafer geätzt. In einem ersten DRIE Verfahren wurden die Mikro-Siliziumsäulen mit einer Tiefe von 20 μm freigelegt. Die Nano-Säulen wurden in einem zweiten DRIE Verfahren freigelegt und besaßen einen Durchmesser von 0.3 μm , eine Höhe von 5 μm und einen Abstand von 1.7 μm . Das Aspektverhältnis der Nanosäulen betrug mehr als 16. Die Besonderheit bei der gefertigten Struktur war, dass sich die Nanosäulen auf den Erhebungen der Mikrosäulen, als auch in den Vertiefungen zwischen den Mikrosäulen herstellen lassen (vgl. Abbildung 5.8). Die Strukturdurchmesser konnten mit einer Genauigkeit von 95 %

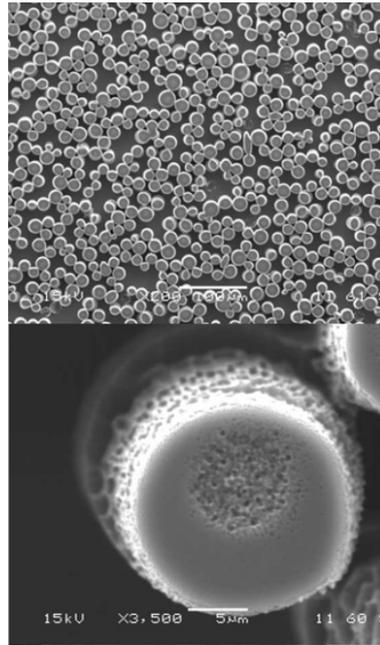


Abbildung 5.7: **Mit DRIE geätzte hügelige Oberfläche, (oben) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der geätzten Oberfläche mit Hügeln, (unten) Details eines einzelnen Hügels mit nanoskaliger Rauheit**
(übernommen aus (Y. ZHANG et al., 2008), Abb. 2a, b)

gefertigt werden. (Z. MA et al., 2013)

HU et al. (2014) stellten über das DRIE mit SF_6 und einem anschließenden Ätzprozess im Tauchbad kreisförmige, dreieckige und hexagonale Oberflächen her (vgl. Abbildung 5.9). Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in der Tabelle 4.1 aufgeführt

ICP

S.-S. LIU et al. (2013) wendeten ICP zur Bearbeitung von Silizium-Wafern an. Das Ergebnis waren hydrophobe, mikroskalige, quadratische Säulenarrays. Die Mikro-Säulen wiesen eine Grundfläche von $10 \times 10 \mu\text{m}$ und eine Höhe von $18 \mu\text{m}$ auf. Um Superhydrophobie zu erzielen, erfolgte eine Modifikation mit Octadecyl-Trichlorisilan (OTS). Durch die Oberflächenmodifikation entstand auf und zwischen den Mikro-Säulen eine nanoskalige inselartige Rauigkeit, mit einem Durchmesser von 70 nm , einer Höhe von 5 nm und einem Abstand von 95 nm . Die Tropfen verblieben auf der Oberfläche in einem stabilen Cassie-Zustand. (S.-S. LIU et al., 2013)

CAO et al. (2015) stellten mittels ICP Mikrosäulen auf Silizium her. Die kreisförmigen Säulen hatten einen Durchmesser von $15 \mu\text{m}$, eine Höhe von $30 \mu\text{m}$ und einen Abstand von $60 \mu\text{m}$. Es folgte eine Abscheidung von CuO-Nanoblättern und ZnO-Nanodrähten (vgl. Kapitel 4.2, Abbildung 4.15).

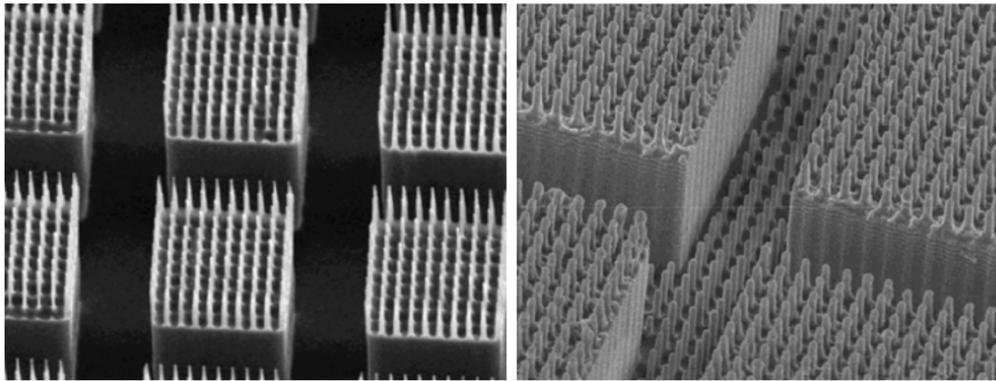


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen von Mikro-Nano-Strukturen, (links) Nanosäulen auf den Mikrosäulen, (rechts) Nanosäulen auf und zwischen den Mikrosäulen (übernommen aus (Z. MA et al., 2013), Abb. 2a, 6d)

YANG et al. (2009) stellten mit ICP Mikrorillen auf einem Silizium-Wafer her. Die Rillen hatten eine Länge von $2000\ \mu\text{m}$, eine Breite von $10\ \mu\text{m}$, und eine Höhe von $50\ \mu\text{m}$. Die durchschnittliche Rauheit betrug $25\ \mu\text{m}$. Es folgte anschließend ein Ätzprozess im Tauchbad (vgl. Kapitel 5.1.2. (YANG et al., 2009))

In der folgenden Tabelle 5.1 sind die Substratmaterialien, die Kontur- und Gleitwinkel, sowie die Kontaktwinkelhysteresen der eben beschriebenen Literaturen zusammengefasst.

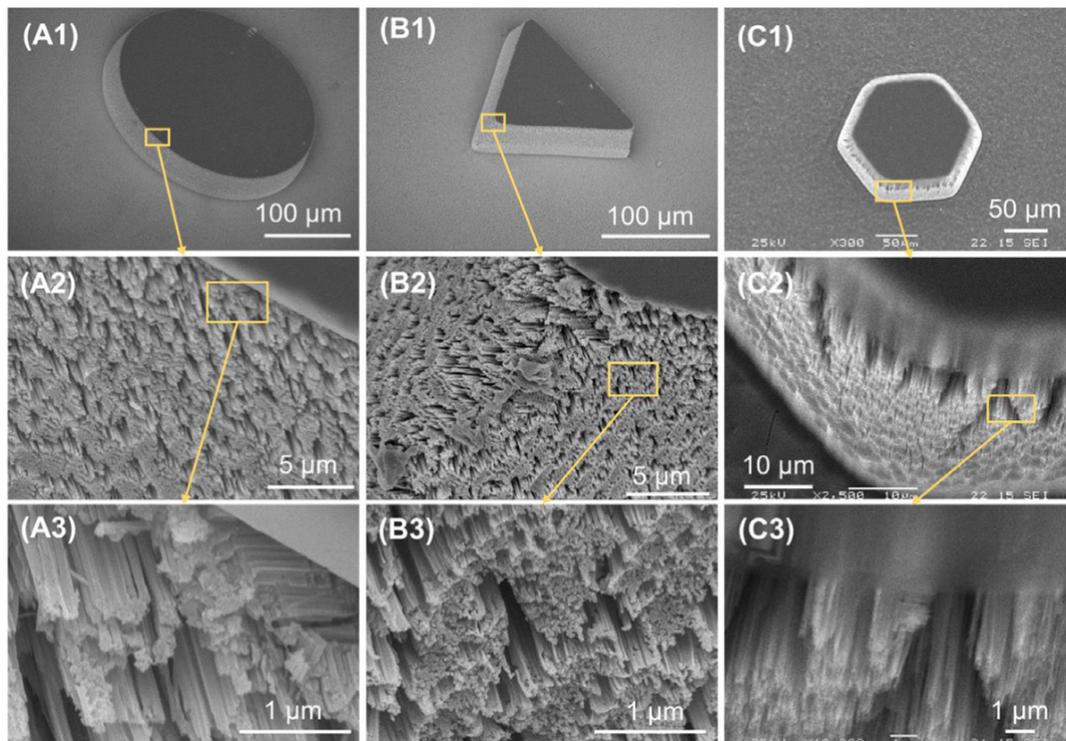


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen von (a) kreisförmigen, (b) dreieckigen und (c) sechseckigen Mikro-Nano-Strukturen (übernommen aus (HU et al., 2014), Abb. 3)

Tabelle 5.1: Übersicht über die mit Plasmabearbeitung hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Substratmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysteresis H
Z. MA et al., 2013	aluminiumbeschichtetes Silizium	154.1°	H < 4°
Z. MA et al., 2013	aluminiumbeschichtetes Silizium	151.4°	H < 4°
SUN et al., 2010	Silizium	160°	H 3°
DASH et al., 2011	Silizium mit Teflon	161°	G < 8°
Y. LIU et al., 2012	Siliziumcarbid mit Perfluor-Octyl-Trichlorsilan	169.2°	H 2.4°
SUN et al., 2010	Silizium mit Fluor	160°	
S.-S. LIU et al., 2013	Silizium mit Octadecyl-Trichlorislan	169.8°	H 3°
CALLIES et al., 2005	Silizium	180°	
HU et al., 2014	Silizium	158°	
HU et al., 2014	Silizium	165°	G 2°
HU et al., 2014	Silizium	167°	G 6.5°
HU et al., 2014	Silizium	171°	G 0.5°
HU et al., 2014	Silizium	166°	G 9.6°
YANG et al., 2009	Silizium	152.8°	
Y. ZHANG et al., 2008	Silizium mit SiO_2	160°	
KANG et al., 2008	Silizium	158.3°	
L. CHEN et al., 2010	Silizium mit Kohlenstoff und Perfluor-Trichlorsilan	160°	G 5°

5.1.2 Tauchbad

Mit der Fertigungsmethode des Tauchbads können, je nach verwendetem Medium, Strukturen abgeschieden oder geätzt werden. Verfahren mit der Verwendung von Tauchbädern sind einfach, schnell und sehr wirtschaftlich (BAI et al., 2018; B. ZHANG et al., 2012). Zudem sind die Abscheidungs- und Ätzprozesse gut über die zeitliche Exposition kontrollierbar (B. ZHANG et al., 2012).

WEI et al. (2014) tauchten eine 20 x 17.5 x 0.1 mm große Kupferfolie bei 60 °C in eine 0.03 M Ammoniaklösung. Bei einer Lagerung für drei Stunden in der Ammoniaklösung bildeten sich auf der Oberfläche Nanostäbchen aus Kupferoxid. Die Nanostäbchen hatten einen gleichmäßigen Durchmesser von 100 nm und waren stochastisch auf der Oberfläche verteilt. Dadurch bildeten sich Mikroblumenmuster (vgl. Abbildung 5.10). Bei einer Lagerung von sechs Stunden erhöhte sich die Dichte der Nanostäbchen, da sich über die längere Zeit mehr Kupferoxid bildete. Der Durchmesser der Stäbchen betrug nun 20 bis 50 nm. Nach einer Reaktionszeit von zwölf Stunden bildete sich aus den Blumenstrukturen Blattstrukturen aus. Nach einer 24-stündigen Lagerung verringerte sich der Durchmesser der Nanostäbchen auf etwa 10 nm. Die Dichte der Stäbchen war jedoch so hoch, dass diese radial zentriert auf der Kupferfolie wuchsen. Nach der Lagerung in der Ammoniaklösung wurden die Kupferfolien für 24 Stunden in 0.001 M Ethanollösung gelagert. Dadurch wurde die Oberfläche mit Thiolen modifiziert. Die gefertigten Kupferoxidoberflächen wiesen eine bessere Korrosionsbeständigkeit gegenüber reinem Kupfer auf. (WEI et al., 2014)

BAI et al. (2018) fertigten eine superhydrophobe Oberfläche auf einer Magnesiumlegierung mit den Maßen 10 x 20 x 5 mm. Magnesiumlegierungen werden aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit, Nicht-Toxizität und Biokompatibilität immer häufiger für biomedizinische Anwendungen verwendet (J. LIU et al., 2017). Problematisch ist jedoch die Korrosionsanfälligkeit (Y. CHEN et al., 2014). Die bisher verwendeten Maßnahmen für die Korrosionsbeständigkeit, wie die Mikro-Lichtbogen-Oxidation, sind zu teuer und komplex (BAI et al., 2018).

Die Magnesiumlegierung wurde für vier Stunden bei 95 °C in eine Lösung aus Reinstwasser und Ethanol getaucht. Anschließend erfolgte eine Modifikation der Oberfläche mit Stearinsäure. Die Oberfläche wies stochastisch verteilte Erhebungen und Rillen auf. Die Rillen stammten von der Vorbehandlung mit Schleifpapier. Die von BAI et al. (2018) gefertigten Oberflächen waren korrosionsbeständig. Innerhalb von sechzig Tagen verringerte sich der Kontaktwinkel lediglich um etwa 3°. (BAI et al., 2018)

SHIRTCLIFFE et al. (2004) schieden auf einer flachen Kupferfolie Kupfer aus einer sauren Kupfersulfatlösung ab, um verschiedene Rauheiten zu erzeugen.

Die von YANG et al. (2009) in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Silizium-Wafer mit Mikrorillen wurden in einem weiteren Schritt in einer Ätzlösung bestehend aus Flusssäure (HF), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Silbernitratlösung ($AgNO_3$) geätzt. Es entstanden stochastische, bruchartige Nanokristalle

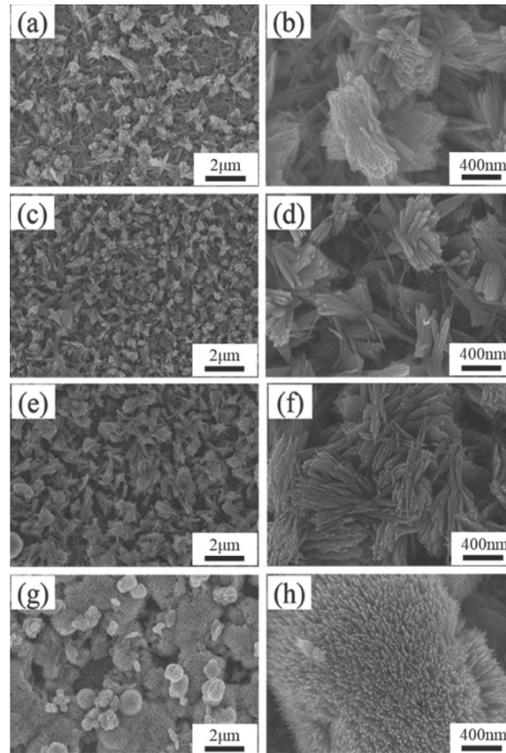


Abbildung 5.10: REM-Aufnahme eines CuO-Films, hergestellt durch Lagerung in Ammoniaklösung für (a, b) drei Stunden, (c, d) sechs Stunden, (e, f) zwölf Stunden und (g, h) vierundzwanzig Stunden (übernommen aus (WEI et al., 2014), Abb. 1)

auf den zuvor gefertigten Mikrorillen (vgl. Abbildung 5.11). Die durchschnittliche Rauheit der Nanokristalle betrug 155 nm. Anschließend erfolgte eine Oberflächenmodifizierung mit Perfluor-Decyl-Trichlorsilan (FDTS), welche über einen Monat lang die Superhydrophobie gewährleistete. (YANG et al., 2009)

XIU et al. (2010) ätzen einen Silizium-Wafer in (100)-Richtung mit Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung. Das Ergebnis waren 2 bis 4 μm hohe pyramidenförmige Strukturen. Anschließend wurde die Oberfläche mit einer Fluorkohlenstoffschicht hydrophobiert. Da die Struktur eine hohe Kontaktwinkelhysterese von 35° aufwies, folgte eine Abscheidung von 5 bis 10 nm kleinen Nanopartikeln aus Gold, um diese zu verringern (vgl. Abbildung 5.12). Die Abscheidung erfolgte über Elektronenstrahlverdampfung. Anschließend wurde eine Hydrophobierung mit einer Fluorkohlenstoffschicht durchgeführt. Auf der gefertigten Oberfläche wurde ein Kontaktwinkel von 168° und eine Kontaktwinkelhysterese von etwa 2° gemessen. (XIU et al., 2010)

TALESH et al. (2017) stellten auf einem Kupfersubstrat, durch Ätzen in einem Tauchbad mit Eisen(III)-chlorid (FeCl_3), blütenförmige Mikro-Nano-Strukturen her (vgl. Abbildung 5.13). Die Ätzzeit betrug

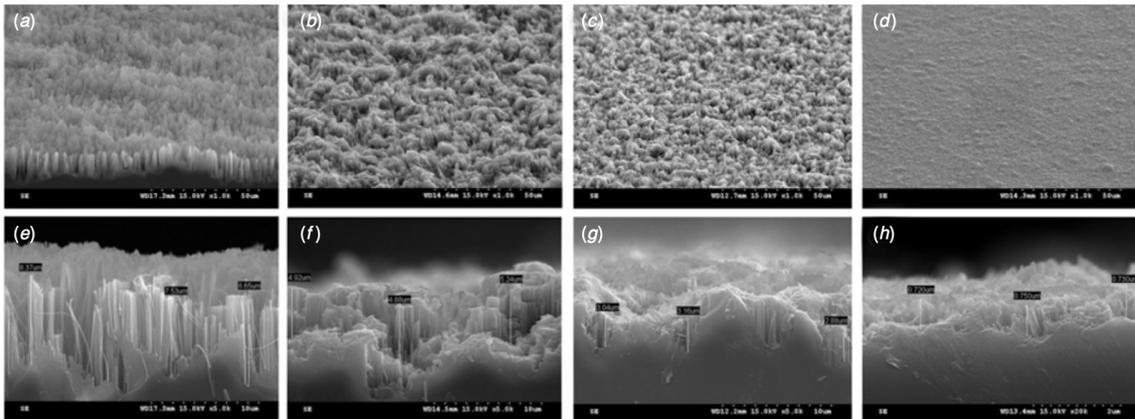


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme einer im Tauchbad geätzten Oberfläche für eine Dauer von (a, e) 1.5 min, (b, f) 3 min, (c, g) 4.5 min, (d, g) 6 min (übernommen aus (YANG et al., 2009), Abb. 6)

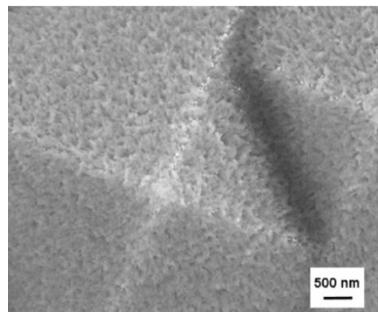


Abbildung 5.12: Si-Oberfläche mit zweiskaliger Mikro-Nano-Struktur, hergestellt über Ätzen und Abscheidung (übernommen aus (XIU et al., 2010), Abb. 3a)

eine bis fünfzehn Stunden. Anschließend folgte eine Oberflächenmodifizierung mit Stearinsäure. (TALESH et al., 2017)

KUAN et al. (2008) ätzten eine Siliziumoberfläche in einem Tauchbad mit einer HF- und anschließend in einer HF- $AgNO_3$ -Lösung. Die entstandenen Nanosäulen hatten verschiedene Durchmesser von 30 bis 100 nm und befanden sich auf Mikrosäulen. Es erfolgte anschließend eine Oberflächenmodifizierung mit Octadecyl-Trichlorsilan. (KUAN et al., 2008)

Im Kapitel 5.1.1 wurde beschrieben, wie CAO et al. (2015) Silizium-Nanosäulen herstellen. Es folgte eine Abscheidung von 200 und 1000 nm großen CuO-Partikeln, welche in einer Alkalilösung oxidiert wurden. Diese bildeten dreieckige Strukturen mit einer Höhe von 2 μm und einer Dicke von 10 bis 20 nm. Anschließend erfolgte die Abscheidung von ZnO-Partikeln, welche Nanosäulen bildeten. Die Nanosäulen hatten einen Durchmesser von 30 nm und eine Höhe von 400 nm. Bei der entstandenen Oberfläche handelte es sich um eine Mikro-Nano-Nano-Struktur, die gleichmäßig über der Oberfläche

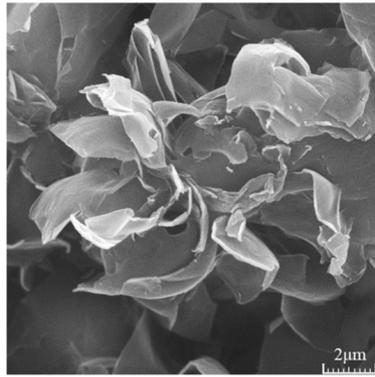


Abbildung 5.13: **REM-Aufnahme von blütenförmigen Mikro-Nano-Strukturen, gefertigt über Ätzen im Tauchbad**
(übernommen aus (TALESH et al., 2017), Abb. 5a)

verteilt waren. (CAO et al., 2015)

In der folgenden Tabelle 5.2 sind die Kontur- und Gleitwinkel, sowie die Kontakwinkelhysteresen neben den verwendeten Substratmaterialien der soeben beschriebenen Herstellungsverfahren zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Übersicht über die im Tauchbad hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Substratmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysteresis H
WEI et al., 2014	Siliziumcarbid	156.33°	
BAI et al., 2018	Magnesiumlegierung	155°	G 5°
SHIRTCLIFFE et al., 2004	Kupfer	160°	
L. GAO et al., 2006	Silizium	176°	H ~ 0°
LARMOUR et al., 2007	Zink mit $AgNO_3$	173°	G 0.64°
YANG et al., 2009	Silizium	162.3°	
YANG et al., 2009	Silizium mit FDTS	173.1°	G < 1°
XIU et al., 2010	Silizium mit Fluorkohlenstoff	166°	H 35°
XIU et al., 2010	Silizium mit Gold und Fluorkohlenstoff	168°	H 2°
TALESH et al., 2017	Kupfer	150°	G < 10°
KUAN et al., 2008	Silizium mit Octadecyl-Trichlorsilan	158°	
CAO et al., 2015	Silizium mit ZnO und CuO	161°	G 0.5°
CAO et al., 2015	Silizium mit ZnO	154.5°	G 3.8°
CAO et al., 2015	Silizium mit ZnO	160.6°	G 1°
CAO et al., 2015	Silizium mit ZnO und CuO	158.7°	G 1°

5.1.3 Laserbearbeitung

Für die Strukturierung von verschiedenen Oberflächenmorphologien auf Metall können Laser verwendet werden. Die Strukturgrößen sind dabei beschränkt durch den Fokusbereich des Laserstrahls. Innerhalb des Fokusbereiches findet eine stochastische Strukturierung statt. Der Vorteil der Laserbearbeitung ist die Erzeugung verschiedenster Strukturen abhängig von den Laserparametern wie der Laserleistung, der Anzahl der Laserpulse pro Spot, der Scan-Geschwindigkeit und der Überlappung (MORADI et al., 2013). Außerdem können gekrümmte Oberflächen strukturiert werden (NOH et al., 2010).

Der Nachteil von Lasern ist die lange Dauer, weshalb die mit Laser hergestellten Strukturen oft als Templates zur Replikation dienen (NOH et al., 2010). Eine weitere Schwierigkeit bei der Laserablation sind Ablagerungen auf der Oberfläche (JALIL et al., 2019). Diese kann vor allem bei der Verwendung als Template zu störenden Strukturen bei der Abformung mit Polymeren führen (JALIL et al., 2019).

NOH et al. (2010) erzeugten mit einem *Nd : YVO₄*-Picosekundenlaser (1064 nm) 10 μm große konische Mikrostrukturen auf Metall. Auf den Mikrostrukturen befanden sich 200 nm große Nanostrukturen. Die mit dem Laser gefertigten Mikro-Nano-Strukturen sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Es wurden verschiedene Laserfluenzen, Laserscan-Wiederholzeiten und -geschwindigkeiten verwendet. Die hergestellte Form wurde anschließend mit PDMS repliziert, da die Herstellung auf Metall zu viel Zeit in Anspruch nahm. Obwohl es sich bei dem PDMS Replikat um das Negativ der metallischen Mikro-Nano-Struktur handelte, war diese superhydrophob (NOH et al., 2010).

MORADI et al. (2013) verwendeten einen Ti:Saphir-Femtosekundenlaser (800 nm), um verschiedene Nanostrukturen auf Stahl zu erzeugen. Die Größe des Laserfokus betrug 30 μm . Die erste Struktur war parabolisch-säulenförmig (vgl. Abbildung 5.15, links). Die Strukturen waren 2 bis 3 μm lang und hatten einen Abstand von 400 bis 500 nm. Die zweite Struktur war ein länglich-sinusförmiges Säulenmuster mit einem Säulendurchmesser von 30 bis 45 μm und einer Höhe von 10 bis 35 μm (vgl. Abbildung 5.15, Mitte). Die dritte Struktur besaß eine dreifache Rauheit (vgl. Abbildung 5.15, rechts). Dabei handelte es sich um unregelmäßige Mikroperforationen, bedeckt mit kleinen Kugeln, welche kleine, nanoskalige Riffel aufwiesen. Die Mikrostrukturen hatten einen Durchmesser von etwa 45 μm und eine Höhe von etwa 45 μm , die Kugeln hatten einen Durchmesser von 2 bis 3 μm . Dabei war die Höhe immer größer als der Durchmesser. Vergrößerte man die Säulen, so verringerte sich die Kontaktwinkelhysterese. Nach der Strukturierung wurde die Oberfläche mit Fluoralkylsilan beschichtet. (MORADI et al., 2013)

STEELE et al. (2013) stellten durch ultraschnelle Laserbestrahlung mit einem Ti:Saphir-Laser (800 nm) eine superhydrophobe Titanoberfläche her. Es entstand eine kegelförmige Mikrostruktur, die mit Rauheiten im Nanobereich überlagert wurde (vgl. Abbildung 5.16). Die Mikrokegel hatten eine Höhe von 30 μm , einen Basisdurchmesser von 20 μm und einen mittleren Abstand der Kegel von etwa 15 μm . Anschließend wurde eine Fluoracrylpolymerschicht aufgesprüht. Die hergestellte Oberfläche

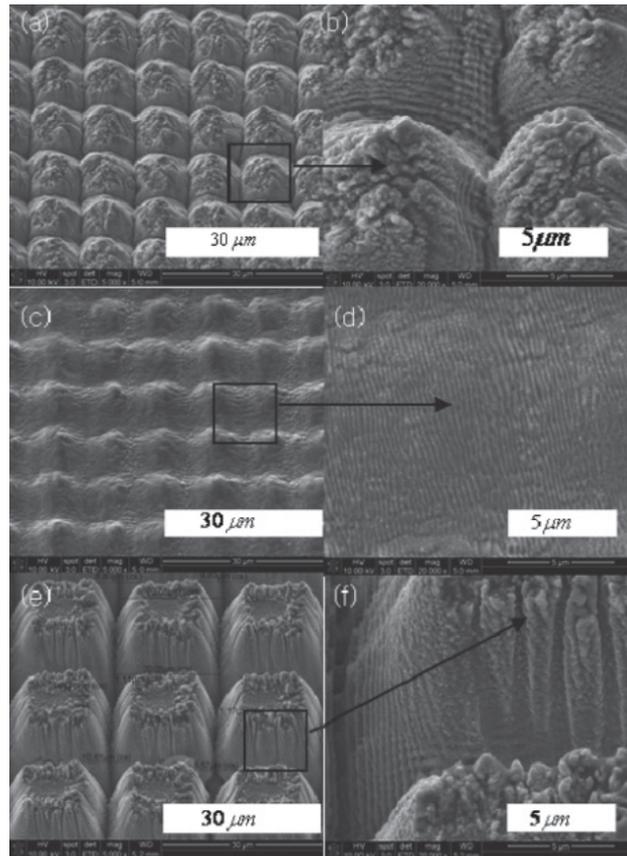


Abbildung 5.14: REM-Aufnahme einer durch Laserablation hergestellten Formoberfläche,
(a, b) Fluenz: 12.99 mJ cm^{-2} , Wdh.zeit: 50, Geschw.: 0.1 m s^{-1} ,
(c, d) Fluenz: 25.89 mJ cm^{-2} , Wdh.zeit: 10, Geschw.: 0.1 m s^{-1} ,
(e, f) Fluenz: 25.89 mJ cm^{-2} , Wdh.zeit: 50, Geschw.: 0.1 m s^{-1}
(übernommen aus (NOH et al., 2010), Abb. 2)

war mit 200 Abriebzyklen bis zum vollständigen Versagen der Mikrostruktur bei 1400 Gramm beständig gegenüber mechanischer Belastung. (STEELE et al., 2013)

X. WANG et al. (2018) verwendeten einen Pikosekunden-Laser, um auf einem $20 \times 20 \text{ mm}$ großen Nickeloxidsubstrat Mikrohögel mit Nanoerhebungen zu erzeugen (vgl. Abbildung 5.17). Der Fokussdurchmesser des Laserstrahls betrug $25 \mu\text{m}$. Die Hügel hatten einen Durchmesser von $15 \mu\text{m}$, einen Abstand von $25 \mu\text{m}$ und eine Höhe von $9 \mu\text{m}$. Die Nanoerhebungen hatten einen Abstand von 800 nm und eine Höhe von ca. 220 nm . Der Vorteil dieser Methode war die zeitgleiche Fertigung der Strukturen und die Senkung der Oberflächenenergie. Dies geschah, indem durch den Laser die Bildung einer unpolaren Kohlenstoffschicht stattfand. (X. WANG et al., 2018)

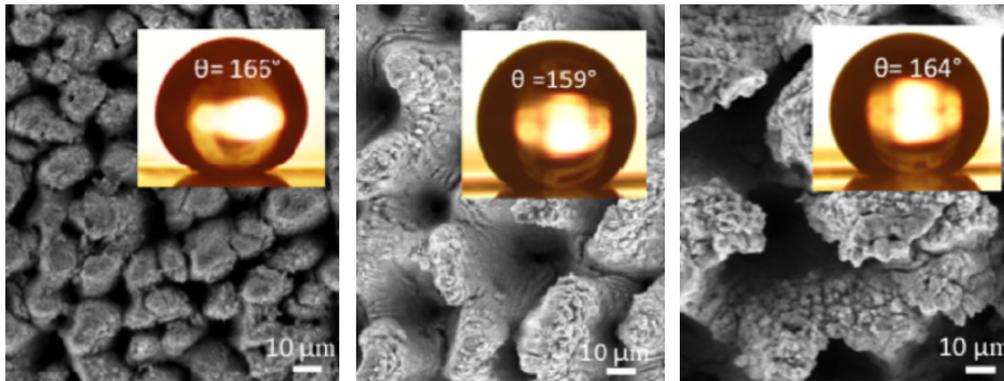


Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen von Nanomustern, hergestellt durch Laserbearbeitung (links) parabolisch-säulenförmige Struktur, (Mitte) länglich-sinusförmige Struktur, (rechts) dreifache Nanostruktur (übernommen aus (MORADI et al., 2013), Abb. 10d, 11c, 12c)

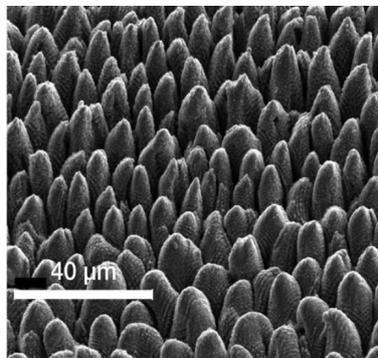


Abbildung 5.16: REM-Aufnahme von mikrostrukturiertem Titan, hergestellt durch Laserbearbeitung (übernommen aus (STEELE et al., 2013), Abb. 1b)

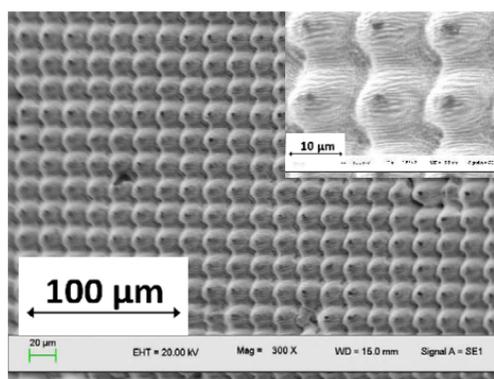


Abbildung 5.17: Mikrohügel mit Nanoerhebungen, gefertigt mit einem Pikosekunden-Laser (übernommen aus (X. WANG et al., 2018), Abb. 1c)

In der folgenden Tabelle 5.3 ist eine Übersicht der Substratmaterialien, Kontakt- und Gleitwinkel sowie Kontaktwinkelhysteresen über die soeben beschriebenen Laserverfahren dargestellt.

Tabelle 5.3: Übersicht über die mit Laser hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Substratmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysteresis H
MORADI et al., 2013	Stahl mit Fluoralkylsilan	159°	H 8-22°
MORADI et al., 2013	Stahl mit Fluoralkylsilan	164°	H 4-17°
STEELE et al., 2013	Titan mit Fluoracryl	165°	H 7°
X. WANG et al., 2018	Nickeloxid	159°	H < 5°

5.2 Fertigungsverfahren zur Erzeugung von polymeren Strukturen

Polymere haben eine etwa hundert Mal geringere Oberflächenenergie als metallische Werkstoffe (vgl. Tabelle 3.1) (MAGHSOUDI et al., 2020). Dadurch entfällt die Modifikation durch Beschichtungen, um die Oberflächenenergie zu verringern.

Der Vorteil von Polymerwerkstoffen ist die hervorragende Verarbeitbarkeit (MAGHSOUDI et al., 2020). Der Nachteil der Fertigung auf Kunststoffen ist die geringere Steifigkeit als bei Metallen. Besitzen die Polymerstrukturen ein hohes Aspektverhältnis, so kann sich die Geometrie und dadurch die superhydrophoben Eigenschaften verändern (Z. MA et al., 2013).

Relevante Verfahren für die Herstellung von superhydrophoben Polymeroberflächen sind das Spritzgießen, das Formpressen, das Heißprägen und das Polymergießen (MAGHSOUDI et al., 2020).

Für die Verfahren Formgießen (Kapitel 5.2.2) und Heißprägen Kapitel (5.2.3) werden sogenannte Templates benötigt, die die abzuformenden Strukturformen beinhalten. Die beiden Verfahren unterscheiden sich durch den Eintrag von hohen Temperaturen und Druck beim Heißprägen. Die Herstellung mit einem Template läuft in drei Schritten ab (MAGHSOUDI et al., 2020):

1. Schritt: Herstellung eines Templates
2. Schritt: Polymermaterialien werden mit Hilfe des Templates abgeformt (Formgebung)
3. Schritt: Entformungsschritt

Für das Spritzgießverfahren (Kapitel 5.2.1) werden anstelle von Templates Werkzeugeinsätze für die Abformung verwendet.

Eine der verbreitetsten Techniken zur Herstellung von Templates ist die Laserablation (MAGHSOUDI et al., 2020). Eine weitere Möglichkeit der Templateherstellung ist das Sandstrahlen von Aluminiumblechen und das anschließende Eloxieren. KIM et al. (2007) erzielten dadurch ein poröses Aluminiumoxid, welches eine zweiskalige Abformung ermöglichte. Dabei konnten sehr hohe Aspektverhältnisse mit Porentiefen von 350 nm und Porenabständen von 100 nm erzielt werden. (KIM et al., 2007)

In diesem Kapitel werden vor allem Thermoplaste untersucht. Es gibt bereits Studien, die sich mit Elastomeren beschäftigen. Der Vorteil von Elastomeren ist eine flexiblere Entformung von komplexen Strukturen (MAGHSOUDI et al., 2020). Jedoch sind diese weniger formstabil (MAGHSOUDI et al., 2020). Außerdem ist die Elastomerverarbeitung derzeit nicht im Forschungsfokus am IFM / HS-S. Aus diesen Gründen werden diese nicht weiter behandelt.

5.2.1 Spritzgießen

Mithilfe des Spritzgießens kann man verschiedene komplexe Oberflächengeometrien herstellen. Spritzgießen ermöglicht die Fertigung von konvex, konkav, sphärisch oder zylindrisch gekrümmten, hierarchisch strukturierten Oberflächen. Teilkristalline Thermoplaste werden beim Spritzgießen am häufigsten verwendet. (MAGHSOUDI et al., 2020).

Der Nachteil beim Spritzgießen sind Entformungsschwierigkeiten bei mehrskaligen Strukturen durch Hinterschnitte.

PUUKILAINEN et al. (2007) verwendeten einen mikrostrukturierten, electropolierten Aluminiumform-einsatz. Auf einer 0.25 mm dünnen Folie wurden anschließend mit einem Mikrobearbeitungsroboter paraboloidische Vertiefungen erzeugt (vgl. Abbildung 5.18). Der Durchmesser am Boden der Vertiefung betrug $15\ \mu\text{m}$. Der hergestellte Einsatz wurde in das Spritzgusswerkzeug gelegt und mit PP abgeformt. Die spritzgegossene Oberfläche ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die Mikrobumps wiesen einen Durchmesser von $15\ \mu\text{m}$ an der Spitze, einen Abstand von $23\ \mu\text{m}$ und eine Höhe von $18\ \mu\text{m}$ auf. Auf den Mikrobumps befanden sich Nanostrukturen mit einem Durchmesser von $50\ \text{nm}$. Die Strukturen konnten mit sehr hoher Genauigkeit repliziert werden. (PUUKILAINEN et al., 2007)

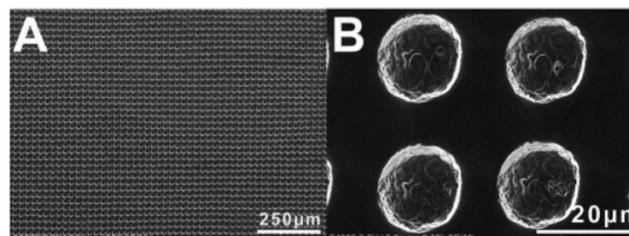


Abbildung 5.18: REM-Aufnahme eines mikrostrukturierten Spritzgusseinsatzes aus Al (übernommen aus (PUUKILAINEN et al., 2007), Abb. 1a, b)

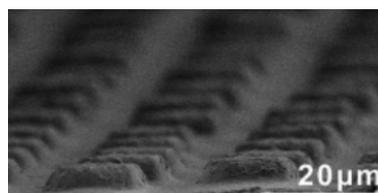


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme einer spritzgegossenen PP Oberfläche (übernommen aus (PUUKILAINEN et al., 2007), Abb. 4a, b)

Die Formeinsätze, welche MIELONEN et al. (2019) verwendeten, wurden ebenfalls von einem Mikrobearbeitungsroboter mit Hilfe einer Hartmetallnadelspitze in eine Aluminiumfolie gefertigt. Die Mikrostrukturen wurden über einen Anodisierungsprozess um Nanostrukturen erweitert. Durch die

Abformung mit PP entstand eine Mikro-Mikro-Nano-Struktur (vgl. Abbildung 4.11, Kapitel 4.2). (MIELONEN et al., 2019)

In der Tabelle 5.4 ist eine Übersicht über die mit Spritzgießen erzielten Kontakt- und Gleitwinkel beziehungsweise Kontaktwinkelhysterese, sowie das verwendete Material der superhydrophoben Oberfläche dargestellt.

Tabelle 5.4: **Übersicht über die mit Spritzgießen hergestellten superhydrophoben Oberflächen**

Quelle	Spritzgussmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysterese H
WENG et al., 2018	PP	163°	G 5°
MIELONEN et al., 2019	PP	170°	H 5°
MIELONEN et al., 2019	PP	153°	H 8°
JIANG et al., 2015	PP	158°	
HUOVINEN et al., 2014	PP	> 150°	G < 10°
PUUKILAINEN et al., 2007	PP	165°	G 2.5°
PUUKILAINEN et al., 2007	Polyethylen (PE)	163°	

5.2.2 Formgießen

PDMS besitzt eine sehr gute Fließfähigkeit und ist deshalb ein gern verwendetes Material in der Gießtechnik (MAGHSOUDI et al., 2020). NOH et al. (2010) stellten mit Lasern eine metallische Form her, die sie anschließend mit PDMS abformten (vgl. Kapitel 5.1.3). Starre Photopolymere sind aufgrund der schweren Entformung nicht geeignet (MAGHSOUDI et al., 2020). Formgedächtnispolymere auf Epoxidbasis können zur Herstellung einer dauerhaften superhydrophoben Oberfläche verwendet werden (MAGHSOUDI et al., 2020).

Die Gießform, die GONG (2016) verwendeten, wurde mit einem Femtosekundenlaser (1030 nm) gefertigt. Die mit PDMS abgeformten Strukturen bestanden aus quadratisch angeordneten Wänden mit jeweils einem Kegel in der Mitte, der wenige Mikrometer höher als die Wände ist (vgl. Abbildung 5.20). Die Seitenlängen der Quadrate waren variabel von 200 bis 300 μm und die Höhe der Kegel von 48 bis 98 μm . (GONG, 2016)

B. LIU et al. (2016) fertigten Mikro-Nano-Rillenstrukturen auf einem Edelstahlblech, welches als Template diente. Sie erzeugten die Mikro-Nano-Rillen mit einem Pikosekundenlaser (532 nm). Durch mehrfaches Hin- und Herbewegen des Laserstrahls entstanden die stochastischen Nanorillen. Der Fokusradius betrug 45 μm . In der Abbildung 5.21 ist das Stahltemplate abgebildet. Das Template selbst wies bereits einen Kontaktwinkel von 151.3° auf. Allerdings besaß es eine sehr hohe Kontaktwinkelhysterese von 71.60°. Selbst durch eine Oberflächenmodifikation hafteten Tropfen auf dem

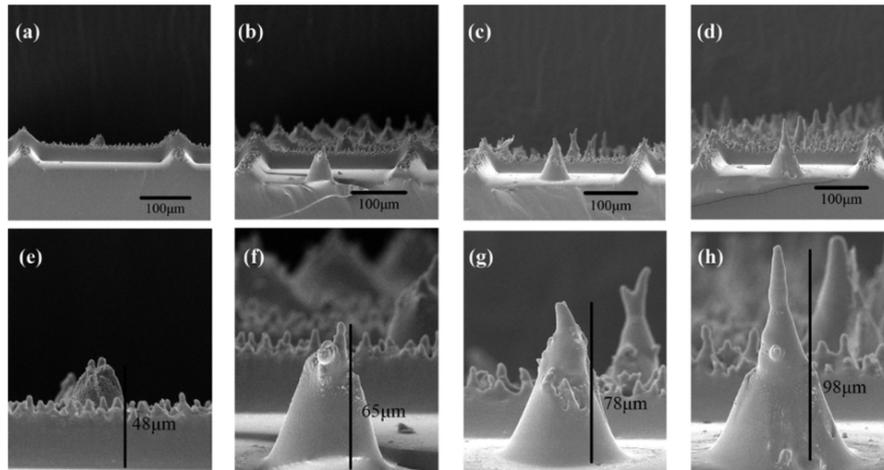


Abbildung 5.20: REM-Aufnahme von abgeformten PDMS Strukturen, mit einer Seitenlänge von $300 \mu\text{m}$ und einer Kegelhöhe von (a, e) $48 \mu\text{m}$, (b, f) $65 \mu\text{m}$, (c, g) $78 \mu\text{m}$ und (d, h) $98 \mu\text{m}$ (übernommen aus (GONG, 2016), Abb. 5)

Stahltemplete. Anschließend wurde das Template in einem weiteren Schritt mit PDMS abgeformt (vgl. Abbildung 5.22). (B. LIU et al., 2016)

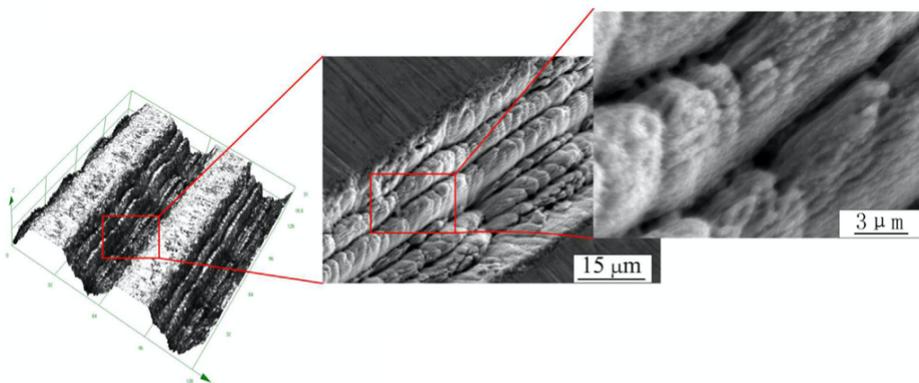


Abbildung 5.21: Konfokale und REM-Aufnahme eines Stahltemplates mit Mikro-Nano-Rillenstruktur (übernommen aus (B. LIU et al., 2016), Abb. 4c)

S.-J. CHOI (2008) verwendeten ein Template aus regelmäßigen Prismen oder Pyramiden mit Strukturbreiten unter 100 nm und Höhen von 330 nm (S.-J. CHOI, 2008; S.-J. CHOI et al., 2004). Als Abformmaterial diente ein UV-Harz mit 40 nm großen Al_2O_3 -Nanopartikeln. Nach dem Übertrag der Templatestruktur auf das Substrat wurde das Harz mit UV-Licht ausgehärtet. Die strukturierte Oberfläche wurde anschließend mit ultraviolettem Ozon (UVO) bestrahlt, wodurch eine Rauheit von einigen zehn Nanometern auf der mikroskaligen Struktur entstand. Das Ergebnis war eine zweiskalige Struktur, die im Anschluss mit Fluoralkylsilan hydrophobiert wurde. In der Abbildung 5.23 sind die

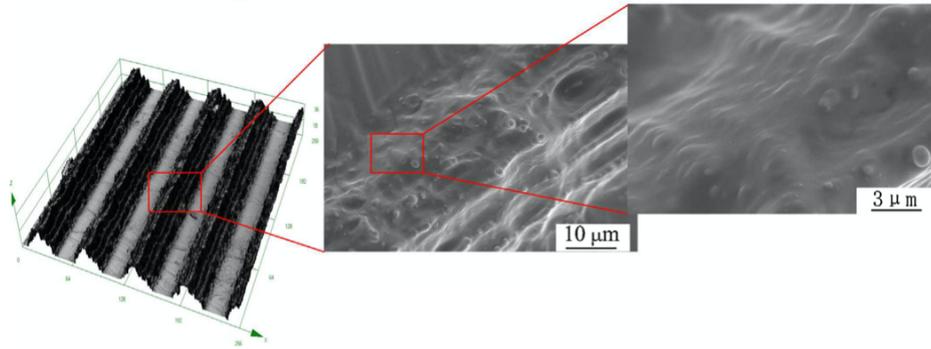


Abbildung 5.22: **Konfokale und REM-Aufnahme einer negativen PDMS-Replikation**
(übernommen aus (B. LIU et al., 2016), Abb. 7c)

abgeformten prismatischen und pyramidischen Strukturen abgebildet. (S.-J. CHOI, 2008)

Mit diesem reproduzierbaren Verfahren wurde ohne komplizierte Ausrüstung oder aggressiven Chemikalien eine Kontaktwinkelhysterese von nur einem Grad erzielt. Zudem blieb der Kontaktwinkel und die -hysterese über einen längeren Zeitraum von 6 Monaten, bei einer Luftfeuchtigkeit von 25-50 % und einer Temperatur von 5-35 °C, unverändert. (S.-J. CHOI, 2008)

Folgende Tabelle 5.5 zeigt die von FERNÁNDEZ et al. (2017) verwendeten Dimensionen der Strukturen der Silizium (Si)-Templates. Anschließend erfolgte die zweistufige Abformung mit Polymethylmethacrylat (PMMA). Im ersten Schritt wurde ein Mikro-Säulen Array und im zweiten Schritt die Nano-Strukturen auf den Mikro-Säulen abgeformt. Bei allen Strukturen lag ein stabiler Cassie-Baxter-Zustand vor (FERNÁNDEZ et al., 2017). In der Abbildung 5.24 sind die abgeformten PMMA-Strukturen abgebildet.

Tabelle 5.5: **Geometrische Parameter der Template-Strukturen**
(FERNÁNDEZ et al., 2017)

Oberflächenstruktur	Breite	Teilung	Höhe
Mikro-Säulen	40 µm	115 µm	40 µm
Waben-Säulen	5 µm	500 nm	800 nm
Waben-Linien	5 µm	500 nm	800 nm
Nano-Säulen	500 nm	750 nm	700 nm
Nano-Spikes	200 - 600 nm	stochastisch	1 - 3 µm

KIM et al. (2007) verwendeten ein sandgestrahltes und anodisiertes Aluminiumblech als Template. Die stochastischen Strukturen wurden mit PTFE repliziert.

In der Tabelle 5.6 ist eine Übersicht über die mit Polymergießen erzielten Kontakt- und Gleitwinkel, sowie das verwendete Material der superhydrophoben Oberfläche dargestellt.

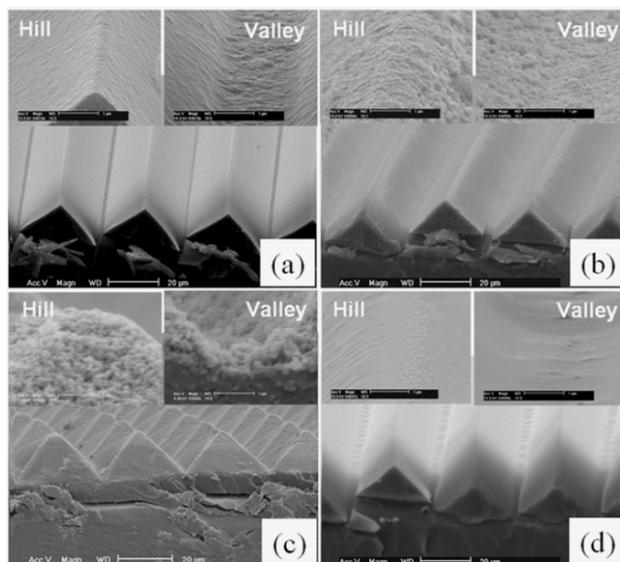


Abbildung 5.23: REM-Aufnahmen von prismatischen und pyramidischen Replikationen, (a) prismatische Mikrostruktur mit Nanopartikeln vor der UVO-Behandlung, (b) prismatische Mikrostruktur mit Nanopartikeln nach 60-minütiger UVO-Behandlung, (c) pyramidische Mikrostruktur mit Nanopartikeln nach 60-minütiger UVO-Behandlung, (d) prismatische Mikrostruktur ohne Nanopartikel nach 60-minütiger UVO-Behandlung (übernommen aus (S.-J. CHOI, 2008), Abb. 2)

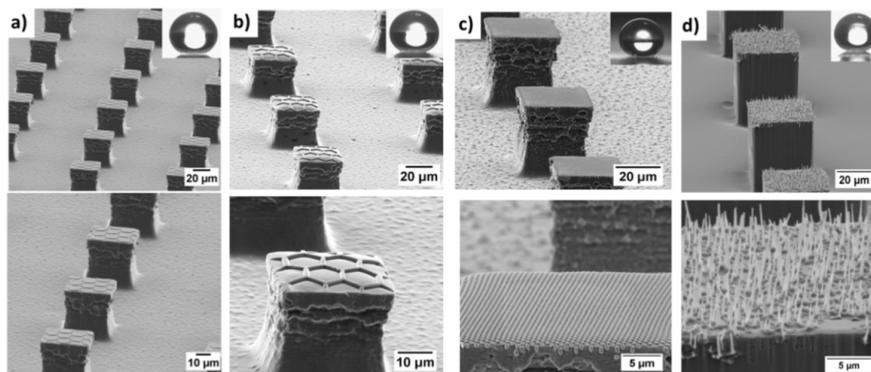


Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen von Mikro-Nano-Strukturen, (a) Waben-Säulen, (b) Waben-Linien, (c) Nano-Säulen, (d) Nano-Spikes (übernommen aus (FERNÁNDEZ et al., 2017), Abb. 4)

Tabelle 5.6: Übersicht über die mit Polymergießen hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Abformmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel Hysteresis H	G
MAGHSOUDI et al., 2020	Polycarbonat (PC)	155.1°		
XU et al., 2011	PE	160°	G 5°	
NOH et al., 2010	PDMS	157°		
GONG, 2016	PDMS	154.4°	G 6°	
B. LIU et al., 2016	PDMS	164.5°	G 8.44°	
NOH et al., 2010	PDMS	157°		
NOH et al., 2010	PDMS	151°		
S.-J. CHOI, 2008	UV-Harz + Al_2O_3 - Nanopartikeln mit Fluoralkylsilan	160°		
S.-J. CHOI, 2008	UV-Harz + Al_2O_3 - Nanopartikeln mit Fluoralkylsilan	151°	H < 1°	
B. LIU et al., 2016	PDMS	154.4°		
B. LIU et al., 2016	PDMS	160.3°		
FERNÁNDEZ et al., 2017	PMMA	156°	G 18° H 12°	
FERNÁNDEZ et al., 2017	PMMA	159°	G 17° H 10°	
FERNÁNDEZ et al., 2017	PMMA	165°	G 11° H 7°	
FERNÁNDEZ et al., 2017	PMMA	170°	G 7° H 4°	
KIM et al., 2007	PTFE	165°	G 2°	

5.2.3 Heißprägen

Beim Heißprägen werden hierarchische Mikro- oder Mikro-Nano-Strukturen mit Hilfe eines Templates erzeugt. Das Template wird in der Literatur häufig durch Laserbearbeitung strukturiert. Unter der Verwendung von Druck und Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der verwendeten Thermoplaste, werden formgepresste Oberflächen hergestellt. Heißprägen ist einfach anwendbar, da es auf bereits hergestellten Polymeroberflächen, -platten und -folien angewendet werden kann. (MAGHSOUDI et al., 2020)

Durch eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur kann nach MAGHSOUDI et al. (2020) die Höhe der Mikrosäulen auf einer PC-Oberfläche um das fast Fünffache gesteigert werden. Die höheren Aspektverhältnisse können erzielt werden, da das Polymer bei den höheren Temperaturen fließfähiger ist und somit die Templatestrukturen nahezu vollständig abgeformt werden können (XU et al., 2011). Dabei ist wichtig, dass die Templates möglichst genau gefertigt sind, da Ungenauigkeiten und Unreinheiten ebenfalls abgeformt werden (JALIL et al., 2019).

Das Template aus Ti von ZHAN et al. (2019) wurde mit einem Femtosekunden-Laser hergestellt. Die Abformung erfolgte mit PP-Folien. In der Abbildung 5.25 ist auf der linken Seite das Ti-Template und auf der rechten Seite das heißgeprägte Replikats auf PP-Folie abgebildet. Die durchschnittliche Tiefe der Rillen auf dem Ti-Template betrug etwa $40\ \mu\text{m}$. Auf der PP-Folie betrug die durchschnittliche Höhe der Rillen etwa $36\ \mu\text{m}$. Die Abstände zwischen den Rillen betragen etwa $100\ \mu\text{m}$. Einen geringeren Abstand als $100\ \mu\text{m}$ und eine geringere Höhe als $30\ \mu\text{m}$ führte auf der geprägten PP-Oberfläche zu keiner Superhydrophobie (ZHAN et al., 2019)

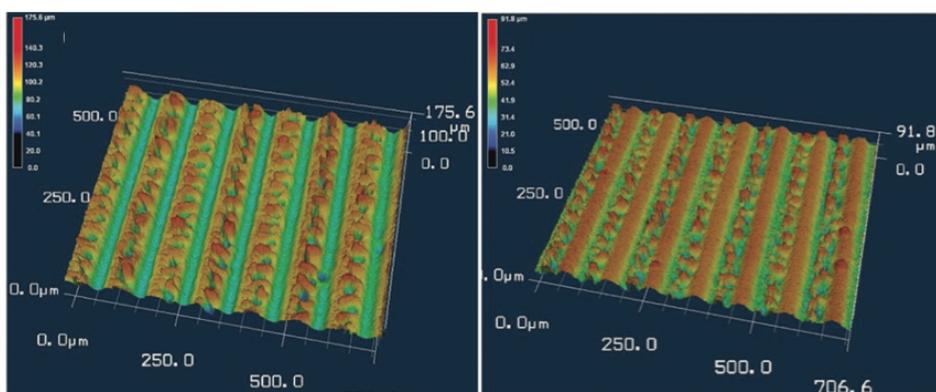


Abbildung 5.25: Oberflächenmorphologien (links) eines Titan-Templates und (rechts) des heißgeprägten Replikats aus PP-Folie (übernommen aus (ZHAN et al., 2019), Abb. 1c, f)

ZHAN et al. (2019) variierten während dem Prägeprozess die Temperatur von 75 auf $130\ \text{°C}$ und den Druck von 5 auf $20\ \text{MPa}$. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass eine Erhöhung der Prägetemperatur und des Drucks sich vorteilhaft auf den Kontaktwinkel auswirkten. Durch die hohe

Temperatur und den hohen Druck konnte eine genauere Abformung des Ti-Templates stattfinden. Für das Ti und die PP-Strukturen selbst war die hohe Temperatur und der hohe Druck nachteilig, da diese während der Präge- und Entformungsprozesse leicht beschädigt werden konnten. Aus den Versuchen ergab sich eine optimale Temperatur von 115 °C und einen Druck von 15 MPa. Höhere Temperaturen und Drücke führten zu keiner weiteren Erhöhung des Kontaktwinkels. Stattdessen kam es zu Eigenspannungen und Verzug der PP-Folien nach dem thermischen Prägen. (ZHAN et al., 2019)

Die Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht über die mit Heißprägen erzielten Kontakt- und Gleitwinkel, sowie das verwendete Material der superhydrophoben Oberfläche.

Tabelle 5.7: Übersicht über die mit Heißprägen hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Substratmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysterese H
ZHAN et al., 2019	PP	154°	G 4-7°
GONG et al., 2015	PTFE	154.6°	G 5.5°
LIM et al., 2015	Cycloolefin-Copolymere	162.3°	
MAGHSOUDI et al., 2020	PC	155.1°	
XU et al., 2011	PE	160°	G 5°

5.2.4 Plasmabearbeitung

Durch Plasmaätzen oder Sputtern von Polymeren mit Sauerstoff- oder Edelgasplasmen kommt es zu einer stochastischen Aufrauung der Polymere (GOGOLIDES et al., 2015; NOH et al., 2010). Der Grad der Aufrauung ist dabei von vielen Faktoren wie dem verwendeten Gas, dem Druck, der Zeit und dem Polymer abhängig (GOGOLIDES et al., 2015). Nachdem die Oberfläche aufgeraut wurde, kann bei Notwendigkeit eine hydrophobe Schicht abgeschieden werden (GOGOLIDES et al., 2015).

Polyurethan (PUR)-Platten wurden von XIU et al. (2010) durch reaktives Ionenätzen aufgeraut, um superhydrophobe Polymeroberflächen herzustellen. Die Kontaktwinkelmessung ergab einen Kontaktwinkel von 168° und eine Hysterese von etwa 2° . (XIU et al., 2010)

TSEREPI et al. (2006) stellten säulenförmige Nanostrukturen auf PDMS in einem induktiv gekoppelten Plasmareaktor her. Sie verwenden SF_6 -Gas und anschließend C_4F_8 -Gas für eine Fluorkohlenstoffabscheidung. Nach einer 6-minütigen Plasmabehandlung mit SF_6 -Gas entstanden dicht gepackte Nanosäulen mit einer Höhe von $1.45 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von 120 nm . (TSEREPI et al., 2006)

VOURDAS et al. (2007) setzten zuerst ein Sauerstoffplasma und anschließend Fluorkohlenstoff in ihrem Plasmareaktor ein, um die PMMA-Oberfläche zu strukturieren.

Tabelle 5.8: Übersicht über die mit Plasmabearbeitung hergestellten superhydrophoben Oberflächen

Quelle	Substratmaterial	Kontaktwinkel	Gleitwinkel G Hysterese H
XIU et al., 2010	PUR	168°	H 2°
XIU et al., 2010	PTFE	161.3°	H 4-5°
VOURDAS et al., 2007	PMMA	152°	H 5°
TSEREPI et al., 2006	PDMS	$> 150^\circ$	H $< 4^\circ$

6 Anwendungspotentiale am IFM / HS-S

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die für Superhydrophobie erforderlichen Strukturgrößen im Mikro- und Nanometerbereich am IFM / HS-S erzielt werden können. Dazu werden die am Institut vorhandenen Geräte identifiziert. Alle Angaben beziehen sich auf den Stand vom September 2021. Die am IFM vorhandenen Geräte, mit welchen die für Superhydrophobie notwendigen Strukturgrößen erzielt werden könnten, sind folgende:

- Ultrahochpräzisionsfräse
- Femtosekunden-Laser
- Spritzgussmaschine
- Spritzprägemaschine
- PVD-Beschichtungsanlage

Mit der Ultrahochpräzisionsfräse und dem Femtosekunden-Laser kann man Template-Strukturen auf einer metallischen Oberfläche erzeugen, welche über die Spritzguss- oder Spritzprägemaschine in Kunststoff abgeformt werden kann.

Mit der Ultrahochpräzisionsfräse sind Genauigkeiten von $\pm 1 \mu m$ möglich. Grundsätzlich sind so gut wie alle Materialien, wie beispielsweise Kunststoffe, Buntmetalle und gehärteter Stahl, fräsbearbeitbar. Bezüglich der Fertigung mit der Fräse ist die kleinste Struktur abhängig von dem Fräserdurchmesser. Der kleinste Fräserdurchmesser am IFM beträgt $60 \mu m$. Somit sind mit der Fräse Strukturen im Mikrometerbereich, nicht aber im Nanometerbereich fertigbar. Für superhydrophobe Strukturen sind möglichst große Aspektverhältnisse notwendig. Bei Substraten aus Buntmetallen und Kunststoffen entspricht das größtmögliche Aspektverhältnis in etwa dem Zehnfachen des Fräserdurchmessers ($A = 10$). Bei Substraten aus Stahl ist in etwa das Fünffache des Fräserdurchmessers möglich ($A = 5$).

Am Institut stehen drei Laser zur Verfügung. In der folgenden Tabelle 6.1 sind die Kenndaten der am IFM vorhandenen gepulsten Laser dargestellt.

Der Laser eignet sich zur Strukturierung von Größen, die größer als der Fokusbereich des Lasers sind. Innerhalb des Fokusbereichs der Laser findet eine stochastische Aufrauung der Oberfläche statt. Dadurch ist die kleinste strukturierbare Größe vom Fokusbereich abhängig. Die Aufrauung kann jedoch genutzt werden, um Nanostrukturen auf der gewünschten Struktur zu erhalten.

Tabelle 6.1: Übersicht der am IFM vorhandenen Laser

	Wellenlänge	Fokussdurchmesser	Pulsdauer
Ultraviolett (UV)	355 λ	20 μm	Pikosekunden
Grün	532 λ	10 μm , 23 μm	Nanosekunden
Infrarot (IR)	1064 λ	60 μm , 85 μm	Nanosekunden

In der Abbildung 6.1 ist eine Templatestruktur aus Stahl und die abgeformte Struktur aus Kunststoff abgebildet. Die Vertiefungen der Templatestruktur können nicht beliebig schmal gefertigt werden. Die Breite hängt somit von dem Laser-, beziehungsweise von dem Fräserdurchmesser ab. Im Gegensatz dazu lassen sich die erhabenen Strukturen beliebig schmal ausführen. Folglich ist die Strukturbreite des abgeformten Werkstücks durch die Durchmesser begrenzt, während die Abstände der Strukturen unabhängig davon sind.

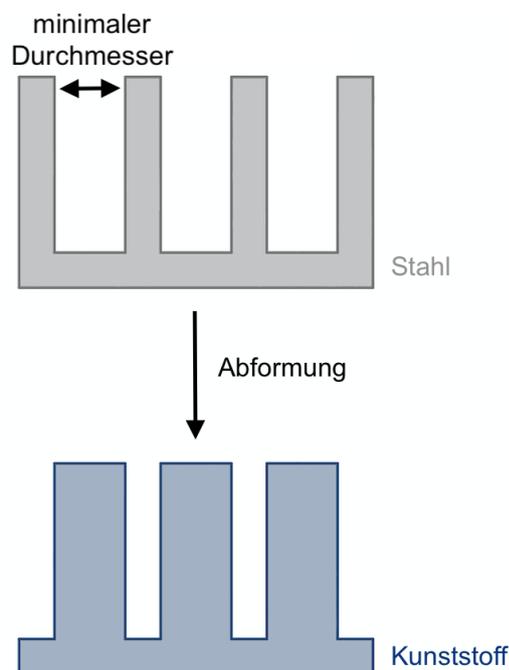


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung minimaler Strukturbreiten

Beim Spritzgießen ist es wichtig, dass minimale Radien von 0.5 bis 1° vorhanden sind und die Strukturen eine Neigung von 3° besitzen, damit eine problemlose Entformung möglich ist. Am IFM wurden bereits optische Strukturen mit Spritzguss abgeformt. Diese liegen im Bereich von 10 nm. Das Spritzprägen zählt zu den besonderen Kompetenzen am IFM. Es wird immer dann angewendet, wenn Einfallstellen und Verzug minimiert werden sollen. Dies ist beim Spritzgießen eher ein Problem, da der Werkzeuginnendruck zum Fließwegende und in den dünneren Bereichen des Formteils deutlich abnimmt. Beim Spritzprägen ist der Druck dagegen überall gleich groß. Dabei wird das

Werkzeug ein Stück geöffnet und 70 bis 95 % der Schmelze drucklos eingefüllt. Anschließend wird das Werkzeug geschlossen. Außerdem können Kerne in Teilbereiche des Formteils eingefahren werden, um zum Beispiel in weit entfernten Bereichen zusätzlichen Druck einzubringen. Ein weiteres Spezialverfahren des Spritzprägens ist das sogenannten Atmen. Dabei werden die Werkzeughälften eines normalen Spritzguss-Werkzeugs durch den Einspritzdruck bis zu mehrere zehntel Millimeter auseinandergedrückt. Erst dann wird das Werkzeug mit dem Schließdruck geschlossen.

Allgemein können das Öffnen, das Einspritzen, das Füllen und das Zufahren gezielt, sowohl im Druck, als auch im Weg, gesteuert und eingestellt werden. Damit ist eine sehr feine Abstimmung der optimalen Spritzverhältnisse und somit der optimierten Formteile möglich.

Bestehen die Endprodukte aus polymeren Materialien, ist keine Abscheidung notwendig, da diese bereits eine geringe Oberflächenenergie aufweisen. Bei der Abscheidung sind Abschattungseffekte, vor allem bei hohen Aspektverhältnissen, zu berücksichtigen.

Im folgenden sind die am IFM vorhandenen Werkstoffe (Metalle und Keramiken) aufgelistet, die mit der PVD-Anlage abgeschieden werden können.

- Al
- Ti
- Chrom (Cr)
- Nickel (Ni)
- Nickel-Chrom (NiCr)
- Nickel-Vanadium (NiV)
- Kupfer (Cu)
- Gold (Au)
- Zirkonium (Zr)
- SiO_2

Aus dem Kapitel 3.2 geht hervor, dass Metalle eine hohe Oberflächenenergie besitzen und sich somit nicht zur Abscheidung eignen, um superhydrophobe Eigenschaften zu erzielen. Keramiken besitzen eine mittlere Oberflächenenergie. Kunststoffe zählen in die Klasse mit geringen Oberflächenenergien.

7 Diskussion

In dem Kapitel 4.2 werden viele geometrische Faktoren beschrieben, welche die Superhydrophobie begünstigen. Die notwendige physikalische Rauheit, der Cassie-Baxter-Zustand und das hohe Aspektverhältnis wird von vielen Studien erläutert und dadurch, häufig unabhängig voneinander, bestätigt. Bezüglich der scharfen Kanten gibt es allerdings noch Forschungsbedarf aufgrund von Unstimmigkeiten. So beschrieben EXTRAND (2002) eine Art Trapezstruktur mit einer Seitenwandneigung ω von kleiner als 90° . Dadurch erhält man weniger scharfe Kanten (vgl. Abbildung 4.7). Gegensätzlich dazu ähneln manche Nanostrukturen der Struktur von Nadeln, wodurch jedoch scharfe Kanten vorliegen. Übereinstimmend mit EXTRAND (2002) beschreiben MAGHSOUDI et al. (2020), dass die Strukturen ohne scharfe Kanten zu fertigen sind. Unter welchen Bedingungen nun scharfe und nicht scharfe Kanten benötigt werden, muss genauer untersucht werden. Des Weiteren müssen die verschiedenen Ergebnisse unabhängig voneinander verifiziert werden. Dasselbe gilt für das Verhältnis von Säulenabstand zu Säulenbreite, für das ebenfalls zwei gegensätzliche Aussagen in der Literatur gefunden wurden.

Superhydrophobe Oberflächen sind von der physikalischen Betrachtung her sehr komplex. Es gibt einige Studien, welche versuchen, die Oberflächen zu berechnen und zu simulieren. Hierbei wäre es interessant, die Simulationsergebnisse auf Umsetzbarkeit zu prüfen. Zudem wäre es interessant zu sehen, wie sich andere Fluide auf den umgesetzten Oberflächen verhalten. Dadurch könnte man die superhydrophoben Oberflächen besser differenzieren und für spezielle Medien optimieren.

In dieser Arbeit werden viele Anwendungsmöglichkeiten vorgeschlagen (vgl. Kapitel 4.3). Ein Großteil der einfacheren Anwendungen, wie selbstreinigende Fensterscheiben oder Anti-Fouling, sind bereits im Einsatz. Die komplexeren Anwendungen, wie die kontrollierte Medikamentenfreisetzung, wurden noch nicht ausreichend erprobt und im großen Maßstab hergestellt. So weist auch der Urinkatheter noch viel Verbesserungspotenzial auf, denn die superhydrophobe Beschichtung verhindert nur für einen kurzen Zeitraum das Anhaften von Zellen (S. ZHANG et al., 2020). Diesbezüglich ist noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsaufwand notwendig, um die superhydrophoben Eigenschaften der Oberflächen über einen langen Zeitraum aufrecht zu erhalten.

In Kapitel 4.3 wurde von XUE et al. (2010) beschrieben, dass superhydrophobe Oberflächen als Korrosionsschutz bei Implantaten dienen können. Wasser und Zellen sollen abgewiesen werden, um ein Angreifen des Implantatmaterials zu unterbinden. Abhängig von der Art des Implantates ist es jedoch wichtig, dass sich körpereigene Zellen ansiedeln können, um das Implantat zu fixieren. Ist dies nicht möglich, lockert sich das Implantat und die Abstoßung der Implantate durch das körpereigene Immunsystem wird begünstigt.

Generell wäre es hierbei interessant zu wissen, wie die Oberflächen der jeweiligen Anwendungsmöglichkeiten konkret gefertigt werden. Außerdem wären weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel

REM-Aufnahmen der Oberflächen, der verschiedenen Anwendungen interessant, um zu sehen wie sich die theoretischen Oberflächenmorphologien von den tatsächlichen Strukturen unterscheiden.

In Kapitel 5 werden einige Fertigungsmöglichkeiten aufgezeigt. Bei der Literaturrecherche war auffällig, dass einige Studien die Replikation von Lotusblättern behandeln. Dabei sind jedoch viele Arbeitsschritte notwendig, weshalb sich dies nicht für die Industrie eignet. Zudem degenerieren die Lotusblätter schnell, weshalb ein besonders sorgfältiger Umgang notwendig ist, welcher nur im Labormaßstab erzielt werden kann. Außerdem sind die Lotusblätter nur einmalig verwendbar und somit nicht geeignet, um größere Stückzahlen zu fertigen. Des Weiteren wird deutlich, dass viele Studien sich nur auf die Kontaktwinkelmessungen beschränken. Andere wichtige Faktoren, wie die mechanische Robustheit der gefertigten Oberflächen, werden dabei nur selten betrachtet. Bezüglich der angewendeten Fertigungsverfahren ist es interessant, dass die Strukturen nach dem jetzigen Recherchestand nicht gefräst werden. Außerdem ist auffällig, dass sehr viele Oberflächen auf Silizium strukturiert werden. Silizium-Wafer eignen sich somit vermutlich am besten zur Fertigung von sehr feinen Strukturen. Möchte man andere Materialien verwenden, muss überprüft werden, ob die auf Silizium gefertigten Oberflächenmorphologien und daraus resultierenden Eigenschaften auf andere Materialien übertragbar sind.

Häufig werden die geometrischen Strukturen nur mit der Kontaktwinkelmessung charakterisiert, ohne die Strukturen selbst bezüglich der Höhe, der Breite, der Tiefe und den Abständen auszumessen. Es wird häufig nur eine Größenordnung anhand von REM-Aufnahmen angegeben. Die genauen Abmessungen sind jedoch interessant, um weitere Erkenntnisse bezüglich der Oberflächenmorphologie zu erhalten und dadurch die technische Realisierung zu bewerten. Die Kontaktwinkelmessungen wurden bis auf zwei Literaturen nur mit destilliertem Wasser gemessen, wodurch die Oberflächen bezüglich des resultierenden Kontaktwinkels vergleichbar werden. Dies entspricht allerdings nur selten den realen Medien, welche mit den Oberflächen in Kontakt sind. Dadurch muss überprüft werden, wie die jeweiligen Medien, welche bei der Verwendung eingesetzt werden sollen, sich auf den für destilliertes Wasser optimierten Oberflächen verhalten. Neben dem Kontaktwinkel geben nur etwa die Hälfte der Quellen die Kontaktwinkelhysterese an. Diese ist jedoch ein wesentliches Kriterium, um den Lotus-Effekt von dem Rosenblütenblatteffekt abzugrenzen. Folglich ist unklar, ob die sphärischen Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche haften oder abrollen. Je nach Anwendung ist jedoch ein Anhaften der Tropfen unerwünscht.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Abschließend folgt die Zusammenfassung und der Ausblick der Arbeit.

8.1 Zusammenfassung

Für die Literaturrecherche wurden etwa zweihundert Paper gelesen und aufgearbeitet. In dieser Arbeit konnten die Besonderheiten von superhydrophoben Oberflächen erfolgreich anhand von etwa sechzig Papern aufgezeigt werden. Dazu zählen auch die besonderen Eigenschaften der hervorragenden Abweisung von Wasser, durch hohe Kontaktwinkel von über 150° auf der Oberfläche. Das Wasser nimmt auf der superhydrophoben Oberfläche eine nahezu sphärische Gestalt an und rollt bereits bei Gleitwinkeln von weniger als 10° ab. Liegen hohe Kontaktwinkel bei geringer Adhäsion vor, so befinden sich die Flüssigkeitstropfen im Cassie-Baxter-Zustand. Dieser Zustand ist somit charakteristisch für superhydrophobe, abweisende Oberflächen. Damit dies möglich ist, sind hohe Aspektverhältnisse der Strukturen erforderlich. Dies wird am einfachsten durch hierarchische Strukturen erzielt. Die Strukturen können dabei verschiedene Formen annehmen wie zylindrische oder quadratische Säulen, Pyramiden oder Kegel. Ebenso sind zufällige Oberflächenstrukturen denkbar. Neben der Oberflächenmorphologie begünstigen Oberflächen mit niedrigen Oberflächenenergien die Superhydrophobie.

Die einzigartigen Eigenschaften von superhydrophoben Oberflächen ermöglichen eine Vielzahl an verschiedensten Anwendungen. In dieser Arbeit wurden die Anwendungen anhand von etwa vierzig Papern aufgezeigt. Eine Hauptanwendung ist die Manipulation von Flüssigkeiten. Durch superhydrophobe Strukturen können kleinste Flüssigkeitstropfen gezielt und mit geringem Fließwiderstand gelenkt werden. Zudem können, durch den höheren Schwerpunkt des Tropfens, chemische Nachweisreaktionen innerhalb des Tropfens besser beobachtet werden. Dadurch ist eine gezielte Analyse der Bestandteile des Tropfens möglich. Des Weiteren erleichtert Superhydrophobie die Reinigung von schwer zugänglichen Geräteteilen und hilft, notwendige Hygienestandards im klinischem Umfeld einzuhalten. Die nicht haftende Oberfläche wird auch bei Implantaten und Kathetern verwendet, welche durch Anlagerung von zum Beispiel Blutplättchen verstopfen und dadurch Patientenleben gefährden können. Eine weitere vielversprechende Anwendung ist die kontrollierte Freisetzung von wasserlöslichen in-vitro Medikamenten. Das ist vor allem bei Langzeitbehandlungen von verschiedenen Krankheiten und Schmerzen interessant. Bei in-vitro Implantaten können superhydrophobe Oberflächen als Korrosionsschutz dienen. Besonders bei Ti-Implantaten kommt es durch Bakterien zu Lochfraß und dadurch zu Korrosion und dem Funktionsausfall.

Superhydrophobe Oberflächen lassen sich sowohl auf Metallen, als auch auf Kunststoffen herstellen. Die Fertigungsverfahren wurden anhand von etwa fünfzig Papern aufgezeigt. Für die Erzeugung von metallischen Strukturen kann die Plasmabearbeitung, das Tauchbad, welches zur Abscheidung, sowie zum Ätzen dient, und die Laserbearbeitung verwendet werden. Das Spritzgießen, das Formgießen, das Heißprägen und die Plasmabearbeitung werden zur Fertigung von polymeren Strukturen angewendet.

Die Herstellung von Strukturen im Mikro- und Nanometerbereich am IFM / HS-S ist grundsätzlich möglich. Dazu muss unter anderem betrachtet werden, welche Anwendungen realisiert werden sollen und welche Medien in Kontakt mit der Oberfläche stehen werden. Daraufhin muss die Eignung von verschiedenen Strukturen, zum Beispiel anhand der Tropfenbildung oder der Haltbarkeit, untersucht werden. Des Weiteren müssen eventuell kleine Abweichungen vorgenommen werden, damit die Strukturen gut replizierbar sind. Mit welchen Parametern gefertigt wird, muss im Einzelfall geklärt werden.

8.2 Ausblick

Die Forschung und Entwicklung von superhydrophoben Oberflächen befindet sich noch am Anfang. Die Oberflächen besitzen jedoch bereits jetzt ein großes Entwicklungspotenzial. Die große Vielfalt der Anwendungen, allein in der Medizin und im Life Science Bereich, verdeutlichen das große Anwendungspotenzial der superhydrophoben Oberflächen. Wie sich andere Fluide im Vergleich zu Wasser auf den superhydrophoben Oberflächen verhalten, konnte nur anhand von Glycerin und Ethanol gezeigt werden. Eine Studie zu dem Verhalten von diversen Fluiden auf superhydrophoben Oberflächen würde helfen, diese bezüglich ihrer Anwendungsmöglichkeiten zu differenzieren. Diverse Fluide, wie Körperflüssigkeiten oder Reinigungsmittel, könnten mit geringem Aufwand, zusätzlich zu den Kontaktwinkelmessungen mit destilliertem Wasser, durchgeführt werden.

Es besteht noch Forschungsbedarf bezüglich der Wechselwirkungen von superhydrophoben Oberflächen mit dem menschlichen Körper. Dazu muss unter anderem untersucht werden, wie zum Beispiel verschiedene Zellen in Körperflüssigkeiten wie Blut, Urin und Speichel mit den Oberflächenmorphologien reagieren. Dadurch könnte die Realisierbarkeit bei alltäglichen Anwendungen besser eingeschätzt werden. Außerdem ist bei biologischen Anwendungen die Biokompatibilität eine große Schwierigkeit.

Bezüglich der kontrollierten Medikamentenfreisetzung wäre es erstrebenswert herauszufinden, wie die Systeme wieder mit neuen Medikamenten und Luft befüllt werden können. Dadurch könnte eine erneute Implantation verhindert werden. Dies würde eine sehr große Innovation im Bereich der Medizin darstellen und die Lebensqualität vieler Menschen verbessern.

Die Untersuchungen der gefertigten Oberflächen auf Superhydrophobie wurden häufig nur unter statischen Laborbedingungen durchgeführt. Interessant wäre eine Untersuchung, ob die superhydrophoben Eigenschaften sich bei veränderten Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, chemische Einflüsse) ebenfalls verändern. Dadurch soll das reale Verhalten unter verschiedenen alltäglichen Bedingungen untersucht werden. Diesbezüglich ist es zudem erstrebenswert, langzeitstabile superhydrophobe Oberflächen herzustellen.

Literatur

- BAI, ZIGANG und ZHU, JIYUAN (2018). „A facile method to fabricate a superhydrophobic surface with biomimetic structure on magnesium alloy“. In: *Mater. Res. Express* 5.6, S. 066510. DOI: 10.1088/2053-1591/aac7af.
- BARTHLOTT, WILHELM und NEINHUIS, CHRISTOPH (1997). „Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces“. In: *Planta* 202.1, S. 1–8. DOI: 10.1007/s004250050096.
- BHUSHAN, BHARAT und HER, EUN KYU (2010). „Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal“. In: *Langmuir* 26.11, S. 8207–8217. DOI: 10.1021/la904585j.
- BHUSHAN, BHARAT, KOCH, KERSTIN und JUNG, YONG (2008). „Biomimetic hierarchical structure for self-cleaning“. In: *Appl. Phys. Lett.* 93, S. 093101–093101. DOI: 10.1063/1.2976635.
- BHUSHAN, BHARAT, NOSONOVSKY, MICHAEL und CHAE JUNG, YONG (2007). „Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces“. In: *J. R. Soc. Interface* 4.15, S. 643–648. DOI: 10.1098/rsif.2006.0211.
- BICO, JOSÉ, MARZOLIN, CHRISTIAN und QUÉRÉ, DAVID (1999). „Pearl drops“. In: *EPL* 47.2, S. 220–226. DOI: 10.1209/epl/i1999-00548-y.
- BUTT, HANS-JÜRGEN und KAPPL, MICHAEL (2009). „Normal capillary forces“. In: *Adv. Colloid Interface Sci.* 146.1, S. 48–60. DOI: 10.1016/j.cis.2008.10.002.
- CAI, SHAOBIAO und BHUSHAN, BHARAT (2008). „Meniscus and viscous forces during separation of hydrophilic and hydrophobic surfaces with liquid-mediated contacts“. In: *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 61.1, S. 78–106. DOI: 10.1016/j.mser.2007.03.003.
- CALLIES, MATHILDE, CHEN, YONG, MARTY, FRÉDÉRIC, PÉPIN, ANNE und QUÉRÉ, DAVID (2005). „Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations“. In: *Microelectron. Eng.* 78-79, S. 100–105. DOI: 10.1016/j.mee.2004.12.093.
- CAO, YUANZHI, YUAN, LONGYAN, HU, BIN und ZHOU, JUN (2015). „Three-tier rough superhydrophobic surfaces“. In: *Nanotechnology* 26.31, S. 315705. DOI: 10.1088/0957-4484/26/31/315705.
- CASSIE, A. B. D. und BAXTER, S. (1944). „Wettability of porous surfaces“. In: *Trans. Faraday Soc.* 40.0, S. 546–551. DOI: 10.1039/TF9444000546.
- CHEN, AN-FU und HUANG, HAN-XIONG (2016). „Rapid transfer of hierarchical microstructures onto biomimetic polymer surfaces with gradually tunable water adhesion from slippery to sticky superhydrophobicity“. In: *Mater. Res. Express* 3.2, S. 025011. DOI: 10.1088/2053-1591/3/2/025011.
- CHEN, HONGPENG, WU, XINGDA, CHEN, QUAN, LV, QUNSONG, TANG, NAN und CHEN, JIAYI (2018). „An economical approach combining vacuum assisted soft imprinting and hydrothermal treatments

- to fabricate lotus leaf-like biomimetic hierarchical TiO₂ structures“. In: *Mater. Res. Express* 5.7, S. 075032. DOI: 10.1088/2053-1591/aad0de.
- CHEN, LONGQUAN, XIAO, ZHIYONG, CHAN, PHILIP C. H. und LEE, YI-KUEN (2010). „Static and dynamic characterization of robust superhydrophobic surfaces built from nano-flowers on silicon micro-post arrays“. In: *J. Micromech. Microeng.* 20.10, S. 105001. DOI: 10.1088/0960-1317/20/10/105001.
- CHEN, YONGJUN, XU, ZHIGANG, SMITH, CHRISTOPHER und SANKAR, JAG (2014). „Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants“. In: *Acta Biomater* 10.11, S. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
- CHOI, CHANG-HWAN und KIM, CHANG-JIN (2006). „Large slip of aqueous liquid flow over a nanoengineered superhydrophobic surface“. In: *Phys. Rev. Lett.* 96, S. 066001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.066001.
- CHOI, SE-JIN (2008). „A geometry controllable approach for the fabrication of biomimetic hierarchical structure and its superhydrophobicity with near-zero sliding angle“. In: *Nanotechnology* 19.27, S. 275305. DOI: 10.1088/0957-4484/19/27/275305.
- CHOI, SE-JIN, YOO, PIL, BAEK, SEUNG, KIM, TAE und LEE, HONG (2004). „An ultraviolet-curable mold for sub-100-nm lithography“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 126.25, S. 7744–7745. DOI: 10.1021/ja048972k.
- CIASCA, GABRIELE, PAPI, MASSIMILIANO, BUSINARO, L., CAMPI, G., ORTOLANI, M., PALMIERI, VALENTINA, CEDOLA, A., DE NINNO, A., GERARDINO, A., MAULUCCI, GIUSEPPE und DE SPIRITO, MARCO (2016). „Recent advances in superhydrophobic surfaces and their relevance to biology and medicine“. In: *Bioinspir. Biomim.* 11.1, S. 011001. DOI: 10.1088/1748-3190/11/1/011001.
- DASH, SUSMITA, KUMARI, NIRU und GARIMELLA, SURESH (2011). „Characterization of ultrahydrophobic hierarchical surfaces fabricated using a single-step fabrication methodology“. In: *J. Micromech. Microeng.* 21.10, S. 105012. DOI: 10.1088/0960-1317/21/10/105012.
- DING, YONG, XU, SHENG, ZHANG, YUE, WANG, AURELIA, WANG, MELISSA, XIU, YONGHAO, WONG, CHING PING und WANG, ZHONG LIN (2008). „Modifying the anti-wetting property of butterfly wings and water strider legs by atomic layer deposition coating: surface materials versus geometry“. In: *Nanotechnology* 19.35, S. 355708. DOI: 10.1088/0957-4484/19/35/355708.
- DRAKE, RICHARD, CAZARES, LISA und SEMMES, JOHN (2007). „Mining the low molecular weight proteome of blood“. In: *Proteomics Clin. Appl.* 1.8, S. 758–768. DOI: 10.1002/prca.200700175.
- DRAPER, MARK, NIU, XIZE, CHO, SOONGWON, JAMES, DAVID und EDEL, JOSHUA (2012). „Compartmentalization of electrophoretically separated analytes in a multiphase microfluidic platform“. In: *Anal. Chem.* 84, S. 5801–8. DOI: 10.1021/ac301141x.
- ERFLE, HOLGER, NEUMANN, BEATE, LIEBEL, URBAN, ROGERS, PHILL, HELD, MICHAEL, WALTER, THOMAS, ELLENBERG, JAN und PEPPERKOK, RAINER (2007). „Reverse transfection on cell arrays for high content screening microscopy“. In: *Nat. Protoc.* 2.2, S. 392–399. DOI: 10.1038/nprot.2006.483.

- ERFLE, HOLGER, NEUMANN, BEATE, ROGERS, PHILL, BULKESCHER, JUTTA, ELLENBERG, JAN und PEPPERKOK, RAINER (2008). „Work flow for multiplexing siRNA assays by solid-phase reverse transfection in multiwell plates“. In: *J. Biomol. Screen.* 13.7, S. 575–580. DOI: 10.1177/1087057108320133.
- ERHARD, GUNTER (2008). *Konstruieren mit Kunststoffen*. 4. München: Carl Hanser Verlag.
- EXTRAND, C. W. (2002). „Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces“. In: *Langmuir* 18.21, S. 7991–7999. DOI: 10.1021/la025769z.
- FENG, LIN, ZHANG, YANAN, XI, JINMING, ZHU, YING, WANG, NÜ, XIA, FAN und JIANG, LEI (2008). „Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force“. In: *Langmuir* 24.8, S. 4114–4119. DOI: 10.1021/la703821h.
- FERNÁNDEZ, ARIADNA, FRANCONI, ACHILLE, THAMDRUP, LASSE H., JOHANSSON, ALICIA, BILENBERG, BRIAN, NIELSEN, THEODOR, GUTTMANN, MARKUS, SOTOMAYOR TORRES, CLIVIA M. und KEHAGIAS, NIKOLAOS (2017). „Hierarchical surfaces for enhanced self-cleaning applications“. In: *J. Micromech. Microeng.* 27.4, S. 045020. DOI: 10.1088/1361-6439/aa62bb.
- FOX, H. W. und ZISMAN, W. A. (1950). „The spreading of liquids on low energy surfaces.“ In: *J. Colloid Interface Sci.* 5.6, S. 514–531. DOI: 10.1016/0095-8522(50)90044-4.
- GAO, LICHAO und MCCARTHY, THOMAS (2006). „The “lotus effect” explained: two reasons why two length scales of topography are important“. In: *Langmuir* 22.7, S. 2966–2967. DOI: 10.1021/la0532149.
- GAO, XUEFENG und JIANG, LEI (2004). „Water-repellent legs of water striders“. In: *Nature* 432.7013, S. 36–36. DOI: 10.1038/432036a.
- GENTILE, FRANCESCO, COLUCCIO, MARIA LAURA, COPPEDÈ, NICOLA, MECARINI, FEDERICO, DAS, GOBIND, LIBERALE, CARLO, TIRINATO, LUCA, LEONCINI, MARCO, PEROZZIELLO, GERARDO, CANDELORO, PATRIZIO, DE ANGELIS, FRANCESCO und DI FABRIZIO, ENZO (2012). „Superhydrophobic surfaces as smart platforms for the analysis of diluted biological solutions“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4.6, S. 3213–3224. DOI: 10.1021/am300556w.
- GEYER, FLORIAN, UEDA, ERICA, LIEBEL, URBAN, GRAU, NICOLE und LEVKIN, PAVEL (2011). „Superhydrophobic–superhydrophilic micropatterning: towards genome-on-a chip cell microarrays“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50.36, S. 8424–8427. DOI: 10.1002/anie.201102545.
- GIL, FRANCISCO, RODRIGUEZ, ANA, ESPINAR, EDUARDO, LLAMAS, JOSE, PADULLÉS, ESTEBAN und JUÁREZ, ANTONIO (2012). „Effect of oral bacteria on the mechanical behavior of titanium dental implants“. In: *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 27.1, S. 64–8.
- GOGOLIDES, EVANGELOS, ELLINAS, KOSMAS und TSEREPI, ANGELIKI (2015). „Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lab on chip microsystems“. In: *Microelectron. Eng.* 132, S. 135–155. DOI: 10.1016/j.mee.2014.10.002.
- GONG, DINGWEI (2016). „Robust and stable transparent superhydrophobic polydimethylsiloxane films by duplicating via a femtosecond laser-ablated template“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8.27, S. 17511–17518. DOI: 10.1021/acsami.6b03424.

- GONG, DINGWEI, LONG, JIANGYOU, FAN, PEIXUN, JIANG, DAFA, ZHANG, HONGJUN und ZHONG, MINLIN (2015). „Thermal stability of micro–nano structures and superhydrophobicity of polytetrafluoroethylene films formed by hot embossing via a picosecond laser ablated template“. In: *Appl. Surf. Sci.* 331, S. 437–443. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.102.
- GREWAL, HARPREET, CHO, IL-JOO und YOON, EUI-SUNG (2015). „The role of bio-inspired hierarchical structures in wetting“. In: *Bioinspir. Biomim.* 10.2, S. 026009. DOI: 10.1088/1748-3190/10/2/026009.
- GUO, CHAOWEI, FENG, LIN, ZHAI, JIN, WANG, GUOJIE, SONG, YANLIN, JIANG, LEI und ZHU, DAOBEN (2004). „Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer“. In: *ChemPhysChem* 5.5, S. 750–753. DOI: 10.1002/cphc.200400013.
- HE, YANG, JIANG, CHENGYU, YIN, HENGXU, CHEN, JUN und YUAN, WEIZHENG (2011). „Superhydrophobic silicon surfaces with micro–nano hierarchical structures via deep reactive ion etching and galvanic etching“. In: *J. Colloid Interface Sci.* 364.1, S. 219–229. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.030.
- HERMINGHAUS, STEPHAN (2000). „Roughness-induced non-wetting“. In: *EPL* 52.2, S. 165–170. DOI: 10.1209/epl/i2000-00418-8.
- HU, HUAN, SWAMINATHAN, VIKHRAM V., FARAHANI, MAHMOUD REZA ZAMANI, MENSING, GLENNYS, YEOM, JUNGHOON, SHANNON, MARK und ZHU, LIKUN (2014). „Hierarchically structured re-entrant microstructures for superhydrophobic surfaces with extremely low hysteresis“. In: *J. Micromech. Microeng.* 24.9, S. 095023. DOI: 10.1088/0960-1317/24/9/095023.
- HUANG, QIAOLING, LIN, LONGXIANG, YANG, YUN, HU, REN, VOGLER, ERWIN und LIN, CHANGJIAN (2012). „Role of trapped air in the formation of cell-and-protein micropatterns on superhydrophobic / superhydrophilic microtemplated surfaces“. In: *Biomaterials* 33.33, S. 8213–8220. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.08.017.
- HUOVINEN, EERO, TAKKUNEN, LAURA, KORPELA, TARMO, SUVANTO, MIKA, PAKKANEN, TUULA und PAKKANEN, TAPANI (2014). „Mechanically robust superhydrophobic polymer surfaces based on protective micropillars“. In: *Langmuir* 30.5, S. 1435–1443. DOI: 10.1021/la404248d.
- JALIL, SOHAIL, YANG, JIANJUN, ELKABBASH, MOHAMED, CONG, CONG und GUO, CHUNLEI (2019). „Formation of controllable 1D and 2D periodic surface structures on cobalt by femtosecond double pulse laser irradiation“. In: *APEX* 115.3, S. 031601. DOI: 10.1063/1.5103216.
- JIANG, YU, SUVANTO, MIKA und PAKKANEN, TAPANI (2015). „Durable and mass producible polymer surface structures with different combinations of micro–micro hierarchy“. In: *J. Micromech. Microeng.* 26.1, S. 015009. DOI: 10.1088/0960-1317/26/1/015009.
- JUNG, YONG und BHUSHAN, BHARAT (2006). „Contact angle, adhesion and friction properties of micro-and nanopatterned polymers for superhydrophobicity“. In: *Nanotechnology* 17.19, S. 4970–4980. DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/033.

- JUNG, YONG und BHUSHAN, BHARAT (2007). „Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces“. In: *Scr. Mater.* 57.12, S. 1057–1060. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.004.
- JUNG, YONG und BHUSHAN, BHARAT (2008). „Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces“. In: *J. Microsc.* 229.1, S. 127–140. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2007.01875.x>.
- KAMUSEWITZ, H., POSSART, W. und PAUL, D. (1999). „The relation between young’s equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces“. In: *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 156.1, S. 271–279. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00079-5.
- KANG, CHANG KUN, LEE, SANG MIN, JUNG, IM DEOK, JUNG, PHILL GU, HWANG, SUNG JIN und KO, JONG SOO (2008). „The fabrication of patternable silicon nanotips using deep reactive ion etching“. In: *J. Micromech. Microeng.* 18.7, S. 075007. DOI: 10.1088/0960-1317/18/7/075007.
- KARAPETSAS, GEORGE, CHAMAKOS, NIKOLAOS und PAPATHANASIOU, ATHANASIOS (2016). „Efficient modelling of droplet dynamics on complex surfaces“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 28.8, S. 085101. DOI: 10.1088/0953-8984/28/8/085101.
- KIM, DONGHYUN, KIM, JOONWON, PARK, HYUN, LEE, KUN- H. und HWANG, WOONBONG (2007). „A superhydrophobic dual-scale engineered lotus leaf“. In: *J. Micromech. Microeng.* 18.1, S. 015019. DOI: 10.1088/0960-1317/18/1/015019.
- KOCH, KERSTIN, BHUSHAN, BHARAT, JUNG, YONG CHAE und BARTHLOTT, WILHELM (2009). „Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion“. In: *Soft Matter* 5.7, S. 1386–1393. DOI: 10.1039/B818940D.
- KOPCZYNSKA, AGNIESZKA und EHRENSTEIN, GOTTFRIED (2021). *Oberflächenspannung von Kunststoffen. Messmethoden am LKT. Sonderdrucke am Lehrstuhl für Kunststofftechnik*. Web Page.
- KUAN, WEI-FAN und CHEN, LI-JEN (2008). „The preparation of superhydrophobic surfaces of hierarchical silicon nanowire structures“. In: *Nanotechnology* 20.3, S. 035605. DOI: 10.1088/0957-4484/20/3/035605.
- LAFUMA, AURÉLIE und QUÉRÉ, DAVID (2003). „Superhydrophobic states“. In: *Nat. Mater.* 2.7, S. 457–460. DOI: 10.1038/nmat924.
- LARMOUR, IAIN, BELL, STEVEN und SAUNDERS, GRAHAM (2007). „Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46.10, S. 1710–1712. DOI: 10.1002/anie.200604596.
- LEE, HYANG YEON, PARK, HYOUNG KUN, LEE, YOON MI, KIM, KWAN und PARK, SEUNG BUM (2007). „A practical procedure for producing silver nanocoated fabric and its antibacterial evaluation for biomedical applications“. In: *Chem. Commun.* 28, S. 2959–2961. DOI: 10.1039/B703034G.
- LEE, SEUNG-MO und KWON, TAI HUN (2007). „Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf“. In: *J. Micromech. Microeng.* 17.4, S. 687–692. DOI: 10.1088/0960-1317/17/4/003.

- LI, W., DIAO, Y. P., WANG, S. Y., FANG, G. P., WANG, G. C., DONG, X. J., LONG, S. C. und QIAO, G. J. (2009). „New roughness parameter for the characterization of regularly textured or ordered patterned superhydrophobic surfaces“. In: *Langmuir* 25.11, S. 6076–6080. DOI: 10.1021/la901073w.
- LIM, CHAE-HEE, HAN, SOL-YI, EO, JAE-DONG, KIM, KWANG und KIM, WOOK-BAE (2015). „Superhydrophobic hierarchical structures produced through novel low-cost stamp fabrication and hot embossing of thermoplastic film“. In: *J. Mech. Sci. Technol.* 29.12, S. 5107–5111. DOI: 10.1007/s12206-015-1108-8.
- LIMA, ANA, CORREIA, CLARA, OLIVEIRA, MARIANA und MANO, JOÃO (2013). „Sequential ionic and thermogelation of chitosan spherical hydrogels prepared using superhydrophobic surfaces to immobilize cells and drugs“. In: *J. Bioact. Compat. Polym.* 29.1, S. 50–65. DOI: 10.1177/0883911513513660.
- LIMA, ANA, SHER, PRAVEEN und MANO, JOÃO (2012). „Production methodologies of polymeric and hydrogel particles for drug delivery applications“. In: *Expert Opin. Drug Deliv.* 9, S. 231–48. DOI: 10.1517/17425247.2012.652614.
- LIMA, ANA CATARINA und MANO, JOÃO (2015). „Micro- / nano-structured superhydrophobic surfaces in the biomedical field: part I: basic concepts and biomimetic approaches“. In: *Nanomedicine* 10.1, S. 103–119. DOI: 10.2217/nnm.14.174.
- LINDSTRÖM, SARA und ANDERSSON-SVAHN, HELENE (2010). „Miniaturization of biological assays — overview on microwell devices for single-cell analyses“. In: *Biochim. Biophys. Acta* 1810, S. 308–16. DOI: 10.1016/j.bbagen.2010.04.009.
- LIU, BIN, WANG, WENJUN, JIANG, GEDONG, MEI, XUESONG, WANG, ZIBAO, WANG, KEDIAN und CUI, JIANLEI (2016). „Study on hierarchical structured PDMS for surface super-hydrophobicity using imprinting with ultrafast laser structured models“. In: *Appl. Surf. Sci.* 364, S. 528–538. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.12.190.
- LIU, JING, WANG, PEI, CHU, CHIH-CHANG und XI, TINGFEI (2017). „A novel biodegradable and biologically functional arginine-based poly(ester urea urethane) coating for Mg–Zn–Y–Nd alloy: enhancement in corrosion resistance and biocompatibility“. In: *J. Mater. Chem. B* 5.9, S. 1787–1802. DOI: 10.1039/C6TB03147A.
- LIU, SI-SI, ZHANG, CHAO-HUI, ZHANG, HAN-BING, ZHOU, JIE, HE, JIAN-GUO und YIN, HENG-YANG (2013). „Fabrication of pillar-array superhydrophobic silicon surface and thermodynamic analysis on the wetting state transition“. In: *Chin. Phys. B* 22.10, S. 106801. DOI: 10.1088/1674-1056/22/10/106801.
- LIU, YAN, LIN, WEI, LIN, ZIYIN, XIU, YONGHAO und WONG, C. (2012). „A combined etching process toward robust superhydrophobic SiC surfaces“. In: *Nanotechnology* 23.25, S. 255703. DOI: 10.1088/0957-4484/23/25/255703.
- MA, F., LI, W., LIU, A., YU, Z., RUAN, M., FENG, W., CHEN, H. und CHEN, Y. (2017). „Geometrical effect, optimal design and controlled fabrication of bio-inspired micro/nanotextures for superhydrophobic surfaces“. In: *Mater. Res. Express* 4.9, S. 092001. DOI: 10.1088/2053-1591/aa7d23.

- MA, ZHIBO, JIANG, CHENGYU, LI, XIANGMING, YE, FANG und YUAN, WEIZHENG (2013). „Controllable fabrication of periodic arrays of high-aspect-ratio micro-nano hierarchical structures and their superhydrophobicity“. In: *J. Micromech. Microeng.* 23.9, S. 095027. DOI: 10.1088/0960-1317/23/9/095027.
- MAGHSOUDI, KHOSROW, VAZIRINASAB, ELHAM, MOMEN, GELAREH und JAFARI, REZA (2020). „Advances in the fabrication of superhydrophobic polymeric surfaces by polymer molding processes“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 59.20, S. 9343–9363. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00508.
- MCNAUGHT, ALAN D. und WILKINSON, ANDREW (1997). *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the „Gold Book“)*. 2. Oxford: Blackwell Scientific Publications. DOI: 10.1351/goldbook.HT06964.
- MIELONEN, KATI und PAKKANEN, TAPANI A. (2019). „Superhydrophobic hierarchical three-level structures on 3D polypropylene surfaces“. In: *J. Micromech. Microeng.* 29.2, S. 025006. DOI: 10.1088/1361-6439/aaf7e4.
- MIWA, MASASHI, NAKAJIMA, AKIRA, FUJISHIMA, AKIRA, HASHIMOTO, KAZUHITO und WATANABE, TOSHIYA (2000). „Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces“. In: *Langmuir* 16.13, S. 5754–5760. DOI: 10.1021/la991660o.
- MOONEN, PIETER, YAKIMETS, IRYNA, PÉTER, MARIÁ, MEINDERS, ERWIN und HUSKENS, JURRIAN (2011). „Double-layer imprint lithography on wafers and foils from the submicrometer to the millimeter scale“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3.4, S. 1041–1048. DOI: 10.1021/am101187n.
- MORADI, SONA, KAMAL, SAEID, ENGLEZOS, PETER und HATZIKIRIAKOS, SAVVAS (2013). „Femtosecond laser irradiation of metallic surfaces: effects of laser parameters on superhydrophobicity“. In: *Nanotechnology* 24.41, S. 415302. DOI: 10.1088/0957-4484/24/41/415302.
- NEINHUIS, CHRISTOPH und BARTHLOTT, WILHELM (1997). „Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces“. In: *Ann. Bot.* 79.6, S. 667–677. DOI: 10.1006/anbo.1997.0400.
- NOH, JIWHAN, LEE, JAE-HOON, NA, SUCKJOO, LIM, HYUNEUI und JUNG, DAE-HWAN (2010). „Fabrication of Hierarchically Micro- and Nano-structured Mold Surfaces Using Laser Ablation for Mass Production of Superhydrophobic Surfaces“. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49.10, S. 106502. DOI: 10.1143/jjap.49.106502.
- NOSONOVSKY, MICHAEL und BHUSHAN, BHARAT (2005). „Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces“. In: *Microsyst. Technol.* 11.7, S. 535–549. DOI: 10.1007/s00542-005-0602-9.
- NOSONOVSKY, MICHAEL und BHUSHAN, BHARAT (2008a). „Energy transitions in superhydrophobicity: low adhesion, easy flow and bouncing“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20.39, S. 395005. DOI: 10.1088/0953-8984/20/39/395005.
- NOSONOVSKY, MICHAEL und BHUSHAN, BHARAT (2008b). „Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces“. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20.22, S. 225009. DOI: 10.1088/0953-8984/20/22/225009.

- OLIVEIRA, MARIANA und MANO, JOÃO (2011). „Polymer-based microparticles in tissue engineering and regenerative medicine“. In: *Biotechnol. Prog.* 27. DOI: 10.1002/btpr.618.
- OLIVEIRA, NUNO, NETO, ANA, SONG, WENLONG und MANO, JOÃO (2010). „Two-dimensional open microfluidic devices by tuning the wettability on patterned superhydrophobic polymeric surface“. In: *APEX* 3.8, S. 085205. DOI: 10.1143/apex.3.085205.
- OLIVEIRA, SARA, ALVES, NATÁLIA und MANO, JOÃO (2012). „Cell interactions with superhydrophilic and superhydrophobic surfaces“. In: *J. Adhes. Sci. Technol.* 28, S. 1–21. DOI: 10.1080/01694243.2012.697776.
- PARK, CHAN ICK, JEONG, HOON EUI, LEE, SUNG HOON, CHO, HYE SUNG und SUH, KAHP Y. (2009). „Wetting transition and optimal design for microstructured surfaces with hydrophobic and hydrophilic materials“. In: *J. Colloid Interface Sci.* 336.1, S. 298–303. DOI: doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.022.
- PUGA, ANA, LIMA, ANA, MANO, JOÃO, CONCHEIRO, ANGEL und ALVAREZ-LORENZO, CARMEN (2013). „Pectin-coated chitosan microgels crosslinked on superhydrophobic surfaces for 5-fluorouracil encapsulation“. In: *Carbohydr. Polym.* 98, S. 331–40. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.05.091.
- PUUKILAINEN, ESA, RASILAINEN, TIINA, SUVANTO, MIKA und PAKKANEN, TAPANI (2007). „Superhydrophobic polyolefin surfaces: controlled micro- and nanostructures“. In: *Langmuir* 23.13, S. 7263–7268. DOI: 10.1021/la063588h.
- QUÉRÉ, DAVID (2005). „Non-sticking drops“. In: *Rep. Prog. Phys.* 68.11, S. 2495–2532. DOI: 10.1088/0034-4885/68/11/r01.
- REYSSAT, MATHILDE, PÉPIN, ANNE, MARTY, FREDERIC, CHEN, YONG und QUÉRÉ, DAVID (2006). „Bouncing transitions on microtextured materials“. In: *EPL* 74.2, S. 306–312. DOI: 10.1209/epl/i2005-10523-2.
- REYSSAT, MATHILDE, YEOMANS, J. M. und QUÉRÉ, D. (2007). „Impalement of fakir drops“. In: *EPL* 81.2, S. 26006. DOI: 10.1209/0295-5075/81/26006.
- SHIRTCLIFFE, NEIL, MCHALE, GLEN, NEWTON, MICHAEL, CHABROL, GREGOIRE und PERRY, CAROLE (2004). „Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces“. In: *Adv. Mater.* 16.21, S. 1929–1932. DOI: 10.1002/adma.200400315.
- SIDRANSKY, DAVID (2002). „Emerging molecular markers of cancer“. In: *Nat. Rev. Cancer* 2.3, S. 210–219. DOI: 10.1038/nrc755.
- SMITH, DRAKE M., SNOW, DAVID E., REES, ERIC, ZISCHKAU, ANN M., HANSON, J. DELTON, WOLCOTT, RANDALL D., SUN, YAN, WHITE, JENNIFER, KUMAR, SHASHI und DOWD, SCOT E. (2010). „Evaluation of the bacterial diversity of pressure ulcers using bTEFAP pyrosequencing“. In: *BMC Med. Genet.* 3.1, S. 41. DOI: 10.1186/1755-8794-3-41.
- SONG, WENLONG, LIMA, ANA und MANO, JOÃO (2010). „Bioinspired methodology to fabricate hydrogel spheres for multi-applications using superhydrophobic substrates“. In: *Soft Matter* 6, S. 5868–5871. DOI: 10.1039/C0SM00901F.

- STEELE, ADAM, NAYAK, BARADA, DAVIS, ALEXANDER, GUPTA, MOOL und LOTH, ERIC (2013). „Linear abrasion of a titanium superhydrophobic surface prepared by ultrafast laser microtexturing“. In: *J. Micromech. Microeng.* 23.11, S. 115012. DOI: 10.1088/0960-1317/23/11/115012.
- SUN, GUANGYI, GAO, TIANLE, ZHAO, XIN und ZHANG, HAIXIA (2010). „Fabrication of micro/nano dual-scale structures by improved deep reactive ion etching“. In: *J. Micromech. Microeng.* 20.7, S. 075028. DOI: 10.1088/0960-1317/20/7/075028.
- TALESH, HAMID, AHMADI, B. und SAFFARI, HAMID (2017). „Preparing superhydrophobic copper surfaces with rose petal or lotus leaf property using a simple etching approach“. In: *Mater. Res. Express* 4.5, S. 055014. DOI: 10.1088/2053-1591/aa6c3b.
- TSAI, PING-SZU, YANG, YU-MIN und LEE, YUH-LANG (2007). „Hierarchically structured superhydrophobic coatings fabricated by successive Langmuir–Blodgett deposition of micro-/nano-sized particles and surface silanization“. In: *Nanotechnology* 18.46, S. 465604. DOI: 10.1088/0957-4484/18/46/465604.
- TSEREPI, A. D., VLACHOPOULOU, M. E. und GOGOLIDES, E. (2006). „Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces“. In: *Nanotechnology* 17.15, S. 3977–3983. DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/062.
- UEDA, ERICA und LEVKIN, PAVEL A. (2013). „Emerging applications of superhydrophilic-superhydrophobic micropatterns“. In: *Adv. Mater.* 25.9, S. 1234–1247. DOI: doi.org/10.1002/adma.201204120.
- VERBANIC, SAMUEL, BRADY, OWEN, SANDA, AHMED, GUSTAFSON, CAROLINA und DONHAUSER, ZACHARY J. (2014). „A novel general chemistry laboratory: Creation of biomimetic superhydrophobic surfaces through replica molding“. In: *J. Chem. Educ.* 91.9, S. 1477–1480. DOI: 10.1021/ed4007056.
- VITOS, LEVENTE, RUBAN, ANDREI V., SKRIVER, HANS und KOLLÁR, JÁNOS (1998). „The surface energy of metals“. In: *Surface Science* 411.1, S. 186–202. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X.
- VOURDAS, NIKOLAOS, TSEREPI, ANGELIKI und GOGOLIDES, EVANGELOS (2007). „Nanotextured superhydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing“. In: *Nanotechnology* 18.12, S. 125304. DOI: 10.1088/0957-4484/18/12/125304.
- WALLACE, RYAN, CHARLTON, JENNIFER, KIRCHNER, TERESA, LAVRIK, NICKOLAY, DATSKOS, PANOS und SEPANIAK, MICHAEL (2014). „Superhydrophobic analyte concentration utilizing colloid-pillar array SERS substrates“. In: *Anal. Chem.* 86.23, S. 11819–11825. DOI: 10.1021/ac5033947.
- WANG, JIADAO, CHEN, HAOSHENG, SUI, TAO, LI, ANG und CHEN, DARONG (2009). „Investigation on hydrophobicity of lotus leaf: experiment and theory“. In: *Plant Sci.* 176, S. 687–695. DOI: 10.1016/j.plantsci.2009.02.013.
- WANG, XINCAI, WANG, B., XIE, H., ZHENG, H. Y. und LAM, Y. C. (2018). „Picosecond laser micro/nano surface texturing of nickel for superhydrophobicity“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51.11, S. 115305. DOI: 10.1088/1361-6463/aaad24.

- WEI, GUIJUAN, WANG, ZHAOJIE, ZHAO, XIXIA, FENG, JUAN, WANG, SHUTAO, ZHANG, JUN und AN, CHANGHUA (2014). „A facile approach to fabricate superhydrophobic and corrosion resistant surface“. In: *Mater. Res. Express* 2.1, S. 015501. DOI: 10.1088/2053-1591/2/1/015501.
- WENG, CAN, WANG, FEI, ZHOU, MINGYONG, YANG, DONGJIAO und JIANG, BINGYAN (2018). „Fabrication of hierarchical polymer surfaces with superhydrophobicity by injection molding from nature and function-oriented design“. In: *Appl. Surf. Sci.* 436, S. 224–233. DOI: doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.268.
- WENZEL, ROBERT (1936). „Resistance of solid surfaces to wetting by water“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 28.8, S. 988–994. DOI: 10.1021/ie50320a024.
- WILHELM, JOHANNES G. (2011). „Chemische Nanotechnologie: Superhydrophobe und superhydrophile Oberflächen“. Thesis.
- XIU, YONGHAO, LIU, YAN, HESS, DENNIS und WONG, C. (2010). „Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces“. In: *Nanotechnology* 21.15, S. 155705. DOI: 10.1088/0957-4484/21/15/155705.
- XU, QIAN FENG, MONDAL, BIKASH und LYONS, ALAN M. (2011). „Fabricating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Excellent Abrasion Resistance by a Simple Lamination Templating Method“. In: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3.9, S. 3508–3514. DOI: 10.1021/am200741f.
- XUE, CHAO-HUA, JIA, SHUN-TIAN, ZHANG, JING und MA, JIAN-ZHONG (2010). „Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview“. In: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11.3, S. 033002. DOI: 10.1088/1468-6996/11/3/033002.
- YAMAMOTO, KEN und OGATA, SATOSHI (2008). „3-D thermodynamic analysis of superhydrophobic surfaces“. In: *J. Colloid Interface Sci.* 326.2, S. 471–477. DOI: doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.044.
- YANG, ZONG-HAN, CHIU, CHAO-YANG, YANG, JING-TANG und YEH, J. ANDREW (2009). „Investigation and application of an ultrahydrophobic hybrid-structured surface with anti-sticking character“. In: *J. Micromech. Microeng.* 19.8, S. 085022. DOI: 10.1088/0960-1317/19/8/085022.
- YEH, KUAN-YU (2014). „Observation of the rose petal effect over single- and dual-scale roughness surfaces“. In: *Nanotechnology* 25.34, S. 345303. DOI: 10.1088/0957-4484/25/34/345303.
- YEH, KUAN-YU, CHEN, LI-JEN und CHANG, JENG-YANG (2008). „Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces“. In: *Langmuir* 24.1, S. 245–251. DOI: 10.1021/la7020337.
- YOHE, STEFAN, COLSON, YOLONDA und GRINSTAFF, MARK (2012). „Superhydrophobic materials for tunable drug release: using displacement of air to control delivery rates“. In: *J. Am. Chem. Soc.* 134.4, S. 2016–2019. DOI: 10.1021/ja211148a.
- YOHE, STEFAN, HERRERA, VICTORIA, COLSON, YOLONDA und GRINSTAFF, MARK (2012). „3D superhydrophobic electrospun meshes as reinforcement materials for sustained local drug delivery against colorectal cancer cells“. In: *J. Control. Release* 162.1, S. 92–101. DOI: doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.05.047.

- YOUNG, THOMAS (1805). „III. An essay on the cohesion of fluids“. In: *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 95, S. 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005.
- ZHAN, ZHIBING, LI, ZIHAO, LI, XIAOYUN, GARCELL, ERIK, SINGH, SUBHASH, ELKABBASH, MOHAMED und GUO, CHUNLEI (2019). „Creating Superhydrophobic Polymer Surfaces with Superstrong Resistance to Harsh Cleaning and Mechanical Abrasion Fabricated by Scalable One-Step Thermal-Imprinting“. In: *Adv. Mater. Interfaces* 6.16, S. 1900240. DOI: doi.org/10.1002/admi.201900240.
- ZHANG, BONG, PARK, JIYEON, KIM, KWANG und YOON, HYUNGKEE (2012). „Biologically inspired tunable hydrophilic/hydrophobic surfaces: a copper oxide self-assembly multitier approach“. In: *Bioinspir. Biomim.* 7.3, S. 036011. DOI: 10.1088/1748-3182/7/3/036011.
- ZHANG, GUOMING, ZHANG, JIN, XIE, GUOYONG, LIU, ZHONGFAN und SHAO, HUIBO (2006). „Cicada wings: a stamp from nature for nanoimprint lithography“. In: *Small* 2.12, S. 1440–1443. DOI: doi.org/10.1002/smll.200600255.
- ZHANG, SHUAI, LIANG, XINJIN, GADD, GEOFFREY MICHAEL und ZHAO, QI (2020). „Superhydrophobic coatings for urinary catheters to delay bacterial biofilm formation and catheter-associated urinary tract infection“. In: *ACS Appl. Bio Mater.* 3.1, S. 282–291. DOI: 10.1021/acsbm.9b00814.
- ZHANG, YILEI und SUNDARARAJAN, SRIRAM (2008). „Superhydrophobic engineering surfaces with tunable air-trapping ability“. In: *J. Micromech. Microeng.* 18.3, S. 035024. DOI: 10.1088/0960-1317/18/3/035024.
- ZHENG, YONGMEI, GAO, XUEFENG und JIANG, LEI (2007). „Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings“. In: *Soft Matter* 3.2, S. 178–182. DOI: 10.1039/B612667G.
- ZISMAN, WILLIAM (1964). „Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid Constitution“. In: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Bd. 43. Advances in Chemistry. American Chemical Society. Kap. 1, S. 1–51. DOI: 10.1021/ba-1964-0043.ch001.

