

Die Bedeutung von Grenzflächeneigenschaften für die Reibung an der Fest/fest- und der Flüssig/fest-Grenzfläche

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

von

Matthias Lessel

Saarbrücken
2013

Tag des Kolloquiums: 23.10.2013

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christian Wagner

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ludger Santen

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Karin Jacobs

Prof. Dr. rer. nat. Roland Bennewitz

Akademischer Beisitzer:

Dr. rer. nat. Jean-Baptiste Fleury

Abstract

The modification of surfaces plays an important role in many technical applications. All surface modifications change specific physical properties in order to influence a physical or chemical process at an interface. This idea will be illustrated on the basis of two examples. In the first, the subsurface composition is modified. In the second, the surface chemistry is changed.

In the first part, the influence of van der Waals (vdW)-interactions on single asperity friction is shown. By utilizing multilayer substrates, the vdW-interactions can be varied without changing other surface properties such as roughness, surface chemistry and surface energy. As a friction probe, a scanning force microscopy tip was used. The experiments display that stronger vdW-interactions lead to higher friction forces.

The second part deals with the dewetting behavior of ultra-thin polymer films. During dewetting, holes are nucleated in the film. The experiments reveal the impact of the surface energy and of the boundary condition of the solid/liquid interface on the nucleation mechanism. An as yet unobserved nucleation mechanism in supported films was detected and can be described theoretically.

Kurzzusammenfassung

Die Modifikation von Oberflächen spielt für technische Anwendungen eine große Rolle. All diesen Modifikationen ist gemein, dass bestimmte physikalische Eigenschaften der Oberfläche geändert werden, um physikalische oder chemische Prozesse, die an der Oberfläche ablaufen, zu beeinflussen. Dies soll anhand von zwei Systemen beispielhaft verdeutlicht werden, bei denen zum einen der Schichtaufbau und zum anderen die Oberflächenchemie einer Oberfläche verändert wird:

Im ersten Teil wird der Einfluss von van der Waals (vdW)-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung untersucht. Durch die Verwendung von Mehrschicht-Substraten ist es möglich, die vdW-Wechselwirkungen zu verändern und gleichzeitig Oberflächeneigenschaften wie Rauigkeit, Oberflächenenergie und -chemie unverändert zu lassen. Als Reibungssonde diente eine Rasterkraftmikroskopspitze. Die Ergebnisse der Experimente zeigen, dass stärkere vdW-Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche auch zu höheren Reibungskräften führen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Entnetzungsverhalten ultra-dünner Polymerfilme. Zu Beginn einer Entnetzung brechen Löcher im Film auf. Die Experimente zeigen, dass durch eine Veränderung der Oberflächenenergie und der Grenzflächenbedingung der Fest/flüssig-Grenzfläche der Aufbruchmechanismus der Löcher beeinflusst werden kann. Es konnte ein für Filme auf Substraten neuer Mechanismus (thermische Nukleation) beobachtet und theoretisch beschrieben werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Kontaktwinkelmessung.	20
2.2.	Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.	22
2.3.	Schematische Darstellung einer Kraft-Abstands-Messung für eine harte Probe.	23
3.1.	Stäbchenmodelle der verwendeten Silane.	28
3.2.	Schematische Darstellung von Silanmolekülen auf einer Oberfläche	28
3.3.	AFM-Aufnahmen einer OTS-Monolage.	31
3.4.	Vergleich von AFM-Aufnahmen unterschiedlicher Silane.	31
3.5.	Vergleich von Höhenverteilungen unterschiedlicher Silane.	32
3.6.	Ergebnisse der XRR-Experimente.	34
3.7.	Höhenverteilung von Si-Substraten.	37
3.8.	Normalisierten Minkowski-Funktionale von SiO ₂ -Oberflächen.	39
3.9.	XRR Ergebnisse für Silan-Monolagen auf Si-Substraten mit unterschiedlichen SiO ₂ -Schichtdicken.	40
4.1.	Schematische Darstellung des mikroskopischen Ursprungs von Reibung. . .	46
4.2.	Schematische Darstellung des Kontaktradius bei Einzelkontaktreibung. . .	47
4.3.	Qualitative Darstellung der Verläufe von Reibungskraft pro Fläche gegen den Abstand der reibenden Flächen.	49
4.4.	Qualitative Darstellung des Maugis-Dugdale Modells.	50
4.5.	Abstandsabhängigkeit der vdW-Wechselwirkungen für unterschiedliche Geometrien.	53
4.6.	Skizze des Schichtaufbaus eines mehrlagigen Systems.	54
4.7.	Effektive Grenzflächenpotentiale für einen Polystyrolfilm auf Si-Substraten mit unterschiedlicher SiO ₂ -Schichtdicke.	55
4.8.	Schematische Darstellung des Einflusses einer Oberflächenunebenheit auf die Einzelkontaktreibung.	56
4.9.	Van der Waals-Teil der effektiven Grenzflächenpotentiale für hydrophile und hydrophobe Substrate und einer Si ₃ N ₄ -AFM-Spitze.	62
4.10.	Reibungskraft gegen Auflagekraft unter Verwendung einer „scharfen“ DNP-S Spitze.	64
4.11.	Reaktionsmodell für die tribochemische Spitzenabnutzung einer Si ₃ N ₄ -Spitze in H ₂ O auf einer SiO ₂ -Oberfläche.	65

4.12. Experimentelle Ergebnisse für abgestumpfte DNP-S Spitzen.	66
4.13. Reibungskraft gegen Auflagekraft der Spitze für SiO ₂ - und OTS-Substrate.	69
4.14. Reibungskraft gegen Auflagekraft mit theoretischer Anpassung nach dem DMT-Modell und aus dem DMT-Modell ermittelte effektive Grenzflächenpotentiale.	70
5.1. Definition des Young'schen Kontaktwinkels.	80
5.2. Stabilität eines Flüssigkeitsfilms auf einem Substrat für unterschiedliche Verläufe des effektiven Grenzflächenpotentials.	82
5.3. Entnetzungsprozess eines 5,3(3) nm dicken Polystyrolfilms auf einem hydrophoben Substrat.	83
5.4. Chemische Darstellungen von Polystyrol.	84
5.5. Schematische Darstellung des Gyrationradius einer Polymerkette.	84
5.6. Darstellung der unterschiedlichen Fest/flüssig-Grenzflächenbedingungen.	87
5.7. Slip-Längen von 120 nm dicken Polystyrolfilmen (13,7 kg/mol) auf verschiedenen hydrophobisierten SiO ₂ -Oberflächen.	89
5.8. Effektive Grenzflächenpotentiale verschiedener Polystyrol-Substrat Kombinationen.	91
5.9. Spinodal entetzender PS-Film von 3,9(2) nm Dicke auf einem SiO ₂ -Substrat mit variabler SiO ₂ -Schichtdicke.	93
5.10. Spinodal entetzender Polystyrolfilm von 3,6 nm Dicke und Simulation mit gleichen experimentellen Parametern.	94
5.11. Schematische Darstellung der Minkowski-Funktionale bei der Analyse mit wachsenden Scheiben.	95
5.12. AFM-Aufnahme einer Bruchkante in einem PS-Film der Dicke 4,5(3) nm auf einem DTS-Substrat.	98
5.13. Schematische Darstellung der Datenauswertung der Entnetzungsexperimente.	101
5.14. Prinzipieller Verlauf der Lochdichte ρ und der entnetzten Fläche A	102
5.15. AFM Daten eines bei 55 °C entnetzenden PS-Films von 5,3(3) nm Dicke auf einer DTS-Oberfläche.	103
5.16. Entwicklung eines Vorstufenlochs.	104
5.17. Vergleich der Entnetzungsprozesse von PS-Filmen auf hydrophobem DTS und hydrophilem SiO ₂	105
5.18. Maßstabsvergleich der Entnetzungsprozesse von PS-Filmen auf hydrophoben DTS- und hydrophilen SiO ₂ -Substraten.	106
5.19. Unterschiede in der Lochdichte ρ bei der Entnetzung auf hydrophilen und hydrophoben Oberflächen.	107
5.20. Einfluss von Temperatur und Filmdicke auf die Lochdichte ρ und die entnetzte Fläche A bei DTS-Substraten.	108
5.21. Vergleich zwischen erwarteter Spinodalwellenlänge und AFM-Daten.	110

5.22. Ergebnisse der Minkowski-Funktionale eines PS-Films auf einem SiO ₂ -Substrat und einem DTS-Substrat.	113
5.23. Theoretische Aufbrechzeiten für spinodale Entnetzung eines PS-Films in Abhängigkeit von dessen Dicke auf SiO ₂ und DTS.	114
5.24. Schematische Darstellung des thermischen Nukleationsmodells.	117
5.25. Energiebilanz in Abhängigkeit vom Radius R von Löchern in einem 5 nm dicken PS-Film auf einem DTS-Substrat.	118
5.26. Theorie für kegelförmige Löcher.	120
5.27. AFM-Aufnahmen eines entnetzenden PS-Film von 5,2(3) nm Dicke auf einem AF 1600-Substrat.	123
5.28. Vergleich der Lochdichten von PS-Filmen auf verschiedenen Substraten. .	123
5.29. AFM-Aufnahmen eines Entnetzungsprozesses eines 3,6(3) nm dicken Polystyrolfilms (2,24 kg/mol) auf einem OTS-Substrat bei Raumtemperatur. .	124
5.30. AFM-Aufnahme einer Bruchkante in einem Polystyrolfilm der Dicke 6,0 nm auf einem DTS-Substrat bei 25 °C.	125
5.31. Randwulstanalyse an Bruchkanten von 6.0(3) nm dicken PS-Filmen auf AF 1600-, DTS- und SiO ₂ -Substraten bei steigenden Entnetzungstemperaturen.	127
5.32. AFM-Aufnahme eines 4,3(3) nm dicken PS-Films (4,2 kg/mol) auf SiO ₂ und eines 5,3(3) nm dicken PS-Films auf einem DTS-Substrat.	128

Tabellenverzeichnis

3.1. Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Silan-SAMs	35
3.2. Mittelwerte aus unterschiedlichen XRR-Messungen von OTS-SAMs auf Substraten mit dicker und dünner SiO ₂ -Schicht.	40
3.3. Oberflächeneigenschaften AF1600.	41
3.4. Oberflächeneigenschaften aller untersuchten Substrate.	42
4.1. Oberflächeneigenschaften der für die Reibungsexperimente verwendeten Substrate.	60
4.2. Hamakerkonstanten.	62
4.3. Parameter der verwendeten AFM-Spitzen.	63
4.4. Parameter zu Abstumpfprozedur der DNP-S Spitzen.	64
4.5. Ergebnisse der theoretischen Anpassungen nach dem DMT-Modell. . . .	71
5.1. Hamakerkonstanten des Systems für die Entnetzungsperimente.	90
5.2. Parameter der für die Entnetzungsperimente verwendeten AFM-Spitzen.	99

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	11
1. Einleitung	17
2. Messmethoden	19
2.1. Kontaktwinkelmessungen	19
2.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	21
2.3. Röntgenreflektometrie (XRR)	24
3. Oberflächen	25
3.1. Einleitung	25
3.2. Selbstorganisierte Alkylsilan-Monolagen	27
3.2.1. Einleitung und Stand der Forschung	27
3.2.2. Präparation	29
3.2.3. Charakterisierung	30
3.3. Einfluss der SiO ₂ -Schichtdicke	37
3.3.1. Rauigkeitsanalyse	37
3.3.2. Einfluss auf die Qualität der Silan-Monolagen	38
3.4. Amorphe Fluorpolymer-Beschichtung (AF 1600)	41
3.5. Zusammenfassung der Oberflächeneigenschaften	42
4. Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontakt- reibung	43
4.1. Einleitung	43
4.2. Theoretische Grundlagen	45
4.2.1. Reibung auf makro- und mikroskopischer Skala	45
4.2.2. Theoretische Modelle zur Beschreibung der Kontaktfläche	47
4.2.3. Van der Waals-Kräfte	51
4.3. Stand der Forschung	56
4.3.1. Einzelkontaktreibung	56
4.3.2. van der Waals-Wechselwirkungen	57
4.4. Substrate	59

4.4.1. Substrattypen	59
4.4.2. Substrateigenschaften	59
4.4.3. Substratreinigung	61
4.4.4. Oberflächenpotentiale	61
4.5. Abstumpfen der Kraftmikroskop-Spitzen	63
4.6. Experimente	67
4.6.1. Experimentelle Durchführung und Auswertung	67
4.6.2. Ergebnisse	68
4.7. Diskussion der Ergebnisse	70
4.8. Zusammenfassung und Ausblick	74
4.8.1. Zusammenfassung	74
4.8.2. Ausblick	75
5. Entnetzung von ultra-dünnen Polymerfilmen auf hydrophoben Oberflächen	77
5.1. Einleitung	77
5.2. Theoretische Grundlagen	79
5.2.1. Grundlagen der Hydrodynamik	79
5.2.2. Benetzbarkeit	80
5.2.3. Polymere	83
5.2.4. Viskosität und Reduzierung der Glasübergangstemperatur	85
5.3. Stand der Forschung	87
5.3.1. Fest/flüssig-Grenzfläche	87
5.3.2. Effektives Grenzflächenpotential	89
5.3.3. Spinodale Entnetzung	92
5.3.4. Kapillarmodell	93
5.3.5. Minkowski-Funktionale und ihre Anwendung	95
5.4. Experimente	97
5.4.1. Probenpräparation	97
5.4.2. Durchführung	98
5.4.3. Datenauswertung	100
5.5. Ergebnisse	102
5.5.1. Qualitativ	102
5.5.2. Quantitativ	104
5.6. Diskussion der Ergebnisse	110
5.6.1. Spinodale Entnetzung auf hydrophoben DTS-Substraten	110
5.6.2. Thermische Nukleation	115
5.7. Weiterführende Experimente	122
5.7.1. Experimente auf AF 1600	122
5.7.2. Experimente mit kleinerem Molekulargewicht	124
5.7.3. Messung der Glasübergangstemperatur	124
5.7.4. Einfluss der Randwulstgeometrie	126

5.8. Zusammenfassung und Ausblick	129
5.8.1. Zusammenfassung	129
5.8.2. Ausblick	130
6. Zusammenfassung und Ausblick	133
6.1. Zusammenfassung	133
6.2. Ausblick	137
A. Herleitungen	139
A.1. Herleitung der Aufbrechzeit für spinodale Entnetzung auf <i>slip</i> -Substraten (Gl. 5.22)	139
B. Verwendete Chemikalien	141

1. Einleitung

Die Möglichkeit, mittels einer Modifikation der chemischen Zusammensetzung oder einer Beschichtung einer Oberfläche neue Eigenschaften zu verleihen, ist ein oft angewendetes Verfahren in Forschung und Industrie. Ein allgemein bekanntes Beispiel ist die mit Teflon[®] beschichtete Pfanne, die einfacher zu reinigen ist als ihr gusseisernes Gegenstück. Andere Beispiele für Oberflächenmodifikationen sind z.B. die Kohlenstoffbeschichtung moderner Festplatten, die den Reibungskoeffizienten verringert oder moderne *easy to clean*-Oberflächen für Fenster oder Autolacke.

All diese Beispiele basieren darauf, eine bestimmte Oberflächeneigenschaft zu verändern, um physikalische Eigenschaften der Originaloberfläche zu verändern und damit einen physikalischen Vorgang zu beeinflussen. Dabei kann es sich z.B. um die Reduzierung der Rauigkeit handeln, wodurch die Reibung vermindert wird. Eine Beschichtung, die eine niedrigere Oberflächenenergie besitzt als das Substrat, kann die Reinigung vereinfachen. Das Einbringen von Fluor in den Zahnschmelz kann die Säurebeständigkeit beeinflussen. Das Integrieren von Fremdatomen in die Gitterstruktur eines Metalls kann dessen Härte vergrößern.

Die oben genannten Beispiele verdeutlichen, dass eine Oberfläche mehr ist, als nur eine Fläche auf der physikalische Vorgänge oder chemische Reaktionen stattfinden. Sie kann solche Vorgänge stark beeinflussen. Aber nicht nur die direkte Grenzfläche ist von Bedeutung sondern auch die darunterliegende Struktur: z.B. können van der Waals-Wechselwirkungen auf physikalische Vorgänge an Grenzflächen Einfluss nehmen [1, 2]: Die Adsorption von Proteinen [3, 4] und Bakterien [5, 6, 7, 8] wird durch van der Waals-Wechselwirkungen beeinflusst. Sie bestimmen ebenfalls die Stabilität dünner Filme [9, 10, 11, 12].

Neben van der Waals-Wechselwirkungen wird das Verhalten dünner Filme unter anderem durch die Oberflächenenergie und die Struktur eines Substrats bestimmt. Das Verständnis für das Verhalten eines dünnen Films ist für Beschichtungs Vorgänge bei Fotolacken von großer technischer Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit soll die Bedeutung von Grenzflächen für physikalische Vorgänge anhand zweier Beispielen verdeutlichen.

Das erste Beispiel zeigt den Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Reibung. Viele Studien haben den Einfluss von Rauigkeit, Oberflächenchemie oder Umgebungsbedingungen auf die Reibung untersucht. Ein bisher vernachlässigter Aspekt ist

der Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen. Dies wurde in dieser Arbeit mittels der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die van der Waals-Wechselwirkungen wurden dabei durch Proben mit einem Schichtaufbau variiert.

Der zweite Themenkomplex beschäftigt sich mit der Entnetzung dünner Polymerfilme. Ziel ist es, den Einfluss der Oberflächenenergie und der Grenzflächenbedingung der Fest/flüssig-Grenzfläche auf das Entnetzungsverhalten ultra-dünner Polystyrolfilme zu untersuchen. Dazu wurden die Entnetzungsvorgänge auf Substraten mit hoher und niedriger Oberflächenenergie untersucht und die Ergebnisse mittels integralgeometrischer Methoden analysiert.

In **Kapitel 2** werden die Messmethoden vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Für die Charakterisierung der Oberflächen wurden Rasterkraftmikroskopie, Röntgenreflektometrie und optische Kontaktwinkelmessungen verwendet. Für die Reibungs- und Entnetzungsexperimente wurden Rasterkraftmikroskope eingesetzt.

Kapitel 3 behandelt den Herstellungsprozess und die Charakterisierung selbst-organisierter Monolagen aus Silanmolekülen. Diese Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie wurden in den späteren Experimenten als Substrate verwendet. Am Ende des Kapitels befindet sich eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Substrate und ihrer Oberflächeneigenschaften.

Die Reibungsexperimente werden in **Kapitel 4** vorgestellt. Ziel dieser Experimente ist es, den Einfluss von van der Waals Wechselwirkungen auf die Reibungskraft zu untersuchen. Die Experimente wurden mit einem Rasterkraftmikroskop unter Verwendung von abgestumpften Rasterkraftmikroskop-Spitzen durchgeführt.

In **Kapitel 5** werden Entnetzungsexperimente von ultra-dünnen Polymerfilmen auf hydrophoben Oberflächen präsentiert. Sie sollen den Einfluss der Grenzfläche auf den Entnetzungsmechanismus der dünnen Polystyrolfilme zeigen. Die Experimente wurden auf den in Kapitel 2 charakterisierten Silan-Monolagen durchgeführt.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere Experimente.

2. Messmethoden

Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden geben. Neben einer kurzen grundlegenden Einführung und der Auflistung der verwendeten Geräte wird in den entsprechenden Abschnitten auf Lehrbücher und andere Arbeiten mit detaillierten Informationen zur jeweiligen Methode verwiesen.

2.1. Kontaktwinkelmessungen

Zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften einer Oberfläche kann die Kontaktwinkelmessung genutzt werden. Die einfachste Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche (vgl. Gl. 5.4) ist dabei das Verfahren des "sitzenden Tropfens" (engl. *sessile drop*): Dabei wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Oberfläche gesetzt. Der Tropfen wird von einer Seite beleuchtet, während von der anderen Seite über ein Makroskop sein Kontaktwinkel bestimmt wird, den er mit der Oberfläche einnimmt (vgl. Abb. 2.1 A).

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Aufbau ähnlich dem System OCA 15 Plus (Data-physics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) verwendet. Als Kamera kam eine EHD camPro03 (EHD Imaging GmbH, Damme, Deutschland) mit einem Zoomobjektiv (Optem, 70XL, Thales Optem Inc., Fairport, NY, USA) zum Einsatz. Aus den erhaltenen Daten wurden die Kontaktwinkel mittels des Programms OCA 20 (Dataphysics Instruments GmbH, Filderstadt, Deutschland) ermittelt.

Die Kontaktwinkelbestimmung geschieht durch eine Anpassung eines Ellipsensegments an den Tropfen. Es wird ein Ellipsensegment verwendet, um den Einfluss der Kanüle auf die Kontaktlinie (vgl. Abb. 2.1 B) zu kompensieren. An das Segment wird die Tangente durch die Dreiphasenkontaktlinie gelegt. Der Winkel zwischen Tangente und Substrat durch den Tropfen ist der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf der Oberfläche (vgl. Abb. 2.1 B). Um den Einfluss der Gravitation auf die Tropfenform vernachlässigen zu können, wurden nur Tropfen untersucht, deren Größe unterhalb der Kapillarlänge der verwendeten Flüssigkeit lag.

Neben der Messung statischer Kontaktwinkel können auch dynamische Kontaktwinkel mit oben beschriebenen Aufbau gemessen werden. Dazu wird der Kontaktwinkel eines

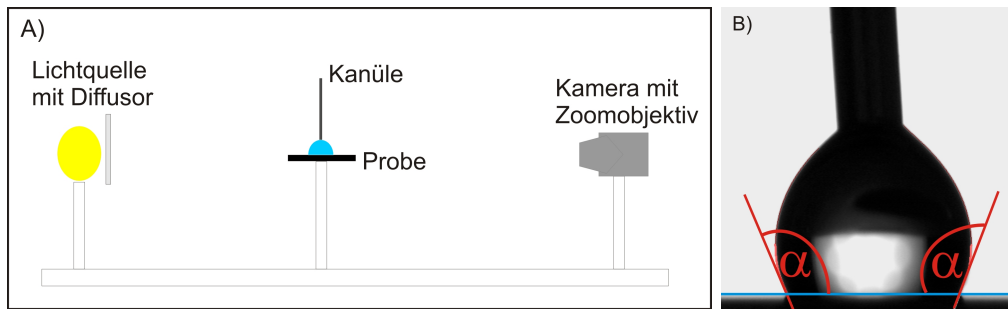


Abbildung 2.1.: A) Schematischer Aufbau des Kontaktwinkelmikroskops (nach OCA 15, Dataphysics, Filderstadt, Deutschland). B) Aufnahme eines Wassertropfens auf einem hydrophobisierten Siliziumsubstrat. Die eingezeichneten Linien stellen die Tangenten an die Flüssig/Luft-Grenzfläche durch die Dreiphasenkontaktlinie dar. α ist der so bestimmte Kontaktwinkel.

Tropfen gemessen, dessen Volumen sich vergrößert (voranschreitender Kontaktwinkel) oder verkleinert (rückschreitender Kontaktwinkel). Aus der Differenz von voran- und rückschreitendem Kontaktwinkel kann die Kontaktwinkelhysterese ermittelt werden. Je größer die Kontaktwinkelhysterese ist, desto rauer oder chemisch inhomogener ist eine Oberfläche [13].

Die Hysterese zwischen dem voran- und dem rückschreitenden Kontaktwinkel erklärt sich folgendermaßen: Durch die Volumenänderung des Tropfen wandert die Dreiphasenlinie über das Substrat. Die Bewegung der Dreiphasenkontaktlinie auf der Oberfläche wird durch die Rauigkeit des Substrat und Verunreinigungen auf der Oberfläche gestört. Dies führt zu Unterschieden in voran- und rückschreitendem Kontaktwinkel. Der Effekt wird auch als *pinning* bezeichnet. Um eine belastbare Aussage über den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche treffen zu können, ist die Kenntnis der Kontaktwinkelhysterese notwendig.

2.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das erste Rasterkraftmikroskop wurde von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber [14] vorgestellt. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) ist eine verbreitete Technik zur Messung der Topographie und verschiedener physikalischer Eigenschaften wie z.B. der Oberflächenladung, Leitfähigkeit oder Elastizität.

Es handelt sich um ein Rastersondenverfahren. Als Sonde dient im Allgemeinen eine geätzte Siliziumspitze (wobei auch andere Materialien möglich sind) mit einem Radius von wenigen Nanometern. Die Spitze wird von Piezokristallen, die eine Sub-nanometer genaue Ansteuerung erlauben, über die Oberfläche geführt (vgl. Abb. 2.2). Gleichzeitig fällt ein Laserstrahl auf ihre polierte Rückseite. Dem Lichtzeiger-Prinzip folgend fällt der reflektierte Strahl auf eine 4-Quadrant Photodiode. Dadurch wird die Bewegung der Spitze an der Diode in Spannung umgesetzt werden (vgl. Abb. 2.2). Durch das Lichtzeigerprinzip findet eine entsprechende Verstärkung statt.

Ein AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Ein häufig verwendeter Modus ist der Kontaktmodus (*contact mode*). Dabei steht die Spitze in permanentem Kontakt mit der Oberfläche. Während des Rastervorgangs wird die Verbiegung des Federbalkens konstant gehalten. Dieser Modus ist jedoch nicht für weiche oder biologische Proben geeignet, da der ständige mechanische Kontakt zwischen Probe und Sonde, die Oberfläche der Probe beschädigen kann.

Alternativ kann das AFM im *TappingModeTM* betrieben werden. Dabei wird der Federbalken, an dessen Unterseite die Spitze befestigt ist, nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, wirken Kräfte auf sie, z.B. van der Waals Wechselwirkungen oder Coulomb-Kräfte. Der Federbalken kann als harmonischer Oszillator betrachtet werden, auf den durch die externen Kräfte der Oberfläche eine Dämpfung wirkt. Dies führt zu einer Verringerung der Resonanzfrequenz, die über die Photodiode detektiert werden kann. So kann eine Höheninformation aus der Verschiebung der Resonanz gewonnen werden. Der *TappingModeTM* belastet dabei die Probenoberfläche mechanisch in weit geringerem Maße als der Kontaktmodus, da sich die Spitze nur für kurze Zeit in mechanischem Kontakt mit der Probe befindet.

Neben der Höheninformation kann im *TappingModeTM* auch das Phasensignal aufgenommen werden. Das Phasensignal bezeichnet die Phasendifferenz zwischen angeregter Schwingung des Piezos und der tatsächlich Schwingung des Federbalkens. Die Phasendifferenz kann als Maß für die Energiedissipation der Schwingung interpretiert werden [15]. Dadurch erlaubt es zwischen harten und weichen Materialien zu unterscheiden.

Durch eine Modifikation der Spitze ist es möglich weitere Oberflächencharakteristika zu messen. So kann die Spitze z.B. mit magnetischen Materialien beschichtet werden, um magnetische Kräfte detektieren zu können, auf die Spitze kann Ladung transportiert werden, um Oberflächenladungen zu bestimmen oder es können lebende Bakterien

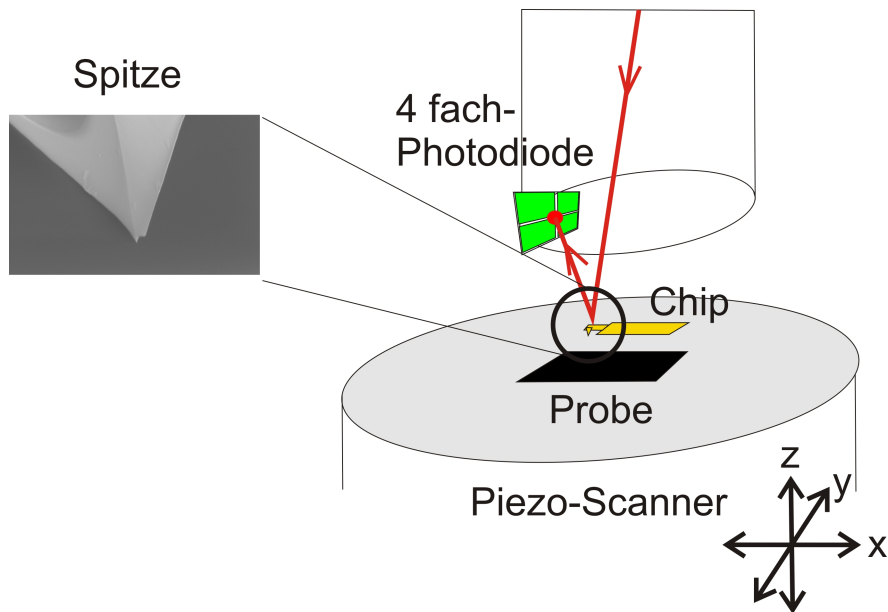


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM.

an der Spitze befestigt werden, um deren Haftkraft auf verschiedenen Substraten zu bestimmen [6].

Wird das AFM im Kontaktmodus betrieben, besteht, wie oben erwähnt, ein permanenter mechanischer Kontakt zwischen AFM-Sonde und Oberfläche. Die Spitze unterliegt damit einer Reibungskraft. Die Auflagekraft der Spitze auf der Oberfläche kann über die vertikale Verbiegung des Federbalkens bestimmt werden. Wirken auf die Spitze laterale Reibungskräfte, kommt es ebenfalls zu einer Verbiegung bzw. Torsion des Balkens. Mit dem Kenntnis der Federkonstanten (für Torsion und Verbiegung) kann sowohl die Auflagekraft als auch die Reibungskraft, die auf den Federbalken wirkt bestimmt werden. Für weitergehende Informationen sei hier auf den Artikel von Szlufarska *et. al.* [16] sowie dort enthaltene Referenzen und Kapitel 4 verwiesen.

Neben lateralen Messungen erlaubt das AFM auch Messungen der Adhäsionskraft zwischen Spitze und Oberfläche. Hierbei wird die Spitze ausschließlich in z-Richtung senkrecht zur Probe bewegt (vgl. Abb. 2.3). Steht die Spitze in mechanischem Kontakt mit der Oberfläche beginnt sich der Federbalken zu verbiegen. Wird die Spitze von der Oberfläche wegbewegt, wirkt eine Adhäsionskraft in entgegengesetzter Richtung (vgl. Abschnitt 4.2). Dies führt wiederum zu einer Verbiegung des Federbalkens (ΔS) und damit zu einer Veränderung des Auftreffpunkts des Lasers auf der Photodiode. Mit Kenntnis der Federkonstanten k des Balkens, kann die Adhäsionskraft F_{ad} ermittelt werden ($F_{ad} = k \cdot \Delta S$). Unter Verwendung dieser Methode kann z.B. die Adhäsionskraft eines an einen Federbalken befestigten Bakteriums gemessen werden [6].

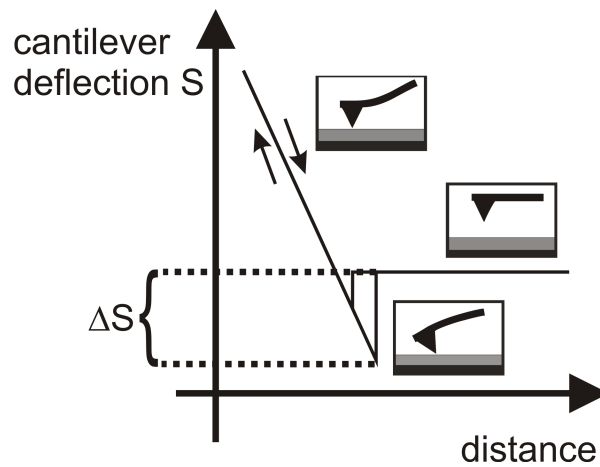


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer Kraft-Abstands-Messung für eine harte Probe.

Die in dieser Arbeit verwendeten AFM-Modelle werden an entsprechender Stelle (Abschnitte 3.2.3, 4.5, 4.6.1 und 5.4.2) aufgelistet. Für weitergehende Informationen über die Rasterkraftmikroskopie sei an dieser Stelle auf Referenz [17] verwiesen.

2.3. Röntgenreflektometrie (XRR)

Um Informationen über die Struktur und die Anordnung von selbstorganisierten Monolagen (engl. *self-assembled monolayer*, SAM) zu erhalten, wurde Röntgenreflektometrie (XRR) als Charakterisierungsmethode benutzt. Da ellipsometrische Messungen nur begrenzt Aussagen über die Struktur der SAMs aufgrund der sehr geringen Schichtdicken geben können und AFM-Untersuchungen nur Daten über Oberflächenbedeckung und Rauigkeit der Monolagen liefern, bedurfte es einer Methode, um die Struktur und Anordnung der Moleküle in der Monolage selbst zu bestimmen. Dies ist eine notwendige Qualitätsanalyse für diese Art von hydrophoben Beschichtungen.

Bei der Röntgenreflektometrie handelt es sich um eine optische Messmethode zur Analyse von Oberflächen. Hierbei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl unter einem Einfallswinkel β auf eine Probenoberfläche gerichtet, während die Intensität des unter dem Winkel 2β reflektierten Strahls gemessen wird. Die Intensität wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen. Es bedarf eines theoretischen Modells, um aus den erhaltenen Messdaten relevante Parameter des Substrats zu bestimmen, wie Schichtdicke oder der Elektronendichte von z.B. Silanmolekülen in einer Silan-Monolage.

XRR diente zur Charakterisierung der Substrate, die für Reibungsmessungen und Entnetzungsexperimente verwendet wurden. Es wurde hierfür eine Bruker D8 Reflektometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) mit einem doppelten Göbel-Spiegel verwendet.

Für weitergehende Informationen über die Röntgenreflektometrie sei an dieser Stelle auf die Lehrbücher von Daillant und Gibaud [18] und Tolan [19] verwiesen.

3. Oberflächen

3.1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit soll den Einfluss von Grenzflächeneigenschaften auf die Reibungsphänomene an der Flüssig/fest- und der Fest/fest-Grenzfläche untersuchen. Um diese Phänomene untersuchen zu können, kommt den verwendeten Oberflächen besondere Bedeutung zu. Geläufige Oberflächenattribute wie “glatt” oder “sauber” sind für Vorgänge auf der Nanometerskala nicht ausreichend. Die Oberflächen müssen bestimmte Anforderungen erfüllen, um für die nachfolgenden Experimente geeignet zu sein. Die Formulierung und Begründung der einzelnen Forderungen und die danach erfolgte Charakterisierung werden in diesem Kapitel vorgestellt:

Zunächst sollen die Anforderungen an die Oberflächen aufgestellt werden:

1. Niedrige Rauigkeit: Die Rauigkeit der verwendeten Oberflächen ist von großer Wichtigkeit. Im späteren Verlauf der Arbeit werden Entnetzungsexperimente von Polymerfilmen mit einer Dicke unter 6 nm präsentiert. Oberflächen, die für solche Experimente als Substrate dienen, müssen folglich Rauigkeiten aufweisen, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegen. Andernfalls kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Experimente durch die Rauigkeit des Substrats beeinflusst werden. Als Obergrenze für die Rauigkeit der Oberfläche wird ein Wert von unter 0,5 nm rms (*root mean square*) Rauigkeit festgelegt.

Um die Rauigkeit einer Oberfläche auf dieser Größenskala zu messen, stellt die Rasterkraftmikroskopie (AFM) (vgl. Abschnitt 2.2) ein hervorragendes Instrument dar. Typischerweise werden Messungen auf einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ durchgeführt und aus diesen Daten der rms-Wert bestimmt.

2. Chemische Homogenität: Neben der Rauigkeit einer Oberfläche sind für die nachfolgend vorgestellten Experimente auch Informationen über die chemische Homogenität wichtig. Verändert sich die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche, so ändert sich auch ihre Oberflächenenergie und möglichen Wechselwirkungen zwischen Objekten, die sich auf der Oberfläche befinden. Diese Änderung kann sich auf die treibenden Kräfte bei einer Entnetzung oder auch auf Reibungskräfte auswirken.

Die Oberflächenenergie kann über die Messung des Kontaktwinkels erfolgen. Dazu wird mehrmals der statische Kontaktwinkel einer apolaren Flüssigkeit (in dieser Arbeit: Brom-Naphthalin und Bicyclohexyl) bestimmt. Über die Good-Girifalco Gleichung [20] (vgl. Gl. 3.1) kann dann die Oberflächenenergie berechnet werden. Da es sich hierbei jedoch um eine Messmethode auf makroskopischer Skala handelt, sollte sie durch AFM-Messungen oder andere mikroskopische Methoden ergänzt werden. AFM-Messungen im *TappingMode*TM erlauben über das Phasensignal eine Aussage über die Elastizität einer Oberfläche [15] (vgl. 2.2). So lassen sich z.B. Fehlstellen in einer Monolage, an denen das "harte Substrat" an der Oberfläche "liegt", feststellen.

3. Aufbau: Die genaue Kenntnis der Struktur eines Substrates ist für die Experimente in dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung. Mit Struktur ist dabei die Dicke, Ordnung und Dichte einzelner Schichten in einem Mehrschichtsystem gemeint. Neben Rückschlüssen auf die Qualität von Alkylsilan-Monolagen, ist die genaue Kenntnis der Schichtdicke für die in Kapitel 4 vorgestellten Reibungsexperimente von großer Bedeutung, da diese den Einfluss des Substrataufbaus auf die Reibung untersuchen.

Zur Strukturanalyse wurde in dieser Arbeit die Röntgenreflektometrie (vgl. Abschnitt 2.3) verwendet. Diese liefert neben der Dicke einzelner Schichten eines Substrates auch die zugehörige Elektronendichte. Die Elektronendichte erlaubt Rückschlüsse auf die Qualität von Alkylsilan-Monolagen.

Nachdem nun die zu prüfenden Eigenschaften der Substrate aufgezählt wurden, werden in den nächsten Abschnitten die verwendeten Oberflächen vorgestellt und die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung präsentiert. Am Ende des Kapitels erfolgt eine Übersicht über alle Oberflächeneigenschaften aller in dieser Arbeit verwendeten Substrattypen.

3.2. Selbstorganisierte Alkylsilan-Monolagen

3.2.1. Einleitung und Stand der Forschung

Selbstorganisierte Monolagen (*self-assembled monolayer*, SAM) sind eine weit verbreitete Beschichtung, um gezielt die Oberfläche zu funktionalisieren [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Durch Variation der Endgruppe der die Monolage bildenden Moleküle kann der Oberfläche gewünschte Eigenschaften oder Oberflächenenergie verliehen werden. Eine Monolage höchster Qualität besitzt (theoretisch) eine dem Substrat, auf das sie präpariert wird, vergleichbare Oberflächenrauigkeit.

Da Si-Wafer eine sehr niedrige Oberflächenrauigkeit aufweisen und es viele erprobte Verfahren der Reinigung und Bearbeitung existieren, werden sehr häufig Alkylsilane als Basis für die Monolage verwendet. Zusätzlich sind diese Silan-SAMs mechanisch robust [27], thermisch stabil bis zu 250 °C [28, 29] und können in sehr hoher Qualität, was die Ordnung der Silan-Moleküle in der Monolage betrifft, hergestellt werden [30].

Alkylsilan-SAMs finden in der Grundlagenforschung breite Anwendungsgebiete z.B. in Adhäsion- [31, 32, 33] und Adsorptionsexperimenten [34, 35, 3, 6], in Reibungsexperimenten [36, 37, 38, 39] und auch Entnetzungsexperimenten [40, 41, 42, 43, 44, 45] Verwendung. Neben dem Einsatz in der Grundlagenforschung werden Silan-SAMs z.B. auch in Mikrosystem (*micro-electro-mechanical systems*, MEMS)-Bauelementen [28] oder als Beschichtung in der Mikrofluidik [46, 47] genutzt.

Der Selbstorganisationsprozess von Molekülen auf Oberflächen wurde zuerst von Zisman *et. al.* [21, 22] in den 1940igern beobachtet. Ab den 1980igern studierten Sagiv und andere [23, 48, 49, 26] den zugrundeliegenden Formationsprozess. Zudem charakterisierten sie die Oberflächeneigenschaften einer Silan-Monolage wie Oberflächenrauigkeit, Oberflächenenergie, Struktur und Schichtdicke. Seit dieser Zeit wurden viele experimentelle Techniken zur Charakterisierung von Silan-SAMs eingesetzt: Rasterkraftmikroskopie [50], Ellipsometrie [23, 48], Kontaktwinkelmessungen [24, 51], Niederfrequenz-Infrarot-Spektroskopie [52] oder Röntgenreflektometrie [53, 54].

Die meisten Studien folgten für die Präparation der Monolagen dem nasschemischen Ansatz von Zisman *et. al.* [21, 22]. Die Resultate zeigen, dass die Qualität einer Silan-Monolage in Bezug auf Bedeckungsgrad der Oberfläche, Rauigkeit und Dichte der Moleküle auf der Oberfläche nicht nur stark von den verwendeten Chemikalien für die Silanisierung, sondern auch von Umweltparametern wie Luftfeuchte und Temperatur abhängt.

Für weitere Informationen über diese Beschichtungen sei an dieser Stelle auf folgende Referenzen [26, 55, 30] verwiesen.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Silan-SAMs (Dodecyl-, Hexadecyl- und Octadecyltrichlorsilan, DTS, HTS und OTS) verwendet (vgl. Abb. 3.1). Es handelte sich

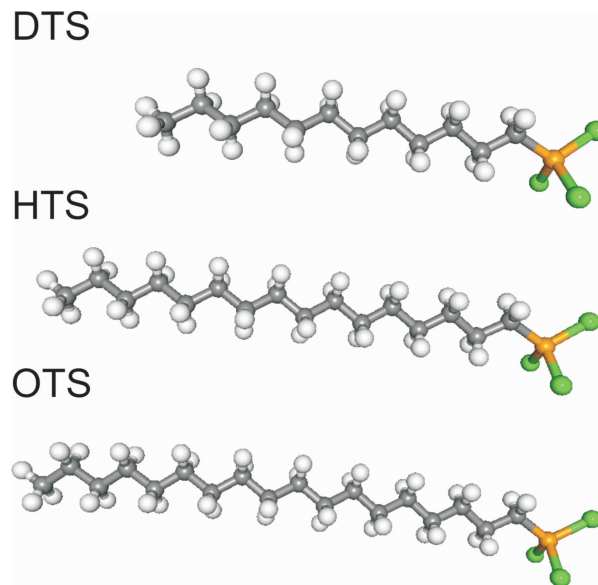


Abbildung 3.1.: Stäbchenmodelle der verwendeten Silane (weiß: Wasserstoff, grau: Kohlenstoff, orange: Silizium und grün: Chlor) (Modelle wurden mit BALL VIEW [56] erstellt).

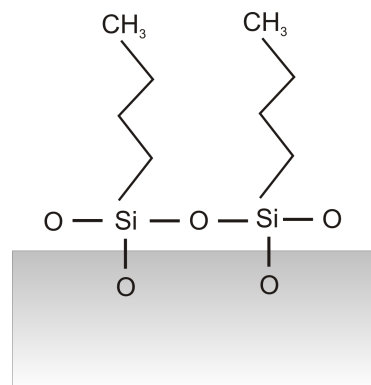


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Bindung von Silanmolekülen an einer SiO_2 -Substrate.

dabei um Trichlorsilane, die sich in der Länge ihrer Alkylschwanzgruppe (12, 16 und 18 CH_2 -Gruppen) unterschieden. Die Länge dieser Gruppe beeinflusst die Dicke der späteren Monolage und auch den Grad der Ordnung [23, 48, 24]. Die Kopfgruppe bindet kovalent über eine Si-O-Si-Bindung an das unterliegende SiO_2 -Substrat und gleichzeitig an die Nachbarmoleküle an (vgl. Abb. 3.2). Diese Bindungskonfiguration erlaubt es sehr hohe Flächendichten von Silan-Molekülen zu erreichen.

Die Schwanzgruppe der Silan-Monolagen steht unter einem bestimmten Verkippungswin-

kel zum Substrat und bildet damit eine CH_3 -Oberfläche an der Silan/Luft-Grenzfläche. Der Verkippungswinkel ist abhängig von der verwendeten Kettenlänge der Schwanzgruppe [23, 48, 24].

3.2.2. Präparation

Die Monolagen wurden über ein nasschemisches Verfahren präpariert. So können Silan-SAMs von hoher Qualität hergestellt werden. Die genaue Reinigungs- und Herstellungsverfahren mit allen verwendeten Chemikalien (siehe auch Abschnitt B) findet sich in Lessel *et. al.* [30]. Im Folgenden soll das Verfahren kurz erklärt werden:

1. Reinigung der Gefäße und Pinzetten: Alle für die Prozedur verwendeten Gefäße und Pinzetten, die aus einem PTFE-Polymer bestehen, werden in Peroxomonoschwefelsäure ("Piranha-Lösung", bestehend aus 50 % H_2SO_4 und 50% H_2O_2) gereinigt. Dazu wird jedes Gefäß und jede Pinzette mit Piranha gereinigt und danach mit kochendem Reinstwasser dreimal gespült.
2. Reinigung der Si-Wafer: Die Reinigung der Si-Wafer (Si-Mat, Kaufering, Deutschland) erfolgt ebenfalls in Piranha-Lösung. Dazu werden die Substrate zusammen mit frischer Piranha-Lösung in die vorher gereinigten Gefäße gelegt. Sie verbleiben dort für 30 min. Danach werden sie umgebettet in frische ebenfalls gereinigte Gefäße, die mit kochendem Reinstwasser gefüllt sind. Die Wafer bleiben 1 h im Wasserbad. Während dieser Zeit muss das Wasser mindestens 3 mal gewechselt werden. Die Substrate müssen allerdings immer von Wasser bedeckt sein, um eine Verunreinigung durch Staubpartikel aus der Luft zu verhindern.
3. Erstellen der Silanisierungslösung: Die Silanisierungslösung wird ebenfalls in einem Piranha gereinigten Gefäß hergestellt. Folgende Mengenangaben beziehen sich auf 50 ml Silanisierungslösung, eine Menge, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Als Basis der Lösung dient Bicyclohexyl (50 ml) in das 30 Tropfen Tetrachlorkohlenstoff und 15 Tropfen Silanlösung gegeben werden.
4. Beschichtung: Die gereinigten Wafer werden aus dem Wasserbad genommen und mit N_2 sorgfältig trocken geblasen. Danach werden sie einmal im Dampf eines kochenden Reinstwasserbades geschwenkt. Hierbei muss die polierte Seite in Richtung des Bades weisen. Es sollte sich ein dünner Wasserfilm auf dem gereinigten Wafer abscheiden. Dieser dünne Wasserfilm sollte innerhalb weniger Sekunden nicht mehr sichtbar sein. Danach werden die Wafer in die Silanisierungslösung gegeben. Dort bleiben sie 15 min. Nach Ablauf dieser Zeit werden sie aus der Lösung herausgenommen und mit Chloroform auf beiden Seiten abgespült. Danach mit N_2 trocken geblasen und wieder in die Silanisierungslösung gelegt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, so dass sich die Si-Substrate insgesamt 45 min in der Lösung befanden. Die Silanisierungsprozedur ist damit abgeschlossen.

Für eine erfolgreiche Durchführung der oben beschriebenen Silanisierung sollten alle Schritte in einer staubfreien Umgebung durchgeführt werden. Für dieser Arbeit wurden dazu Laminarflussbänke verwendet, die einen Arbeitsbereich, der vergleichbar mit einem Reinraum der Klasse 100 ist, zur Verfügung stellen. Ebenfalls sollten nur hochreine und gefilterte Chemikalien verwendet werden, um eine Verunreinigung der Oberfläche mit Partikeln zu verhindern. In Tab. B finden sich die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, mit denen sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Weitere Informationen zur Silanisierung finden sich, wie bereits oben in Referenz [30] erwähnt.

3.2.3. Charakterisierung

Rauigkeit

Die Rauigkeit und der Bedeckungsgrad der SAMs wurde mittels AFM (Multimode und Dimension FastScan, beide: Bruker, Santa Barbara, CA, USA) im *TappingMode*TM untersucht. Abb. 3.3 a) und b) zeigen die Topographie eines OTS-Wafers im Vergleich mit einem gereinigten Si-Wafer. Die Rauigkeit (rms) der Monolage von 0,17(2) nm ist mit der eines gereinigten Si-Substrats von 0,14(2) nm vergleichbar. Die Abbildung zeigt, dass die SAMs die gesamte Oberfläche bedecken. Es können keine Fehlstellen oder Löcher in der Beschichtung beobachtet werden. Auch ein Vergleich der Phasensignale beider Aufnahmen, Abb. 3.3 c) und d), zeigt die chemische Homogenität beider Substrate anhand der sehr geringen Unterschiede im Phasensignal ($<1^\circ$) [15].

Die Abb. 3.3 e) zeigt eine Aufnahme eines größeren Bereichs von 6 μm Kantenlänge eines OTS-Substrats. Es können auch auf dieser Größenskala keine Fehlstellen oder Löcher in der Silanschicht gefunden werden, wie sie oft in der Literatur beschrieben werden [36]. Die Schicht kann als komplett bedeckend angenommen werden. Was in obigem Abschnitt für eine OTS-Monolage gezeigt wurde, gilt auch für die anderen Silan-Monolagen. In Abb. 3.4 sind Aufnahmen eines OTS-Substrats a), eines HTS-Substrats b) und eines DTS-Substrats c) bei gleicher Längen- und Höhenskala nebeneinander gestellt.

Die Rauigkeitswerte für DTS (0,13(3) nm) und HTS (0,16(2) nm) sind mit denen von OTS-Substraten (0,17(2) nm) vergleichbar (siehe auch Tab. 3.4).

Neben einem einfachen Vergleich der rms-Rauigkeiten sollte auch ein Vergleich der Höhenverteilungen auf den jeweiligen Substraten erfolgen. Nur wenn diese übereinstimmen, kann von einer "Vergleichbarkeit" der Rauigkeiten gesprochen werden. In Abb. 3.5 sind diese Höhenverteilungen von AFM-Aufnahmen (1 μm^2 Scangröße) von OTS-, HTS- und DTS-Substraten gezeigt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, folgen alle drei Höhenverteilungen einer Gaußverteilung und stimmen nahezu überein.

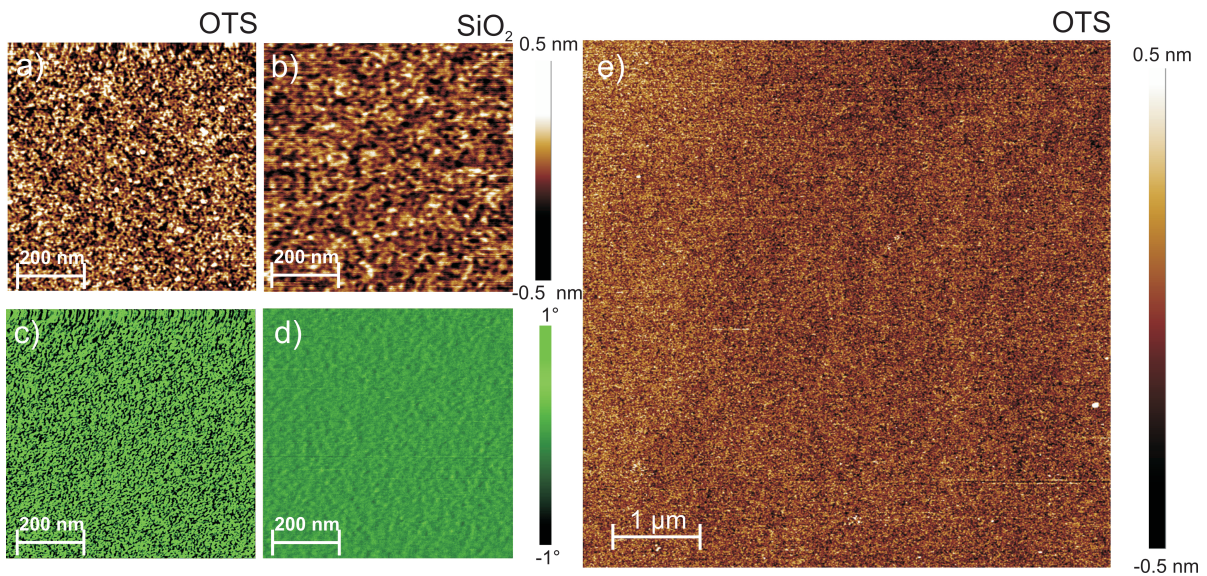


Abbildung 3.3.: AFM-Aufnahmen eines OTS-Substrates und eines SiO₂-Substrats; a) und b) Topographie, c) und d) korrespondierende Phasensignale und e) Topographie des OTS-Substrats auf größerer Längenskala.

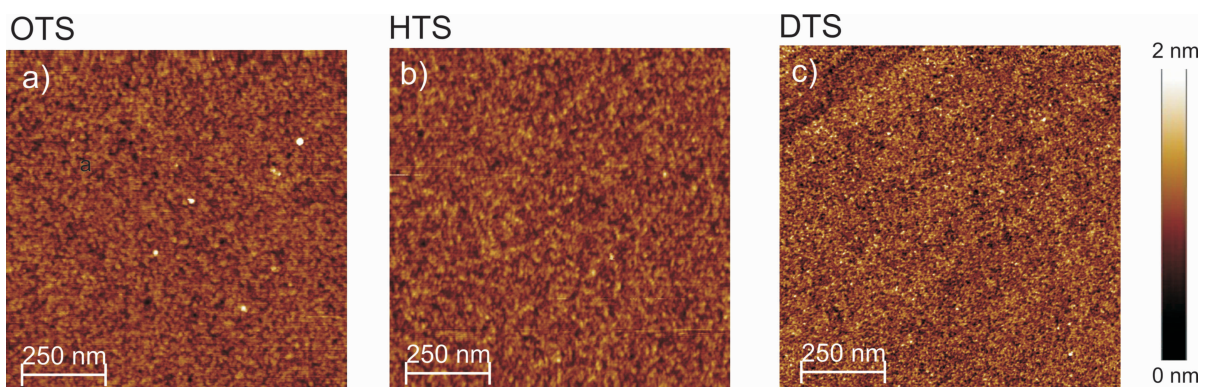


Abbildung 3.4.: AFM-Aufnahmen dreier unterschiedlicher SAMs: a) OTS-SAM, b) HTS-SAM und c) DTS-SAM auf einem Si-Wafer. Alle Aufnahmen haben die gleiche Längen- und Höhenskala.

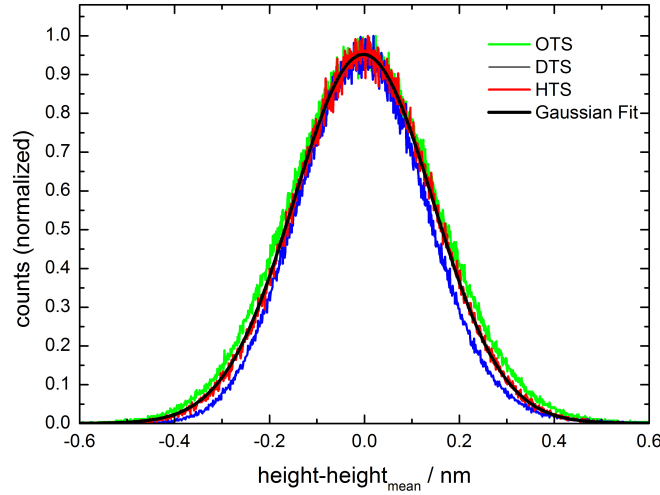


Abbildung 3.5.: Höhenverteilung von AFM-Aufnahmen unterschiedlicher Silane.

Oberflächenenergie und Kontaktwinkel

Die Messung des H_2O -Kontaktwinkels erlaubt eine Aussage über die Hydrophobizität einer Oberfläche. Zusätzlich kann über die Messung des voranschreitenden (θ_{adv}) und des rückschreitenden (θ_{rec}) Kontaktwinkels auf einem Substrat eine qualitative Aussage über die Rauigkeit bzw. die chemische Homogenität getroffen werden [13]: Je größer die Hysterese ($\theta_{adv} - \theta_{rec}$) desto rauer und/oder heterogener die Oberfläche.

Alle Kontaktwinkel in dieser Arbeit wurden, wenn nicht anders beschrieben, mittels des Verfahrens des sitzenden Tropfens bestimmt (vgl. Abschnitt 2.1). Für die Messung von H_2O -Kontaktwinkeln wurde Reinstwasser (18,2 M Ω cm bei 25 °C und weniger als 7 ppm Verunreinigungen, nach ISO3996 Typ 1) verwendet.

Für ein OTS-Substrat ergibt sich ein voranschreitender H_2O -Kontaktwinkel von 114° bei einer Hysterese von unter 5°. Die Werte von HTS und DTS (vgl. Tab. 3.4) zeigen ebenfalls voranschreitende Kontaktwinkel von über 110° und Kontaktwinkelhysteresen von unter 8°.

Das Silan-Substrat ist also hydrophob und die niedrige Hysterese weist zusammen mit den in Abb. 3.3 gezeigten AFM-Daten auf eine glatte und chemisch homogene Oberfläche hin. Die ermittelten Werte stimmen gut mit Literaturangaben, siehe Ref. [48, 24], überein.

Eine weitere wichtige Größe, die durch die Messung von Kontaktwinkeln zugänglich ist, ist die Oberflächenenergie γ . Über die Messung des voranschreitenden Kontaktwinkels

von 1-Bromnaphthalin (40(4) °) und Bicyclohexyl (60(4) °) wurde für OTS eine Oberflächenenergie von 24(1) mN/m über die Good-Girifalco-Relation [20] bestimmt:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}} \quad (3.1)$$

Hierbei sind γ_i die Oberflächenenergien der beteiligten Phasen (fest: *s*(olid), flüssig: *l*(iquid) und gasförmig: *v*(apor)). Zusammen mit der Gleichung für den Youngschen Kontaktwinkel θ_Y (vgl. Gl. 5.4) ergibt sich:

$$\gamma_{sv} = \frac{1}{4}\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y)^2 \quad (3.2)$$

Die oben angegebenen Werte der Kontaktwinkel stellen dabei Mittelwerte von mehreren Messungen dar. Eine Messung der Kontaktwinkelhysterese ist aufgrund der sehr niedrigen voranschreitenden Kontaktwinkel mit großen Messfehlern behaftet. Dies soll durch die Messung mehrerer Tropfen verschiedener Größe an verschiedenen Stellen des Substrates kompensiert werden.

Die Oberflächenenergien der anderen Silan-Beschichtungen (DTS: 26(1) mN/m, HTS: 25(1) mN/m) stimmen mit denen von OTS im Rahmen des Messfehlers überein (vgl. Tab. 3.4). Die Resultate bezüglich der Oberflächenenergie zeigen eine deutliche Reduzierung von γ gegenüber einer SiO₂-Oberfläche, deren Oberflächenenergie bei 63(1) mN/m liegt. Zusätzlich wurden Kontaktwinkelmessungen mittels AFM an PS-Tropfen auf den silanisierten Oberflächen durchgeführt. Auch diese Ergebnisse finden sich in Tab. 3.4. Sie stimmen ebenfalls mit Literaturwerten überein, siehe Ref. [48, 24].

Strukturanalyse

Die Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Silan-SAMs wurde mittels Röntgenreflektometrie (XRR) untersucht (vgl. Abschnitt 2.3)¹.

Abb. 3.6 zeigt die Ergebnisse der XRR-Messungen. Alle Silane wurden auf Si-Substrate mit nativer Oxidschicht (1 nm) präpariert. In der Abbildung sind die Reflektivitätsprofile gegen den Streuvektor Q für die Reflektion an der Grenzfläche der einfallenden Photonen aufgetragen. Es gilt:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\beta) \quad (3.3)$$

¹Die XRR-Experimente und die Auswertung der XRR-Daten wurden von Stefan Gerth (Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik, Universität Erlangen-Nürnberg, Deutschland) durchgeführt. Die Substrate wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit.

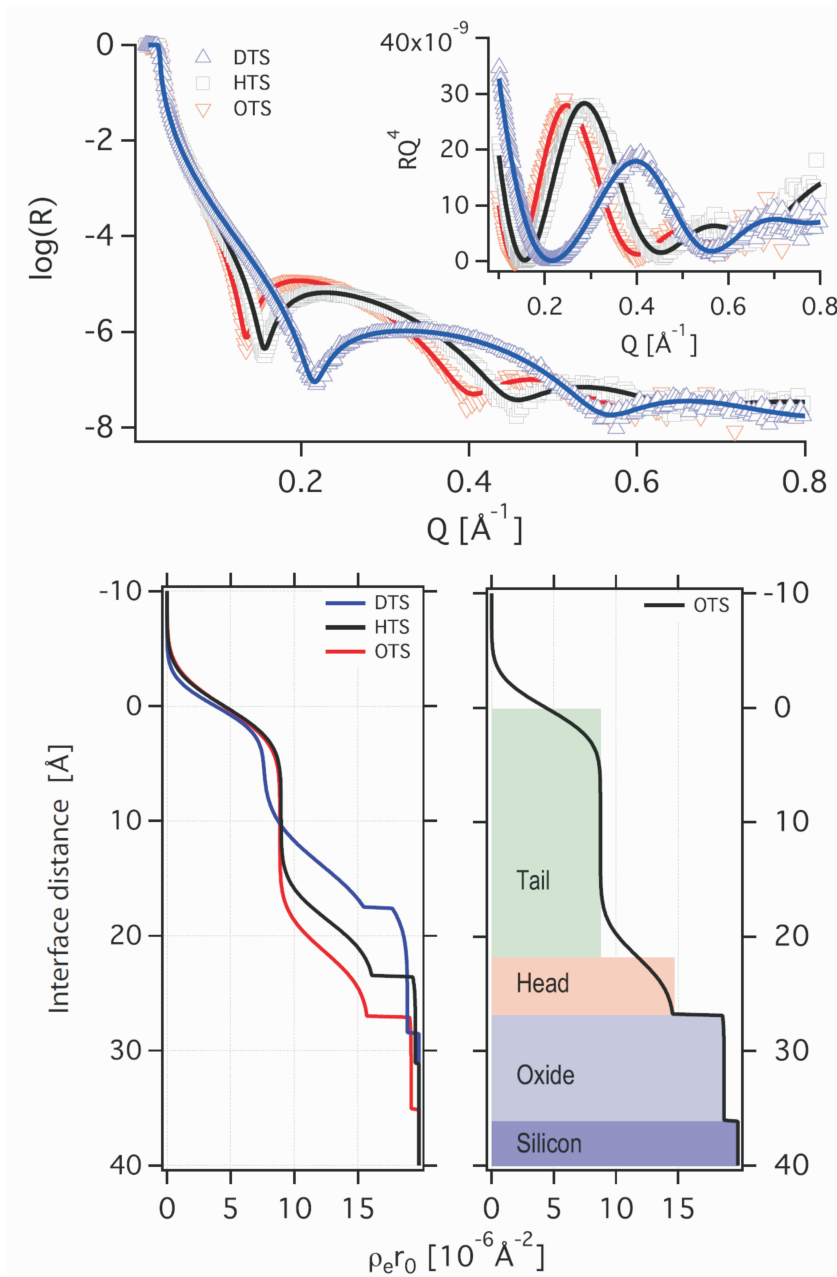


Abbildung 3.6.: Reflektivitätsprofile für OTS, HTS und DTS auf Si-Wafern mit dünner SiO₂-Schicht. Symbole repräsentieren experimentelle Daten, Linien theoretische Anpassungen. Der Einschub zeigt die mit Q^4 multiplizierte gemessene Reflektivität.

Hierbei sind λ die verwendete Wellenlänge und β der Einfallswinkel. Der Einschub zeigt die mit Q^4 multiplizierte Reflektivität gegen Q . Dies kompensiert den Abfall der Reflektivität für größere Streuvektoren [57]. Die gemessene Reflektivität wird an ein theoretisches Modell eines 3 Schichtsystems (*Box model*) bestehend aus Silan-Schwanz-, Silan-Kopfgruppe und SiO₂-Schicht angepasst. Das 3-Schichtsystem liegt auf einem Si-Halbraum auf (vgl. Abb. 3.6). Alle Parameter wurden mittels eines Parrat-Algorithmus [58] rekursiv bestimmt. Die Eindringtiefe ist dabei auf die Silan/Luft-Grenzfläche referenziert. Die abgerundeten Übergänge zwischen den einzelnen Schichten werden durch angenommene Rauigkeiten dieser Schichten an den Grenzflächen verursacht. Alle Parameter, die sich aus diesen Anpassungen ergeben, sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

	OTS	HTS	DTS
d_{tail}	21,7(1)	18,7(3)	13,1(3)
ρ_{tail}^S	8,75(1)	8,96(2)	7,9(1)
σ_{tail}	2,21(2)	2,45(4)	2,2(1)
d_{head}	5,0(1)	4,9(1)	4,7(3)
ρ_{head}^S	14,7(2)	16,3(5)	15,5(6)
σ_{head}	2,5(1)	2,6(2)	2,6(4)
d_{SiO_2}	9,27(5)	7,6(5)	10,6(1)
$\rho_{SiO_2}^S$	18,69(1)	19,51(4)	18,87(1)
σ_{SiO_2}	19,8 fixed	19,8 fixed	19,8 fixed
α [°]	3,9(5)	14(1)	22(1)

Tabelle 3.1.: Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Silan-SAMs. Hierbei sind d_i die Schichtdicken in Å, ρ_i^s die Streulängendichte in Å⁻² und σ_i die Rauigkeiten in Å. Der Winkel α gibt den Verkippungswinkel der Silanmoleküle gegen die Substrat-Normale an.

Die Ergebnisse zeigen die hohe Qualität der Silan-Monolagen. Die Streulängendichten zeigen die hohe Dichte der Silanmoleküle auf der Oberfläche [53, 54]. Der zweite wichtige Parameter ist die Dicke der einzelnen Schichten. Insbesondere die Schichtdicke der Schwanzgruppe kommt besondere Bedeutung zu. Ausgehend von der theoretischen Länge einer Methylengruppe von 1,531 Å [59] (unter der Betrachtung eines Bindungswinkels von 113,8° der C-C-Bindung) ergibt sich eine Länge von 21,8 Å für die OTS-Schwanzgruppe, von 14,1 Å für DTS und 19,2 Å für HTS. Die tatsächlich gemessenen Schichtdicken liegen unter diesen theoretischen Werten. Dies liegt an der Verkippung der Silanmoleküle gegen die Flächennormale. Die Werte dieser Verkippungswinkel α sind ebenfalls in Tab. 3.1 aufgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die OTS-Moleküle fast senkrecht stehen. Ein Ergebnis, das sehr gut mit der Literatur übereinstimmt [54]. Der Verkippungswinkel nimmt mit kleiner werdender Kettenlänge zu, was ebenfalls schon beobachtet wurde [23, 48]. Der Grund

für diese Verkipfung ist, das Bestreben den van der Waals Kontakt der einzelnen Ketten untereinander zu maximieren [26].

Aus den experimentell gewonnenen Daten zur Elektronendichte und Schichtdicke lässt sich auch die Anzahl von Silanmolekülen pro Quadratnanometer bestimmen. Dieser Wert von 4,6 Ketten/nm² für OTS lässt sich mit Ergebnissen aus Molekulardynamik-Simulationen vergleichen [60]. Diese Simulationen sagen für einen solch hohen Wert eine nahezu perfekte Ordnung von Silanmolekülen voraus.

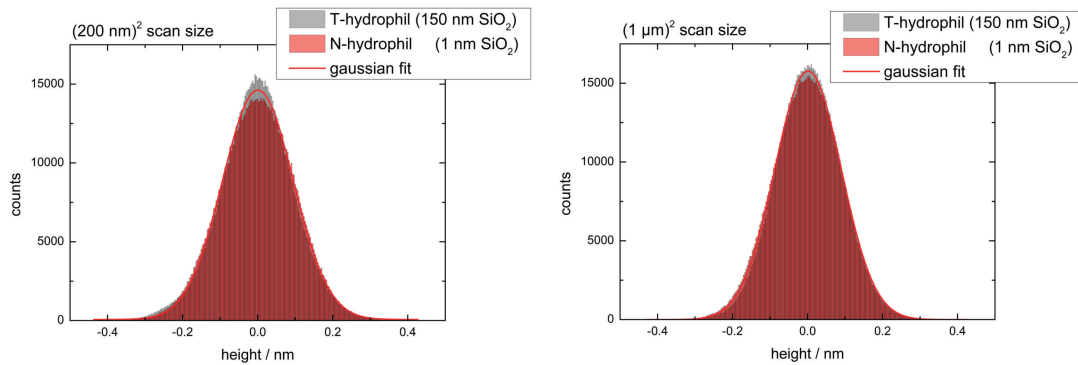


Abbildung 3.7.: Höhenverteilung von AFM-Daten aufgenommen von Si-Substraten mit unterschiedlicher Oxidschichtdicke [61].

3.3. Einfluss der SiO₂-Schichtdicke

Im Zuge dieser Arbeit wurden neben Si-Substraten mit nativer Oxidschichtdicke (≈ 1 nm) auch Si-Oberflächen mit dicker Oxidschicht (150 nm) als Substrate oder als Basis für Silan-Monolagen verwendet. Die Oxidschicht wurde thermisch aufgebracht (Si-Mat, Kaufering, Deutschland). Danach wurden die Substrate erneut poliert. Der folgende Abschnitt soll den Einfluss dieser dickeren Oxidschicht auf die Oberflächenrauigkeit der Substrate und die Qualität der darauf präparierten Silan-Monolagen untersuchen.

3.3.1. Rauigkeitsanalyse

Für die in Kapitel 4 vorgestellten Experimente ist es wichtig den Einfluss der thermischen Oxidschicht auf die Oberflächenrauigkeit zu überprüfen. Ein einfacher Vergleich der rms-Rauigkeitswerte reicht dazu jedoch nicht aus, da dieser Wert keine Aussage über die Verteilung der Höhenwerte der Oberfläche oder über eine mögliche Textur der Rauigkeit geben kann.

Die Verteilung der Höhenwerte lässt sich anhand von AFM-Messungen bestimmen, wie dies im vorangegangenen Kapitel schon für die Silan-Monolagen geschehen ist. Abb. 3.7 zeigt die Höhenverteilung von AFM-Aufnahmen ($(200 \text{ nm})^2$ und $(1 \mu\text{m})^2$ Scangröße) von Si-Substraten mit nativer (N-hydrophil) und dicker (T-hydrophil) Oxidschicht.

Die Höhenwertverteilungen folgen für beide untersuchten Substrattypen und beide Aufnahmengrößen einer Gaußverteilung mit nahezu identischem Maximum und Varianz. Es gibt also bzgl. der Höhenverteilung keine Unterschiede zwischen Substraten mit dicker und dünner SiO₂-Schicht.

Um eine mögliche Textur der Rauigkeit, also eine mögliche Korrelation von Oberflächenstrukturen zu untersuchen, wurden die AFM-Topographiedaten mittels Minkowski-Funktionalen untersucht. Eine grundlegende Einführung in die Minkowski-Funktionalen findet sich in Abschnitt 5.3.5.

Für die folgende Betrachtung wird eine 3-dimensionale Analyse auf Basis normierter Minkowski-Funktionalen durchgeführt. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet sich in Becker *et. al.* [62] und Mecke [63].

Die Analyse vergleicht die normalisierten Minkowski-Funktionalen, die aus den AFM-Daten gewonnen werden, mit den Funktionalen, die man für ein gaußverteiltes Zufallsfeld erwarten würde. Bei einem gaußverteilten Zufallsfeld handelt es sich um ein Skalarfeld, das zwei Eigenschaften besitzt: Die Fouriertransformierte jeder Mode unterliegt einer Gaußverteilung, wenn unterschiedliche Realisierungen des Feldes betrachtet werden und die Fourieramplituden verschiedener Moden sind stochastisch unabhängig [64]. Einfacher ausgedrückt, existieren in einem gaußverteilten Zufallsfeld keine Korrelationen zwischen einzelnen Teilen des Feldes. Folgen also die normalisierten Minkowski-Funktionalen der untersuchten Substrate der Vorhersage für ein gaußverteiltes Zufallsfeld, existieren keine Korrelationen von Oberflächenstrukturen.

Abb.3.8 zeigt die normalisierten Minkowski-Funktionalen, die aus den experimentellen Daten gewonnen wurden. Die Ergebnisse zeigen keine relevanten Unterschiede für Si-Oberflächen mit dünnen und dicken SiO₂-Schichten. Unterschiedliche Größenskalen zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Alle experimentellen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen für ein gaußverteiltes Zufallsfeld. Dieser Vergleich zeigt, dass keine Korrelationen zwischen Oberflächenrauigkeiten und keine Texturierung der Substratoberflächen beobachtet werden kann. Außerdem unterscheiden sich Si-Substrate mit dünner SiO₂-Schicht nicht von Substraten mit dicker SiO₂-Schicht bzgl. ihrer Rauigkeit.

3.3.2. Einfluss auf die Qualität der Silan-Monolagen

In Kapitel 4 werden Silan-Monolagen auf Si-Substraten mit dicken und dünnen SiO₂-Schichten als Proben verwendet. Um eine Vergleichbarkeit der späteren Experimente zu gewährleisten, sollten sich die Silan-Monolagen in ihren Eigenschaften und ihrer Qualität nicht von einander unterscheiden.

Um dies zu überprüfen, wurden XRR-Messungen (vgl. Abschnitt 2.3) (siehe auch Hähnel *et. al.* [3]) an einem Synchrotron (Beamline 9, DELTA, Dortmund, Deutschland) durchgeführt. Die Ergebnisse sind Abb. 3.9 gezeigt.

Der Vergleich der Ergebnisse (vgl. Tab. 3.2) zeigt, dass die Qualität der Silan-Monolagen nicht durch die Dicke der SiO₂-Schicht beeinflusst wird. Alle untersuchten Silan-Monolagen

3.3. Einfluss der SiO₂-Schichtdicke

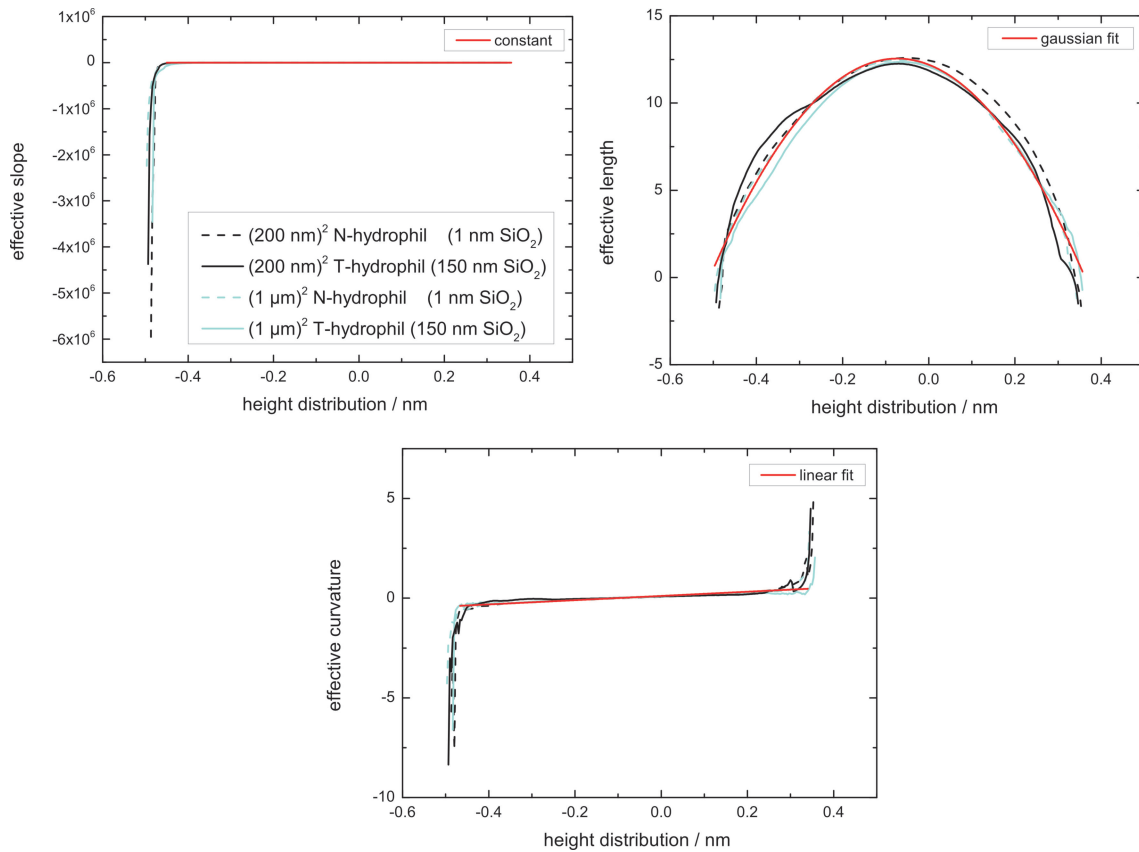


Abbildung 3.8.: Normalisierte Minkowski-Funktionale von Si-Substraten mit unterschiedlichen SiO₂-Schichtdicken auf unterschiedlichen Größenskalen. Die experimentellen Daten werden mit den Vorhersagen für ein gaußverteiltes Zufallsfeld (rote Linien) verglichen [61].

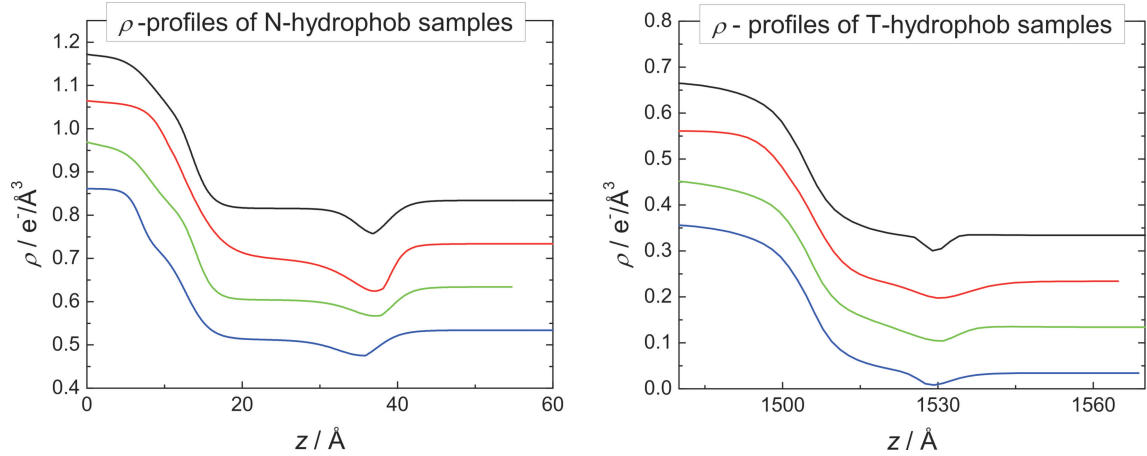


Abbildung 3.9.: Röntgenreflektometrie Ergebnisse für Silan-Monolagen (OTS) auf Si-Substraten mit unterschiedlichen SiO₂-Schichtdicken (aus [61, 3]).

OTS-SAM	auf dünnem SiO ₂	auf dickem SiO ₂
d_{tail} [Å]	21.3(2)	20.5(0)
ρ_{tail} [e ⁻ /Å ³]	0.302(1)	0.304(2)
σ_{tail} [Å]	2.5(7)	4.0(0)
d_{head} [Å]	6.4(4)	6.0(0)
ρ_{head} [e ⁻ /Å ³]	0.57(2)	0.54(2)
σ_{head} [Å]	2.3(2)	2.9(1)

Tabelle 3.2.: Mittelwerte aus unterschiedlichen XRR-Messungen von OTS-SAMs auf Substraten mit dicker und dünner SiO₂-Schicht.

zeigen die gleiche hohe Qualität [53]. Ein Einfluss durch die unterschiedliche Oxidschichtdicke auf die in Kapitel 4 vorgestellten Reibungsexperimente ist demnach nicht zu erwarten.

3.4. Amorphe Fluorpolymer-Beschichtung (AF 1600)

Bei AF 1600 handelt es sich um ein Polytetrafluoroethen (kurz PTFE) der Firma DuPont (DuPont Fluoroproducts, Wilmington, DE, USA). Die Zahl 1600 gibt dabei Aufschluss über die Glasübergangstemperatur des Materials, die bei 160 °C liegt. Im Gegensatz zu den vorher gezeigten Silan-SAMs geht AF 1600 keine kovalente Bindung mit dem darunterliegenden SiO₂-Substrat ein. Es handelt sich um eine rein physikalische Bindung zum Substrat. AF 1600-Filme werden über einen Lackschleuder-Prozess präpariert.

Dazu wird das AF 1600 (Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)]-1,3-dioxido-co-tetrafluoroethylene, Aldrich, 469610-1G, CAS: 37626-13-4) in FC-75[®] (C₈F₁₆O, Acros Organics, CAS: 335-36-4) gelöst. Die Konzentration des AF 1600 betrug 0,5 w/v%. Das Mischen der Lösung kann durch die Verwendung eines Ultraschallbades beschleunigt werden. Die Lösung wird dann auf einen mit Piranha-Lösung (siehe Abschnitt 3.2.2) gereinigten Si-Wafer getropft (1 Tropfen). Das Substrat wird nun für 1 min in Rotation (2000 rpm) versetzt. Danach folgt eine von DuPont vorgegebene Ausheizprozedur ².

Die entstehende hydrophobe Beschichtung hat bei Verwendung der angegebenen Konzentration und Umdrehungszahl eine Dicke von 20(2) nm. Im Vergleich zu den Silan-Monolagen ist die AF 1600 Beschichtung amorph. Die Oberflächenrauigkeit ist mit 0,27(3) nm ebenfalls vergleichbar mit den Silan-SAMs. Die Oberflächenenergie ist mit 15 mN/m jedoch deutlich geringer, was ebenfalls eine größeren H₂O-Kontaktwinkel zur Folge hat. Die Kontaktwinkelhysterese beträgt 10°. Diese und weitere Charakteristika sind in Tab 3.3 angegeben.

Schichtdicke [nm]	rms [nm]	θ_{adv}	$\Delta\theta$	γ [mN/m]	θ_{PS}
20(2)	0,27(3)	128(2)°	10°	15(1)*	88(2) ^{°*}

Tabelle 3.3.: Oberflächeneigenschaften AF1600 (* stammen aus der Dissertation von O. Bäumchen [65]).

Die AF 1600-Schichten weisen eine den Silan-SAMs vergleichbare Rauigkeit und Oberflächenenergie auf. Damit erfüllen sie die am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Anforderungen. Im folgenden Abschnitt werden alle experimentell bestimmten Oberflächeneigenschaften aufgeführt.

²10 min bei 112 °C und dann 5 min bei 165 °C

3.5. Zusammenfassung der Oberflächeneigenschaften

Dieser Abschnitt fasst die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen zusammen. Den Silan-SAMs kommt dabei besondere Bedeutung zu, da sie sowohl für die Reibungsexperimente in Kapitel 4 als auch für die Entnetzungsexperimente in Kapitel 5 verwendet werden.

Die in diesem Kapitel präsentierte Charakterisierung weist die Silan-Monolagen als hoch geordnete, glatte, hydrophobe Schichten aus.

Die AF 1600-Substrate sind ebenfalls stark hydrophob und glatt. Allerdings besitzen diese Substrate eine amorphe Struktur im Gegensatz zu den Silan-SAMs.

In Tab. 3.4 sind noch einmal alle relevanten Oberflächeneigenschaften aller untersuchten Substrattypen zusammengefasst.

Substrat	Schichtdicke [nm]	rms [nm]	$\theta_{adv}^{\text{H}_2\text{O}}$	$\Delta\theta^{\text{H}_2\text{O}}$	γ [mN/m]	θ_{PS}
OTS	2,17(1)	0,17(3)	111(2)°	5°	24(1)	68(2)°
HTS	1,87(3)	0,16(2)	114(2)°	8°	25(1)	65(2)°
DTS	1,31(3)	0,13(3)	114(2)°	5°	26(1)	66(2)°
AF 1600	20(2)	0,27(3)	128(2)°	10°	15(1) [65]	88(2)° [65]
SiO ₂	1	0,09(2)	7(2)°	-	63(1)	8(5)°
SiO ₂	150	0,13(2)	5(2)°	-	64(1)	8(5)°

Tabelle 3.4.: Oberflächeneigenschaften aller untersuchten Substrate.

4. Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung

4.1. Einleitung

Reibungsphänomene spielen in nahezu allen technischen Anwendungen eine wichtige Rolle. Mit fortschreitender Miniaturisierung besonders im Bereich der Mikro-elektromechanischen-Systeme (MEMS) ist das Verständnis von Reibung auf der Nanometer-Skala von entscheidender Bedeutung. Hierbei beeinflussen die Rauigkeit der Oberfläche, die Oberflächenchemie und die mechanischen Eigenschaften der reibenden Flächen die beobachtete Reibung.

In dieser Arbeit soll der Einfluss der van der Waals- (vdW-) Wechselwirkungen zwischen Oberflächen auf die Reibung qualitativ gemessen werden. In theoretischen Arbeiten werden diese mit anderen Wechselwirkungen in generalisierte Kraftfeldlösungen zusammengefasst. Ihr Einfluss auf die Adsorption von Proteinen und auch Bakterien auf Oberflächen konnte bereits nachgewiesen werden (siehe Abschnitte 4.2.3 und 4.3).

Diese Arbeit soll zeigen, dass auch die Reibung, die eine Rasterkraftmikroskopspitze erfährt, wenn sie über eine Oberfläche bewegt wird, durch diese Wechselwirkungen beeinflusst werden kann. Neben dem rein physikalischen Interesse, Reibung auf dieser Größenskala zu verstehen, besteht auch ein technisches Interesse, da moderne MEMS in Größendimensionen hergestellt werden, die mit den hier vorgestellten Experimenten vergleichbar sind.

Um den Einfluss der vdW-Wechselwirkungen zu untersuchen, finden spezielle Oberflächen Verwendung. Ihr Schichtaufbau erlaubt eine Variation der vdW-Wechselwirkungen ohne die Oberflächeneigenschaften wie Rauigkeit und Oberflächenenergie zu verändern.

Das vorliegende Kapitel gliedert sich in sechs Unterkapitel: Nach einer theoretischen Einführung zu Tribologie, Kontaktmodellen und den Grundlagen der vdW-Wechselwirkungen werden aktuelle Forschungsergebnisse auf den Gebieten der vdW-Kräfte und der Reibung auf selbstorganisierten Monolagen vorgestellt, die ebenfalls als Teil des Schichtaufbaus

4. Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung

der Substrate verwendet wurden. Das darauf folgende Unterkapitel enthält eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung der verwendeten Substrate inklusive einer Berechnung der vdW-Wechselwirkungen des experimentellen Systems. Danach werden die Ergebnisse der Reibungsexperimente vorgestellt und in Beziehung zu den vdW-Wechselwirkungen gesetzt. Das Kapitel endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf weiterführende Experimente.

4.2. Theoretische Grundlagen

Das Gebiet der Nanotribologie ist weit gefächert. Der folgende Abschnitt soll eine kurze Zusammenfassung der für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen Grundlagen geben. Dabei beschränkt sich diese Zusammenfassung auf den Bereich der Grenzflächenreibung, wie sie bei einem einzelnen Kontakt (in dieser Arbeit realisiert durch eine Rasterkraftmikroskopspitze, siehe Abschnitt 2.2) vorkommt.

4.2.1. Reibung auf makro- und mikroskopischer Skala

Zur Beschreibung der Reibung zweier makroskopischer Festkörper dienen Amontons Gesetze: Bereits von Leonardo da Vinci 1495 in seinem *Codex Madrid* [66] beschrieben und von Guillaume Amontons 1699 [67] wieder entdeckt, lauten sie:

1. Die Reibungskraft ist unabhängig von der Größe der miteinander reibenden Flächen.
2. Die Reibungskraft ist proportional zu der auf den reibenden Gegenstand wirkenden Normalkraft.

Die Reibungskraft ist proportional zur Normalkraft \vec{F}_N , wobei der Proportionalitätsfaktor der Reibungskoeffizient μ_R ist:

$$F_R = \mu_R \cdot F_N. \quad (4.1)$$

μ_R ist abhängig von den Materialien der beteiligten Körper und ob ein ruhender Körper in Bewegung versetzt werden soll oder ob ein Körper sich in Bewegung befindet und dabei z.B. mit einer Unterlage reibt. Im ersten Fall verwendet man den Haftreibungskoeffizienten μ_H im zweiten Fall den Gleitreibungskoeffizienten μ_G . Im Allgemeinen ist $\mu_H > \mu_G$.

Amontons Gesetze und Gl. 4.1, die sie mathematisch beschreibt, basieren auf empirischen Beobachtungen und geben keinen Aufschluss über den Ursprung des Phänomens Reibung. Leonard Euler erklärte den Ursprung der Reibung durch der Verzahnung von Oberflächenunebenheiten auf reibenden Flächen (vgl. Abb. 4.1). Die Summe der Verzahnungen verhindert ein „freies“ Gleiten der Oberflächen übereinander. Es muss eine Kraft aufgewendet werden, um die Verzahnungen voneinander zu lösen. Heute dient diese Vorstellung (als Tomlinson Modell [68, 69] bezeichnet) immer noch als Erklärungsmodell für Reibung auf sehr glatten Flächen.

Makroskopische Reibung basiert auf der Summe von mikroskopischen Reibungskontakten. Um Reibung zu verstehen, ist also eine Untersuchung des Verhaltens eines einzelnen Reibungskontakts sinnvoll.

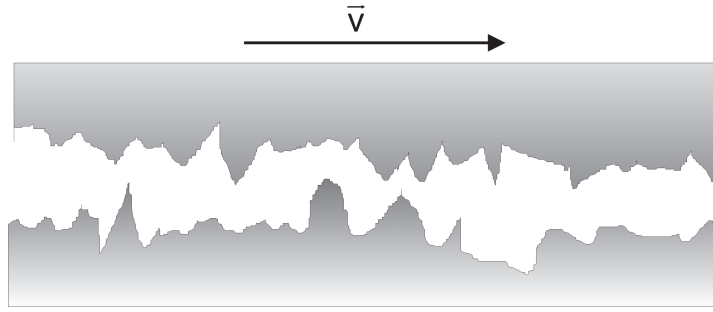


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des mikroskopischen Ursprungs von Reibung aufgrund von Verhakungen (Tomlinson Modell).

Im Experiment wird als idealisiertes System eines einzelnen mikroskopischen Reibungskontaktes (engl. *single asperity*) häufig eine Rasterkraftmikroskop-Spitze verwendet, die über eine Oberfläche reibt. Ein solcher Kontakt besitzt idealerweise eine definierte Kontaktgeometrie, ebenso ist die Kontaktfläche zwischen Spitze und Oberfläche konstant [70]. Die Reibung wird dann nur durch die beteiligten Grenzflächen von Spitze und Oberfläche beeinflusst (engl. *interfacial friction*). Für die Reibungskraft F_R im Falle von Grenzflächenreibung gilt:

$$F_R = \tau \cdot A, \quad (4.2)$$

hierbei sind A die Kontaktfläche, und τ die Grenzflächenkohäsion (engl: *interfacial shear strength* [16]). Unter τ versteht man die Reibungskraft pro Fläche an den Grenzflächen. F_R ist über A im Falle von Einzelkontaktreibung abhängig von der Auflagekraft L , den die Spitze auf die Oberfläche ausübt. Inwieweit τ abhängig von L ist, ist Gegenstand aktueller Diskussionen (siehe Ref. [16] und darin enthaltene Referenzen). Für eine lineare Abhängigkeit zwischen τ und L ergäben sich Amotons Gesetze. Unklar bleibt, wie sich τ aus den intermolekularen Wechselwirkungen zusammensetzt. Im Folgenden wird τ als von L unabhängig betrachtet [16].

Für den Zusammenhang zwischen der Kontaktfläche A und der Auflagekraft L gibt es verschiedene Beschreibungsmodelle, die nach der An- oder Abwesenheit von Adhäsion und dem Auftreten langreichweitiger Wechselwirkungen unterschieden werden (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Eine weitere wichtige Größe für die Grenzflächenreibung ist die Adhäsionsenergie γ_{ad} (engl. *work of adhesion*), gegeben durch die Summe aus den Oberflächenenergien der Spitze γ_{Sp} , der Oberflächen γ_{Ob} und der Energie, die in die Ausbildung der Grenzfläche γ_{Grenz} fließt. γ_{ad} summiert alle intermolekularen Wechselwirkungen auf und kann als die Energie pro Flächeneinheit verstanden werden, die notwendig ist, um die beiden beteiligten Fläche bei Kontakt wieder voneinander zu trennen [1]. Die Größe ist experimentell

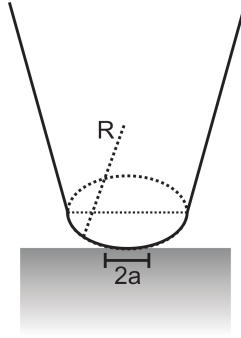


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Kontaktradius a bei der Einzelkontaktreibung einer AFM-Spitze mit Radius R .

über die Kraft zugänglich, die benötigt wird, um eine Spitze, die sich in Kontakt mit der Oberfläche befindet, wieder zu lösen. Diese sogenannte *jump off force*, L_c , auch als *critical load* bezeichnet, ergibt sich zu:

$$\gamma_{ad} = \frac{-L_c}{\chi\pi R}. \quad (4.3)$$

Hierbei ist χ ein empirischer Parameter, der Werte zwischen 1,5 und 2 annimmt [71, 72]. Er hängt von der Natur des Kontakts der Spitze mit der Oberfläche ab (vgl. Abschnitt 4.2.2).

4.2.2. Theoretische Modelle zur Beschreibung der Kontaktfläche

Im Falle der Grenzflächenreibung ist die Reibungskraft abhängig von der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe (vgl. Gl. 4.2). Um diese Kontaktfläche in Abhängigkeit von der Auflagekraft L zu beschreiben, existieren verschiedene theoretische Modelle. Das älteste und bekannteste ist das sogenannte **Hertz-Modell** [73], das den Kontaktradius a eines Einzelkontakts, der in Abb. 4.2 skizziert ist, beschreibt:

$$a = \left(\frac{L \cdot R}{K} \right)^{1/3}. \quad (4.4)$$

L ist hierbei die Auflagekraft, R der Radius der Linse und K ein Materialparameter. Die Fläche wird als kreisförmig angenommen. Für den Parameter K gilt:

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

E_i sind die Youngschen Module und ν_i die Poissonzahlen ¹ der Linse und der Fläche. Das Hertz-Modell beschreibt den Kontakt zwischen Materialien, die homogen und isotropisch sind und sich linear elastisch verformen lassen. Der Aspekt der Adhäsion wird in diesem Modell jedoch vernachlässigt. Dies macht es für Experimente im mikroskopischen Bereich zwischen einer AFM-Spitze und einer Oberfläche nur bedingt anwendbar.

Um das Problem der fehlenden Adhäsion zu lösen, wurde das Hertz-Modell erweitert und zwei weitere Modelle wurden aufgestellt, die den Kontaktradius a beschreiben. Johnson, Kendall und Roberts [71] veröffentlichten 1971 eine Beschreibung (**JKR-Modell**), die die Adhäsion in den Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche mit einbezieht:

$$a = \left(\frac{R}{K} (L + 3\pi\gamma_{ad}R + \sqrt{6\pi\gamma_{ad}RL + (3\pi\gamma_{ad}R)^2}) \right)^{1/3}, \quad (4.6)$$

hierbei sind R der Radius der Spitze, K der aus Gl. 4.4 bekannte Materialparameter, γ_{ad} die Adhäsionsenergie und L die Auflagekraft der Spitze.

Die Adhäsion wird über die Adhäsionsenergie γ_{ad} in das Modell aufgenommen. In obigem Modell wirkt sie ausschließlich, wenn sich beide Oberflächen in mechanischem Kontakt befinden (vgl. Abb. 4.3). Sie führt zu einer Deformation der Kontaktfläche. Obwohl die Annahme der unendlich kurzen Reichweite physikalisch nicht korrekt ist (vgl. Abschnitt 4.2.3), stellt sie eine gute Näherung für Systeme mit starker Adhäsion und kurzreichweitigen Wechselwirkungen dar, wie z.B. kovalente chemische Bindungen. Eine Folge dieser Herangehensweise ist das Auftreten einer endlichen negativen Kraft bei verschwindender Auflagekraft in direktem Kontakt. Für diese *jump off force* $L_{c(JKR)}$ gilt:

$$L_{c(JKR)} = -\frac{3}{2}\pi\gamma_{ad}R. \quad (4.7)$$

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des Kontaktradius a in Abhängigkeit von der Auflagekraft L ist das Modell von Derjaguin, Müller und Toporov (**DMT-Modell**) [72]:

$$a = \left(\frac{R}{K} (L + 2\pi\gamma_{ad}R) \right)^{1/3}. \quad (4.8)$$

R steht wiederum für den Radius der Spitze und γ_{ad} für die Adhäsionsenergie, also die Energie, die benötigt wird, um Spitze und Oberfläche voneinander zu separieren. Der essentielle Unterschied zwischen **DMT** und **JKR** ist die Annahme, dass langreichweitige Kräfte entlang eines Ringes um die eigentlich Kontaktfläche wirken (vgl. Abb. 4.3). Sie

¹auch Querkontraktions, Querdehnungs oder Querdehnnzahl genannt. Die Poissonzahl gibt das negative Verhältnis aus der relativen Dickenänderung zur relativen Längenänderung bei Einwirkung einer äußeren Kraft an.

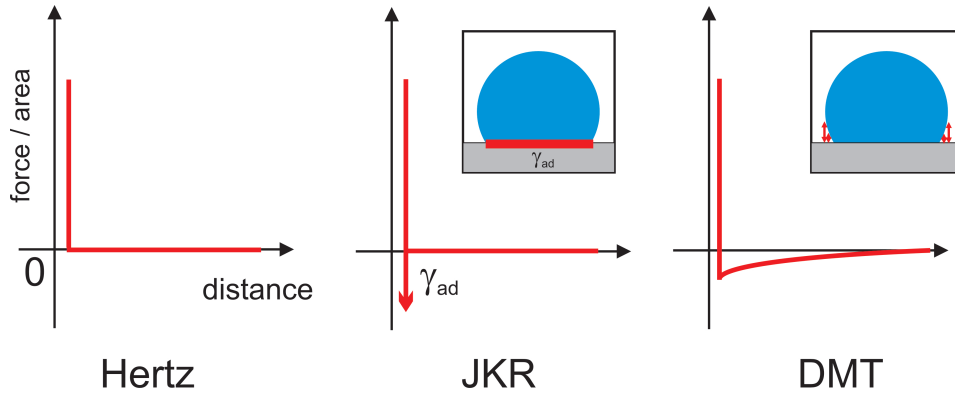


Abbildung 4.3.: Qualitative Darstellung der Verläufe von Reibungskraft pro Fläche gegen den Abstand der reibenden Flächen (nach [74]).

deformieren dabei allerdings nicht die eigentliche Kontaktfläche. Auch für das DMT-Modell lässt sich eine *jump off force* $L_{c(DMT)}$ [72] bestimmen:

$$L_{c(DMT)} = -2\pi\gamma_{ad}R. \quad (4.9)$$

Wieder sind γ_{ad} die Adhäsionsenergie und R der Spitzenradius. Auch das **DMT**-Modell stellt natürlich nur eine Näherung eines realen Systems dar. Es wird bei experimentellen Systemen mit harten Materialien und schwachen, aber langreichweitigen, Adhäsionskräften angewendet.

Sowohl das JKR- als auch das DMT-Modell stellen Grenzfälle des beobachtbaren Verhaltens realer Systeme dar. Ein Modell, das den Bereich zwischen den Extremen abdeckt, wurde von Maugis [75] unter Verwendung eines Rechteckpotentials (Dugdale-Potential) aufgestellt. Kern des Modells ist die Annahme, dass Adhäsionskräfte unter konstantem Wert σ_0 bis zu einer Entfernung δ_t wirken. Jenseits von δ_t verschwinden die Adhäsionskräfte. Eine qualitative Darstellung ist in Abb. 4.4 gezeigt.

Maugis definiert einen Übergangparameter λ für die Grenzfälle JKR- und DMT-Modell:

$$\lambda = 2\sigma_0 \left(\frac{R}{\pi\gamma K^2} \right)^{1/3}. \quad (4.10)$$

Hierbei sind σ_0 das Minimum der Adhäsionskraft pro Flächeneinheit, R der Spitzenradius und K ein Materialparameter (vgl. Gl. 4.5). Somit gibt λ an, welchem der beiden Extremfälle das aktuell betrachtete System näher steht: Für $\lambda \rightarrow 0$ erhält man das DMT-Modell, für $\lambda \rightarrow \infty$ das JKR-Modell. Maugis führte dimensionslose Vorfaktoren β , ϵ und α ein, um das Modell für das Verhalten des Kontaktradius im einzelnen Fall anzupassen. Für die *jump off force* $L_{c(MD)}$ ergibt sich:

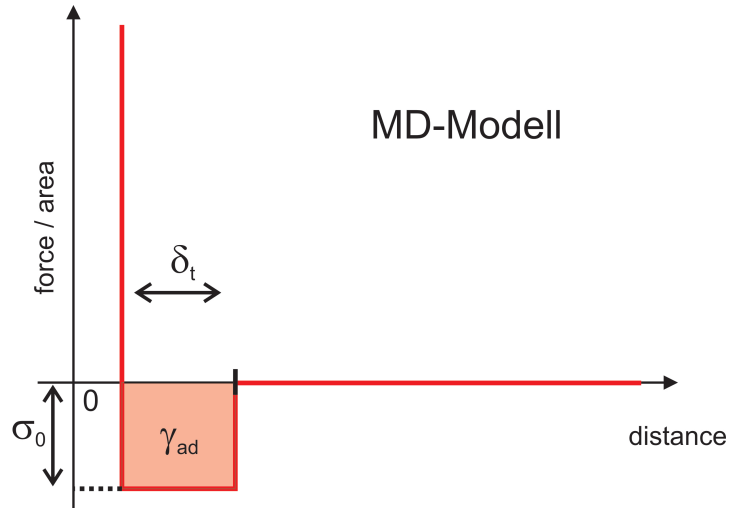


Abbildung 4.4.: Qualitative Darstellung des Maugis-Dugdale Modells (nach [74]).

$$L_{c(MD)} = -\beta\pi\gamma_{ad}R. \quad (4.11)$$

Für den Kontaktradius bei verschwindender Auflagekraft der Spitze a_0 ergibt sich:

$$a_{0(MD)} = \epsilon \left(\frac{\pi\gamma_{ad}R^2}{K} \right). \quad (4.12)$$

Für den Kontaktradius a in Abhängigkeit von der Auflagekraft der Spitze L gilt:

$$a = a_{0(MD)} \cdot \left(\frac{\alpha + \sqrt{1 - \frac{L}{L_{c(MD)}}}}{1 + \alpha} \right)^{1/3}, \quad (4.13)$$

Das MD-Modell folgt der $a \propto L^{1/3}$ -Abhängigkeit des Kontaktradius a , die allen Kontaktmodellen zu eigen ist. Es trifft jedoch keine Aussage über den genauen Verlauf des Oberflächenpotentials (Abb. 4.4), sondern vereinfacht es zu einem Rechteckpotential.

Leider existieren für die Vorfaktoren α , β und ϵ keine analytischen Beschreibungen. Es gibt jedoch anhand von Experimenten gefundene empirische Zusammenhänge zwischen den Vorfaktoren und λ (Gl. 4.10) (innerhalb eines Fehlers von 1%) [76]:

$$\beta = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{4,04 \cdot \lambda^{1,4}}{4,04 \cdot \lambda^{1,4} + 1} \right) - \frac{7}{4}, \quad (4.14)$$

$$\epsilon = 1,54 + 0,279 \cdot \left(\frac{2,28 \cdot \lambda^{1,3} - 1}{2,28 \cdot \lambda^{1,3} + 1} \right), \quad (4.15)$$

$$\alpha = \frac{1}{1,02} \left(1 - \exp \frac{\lambda}{-0,924} \right). \quad (4.16)$$

Das Ziel der später vorgestellten Experimente ist es, den Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontakt-Reibung nachzuweisen. Dazu ist eine quantitative Beschreibung der Experimente mit den in diesem Kapitel vorgestellten Kontaktmodellen notwendig. Die Ergebnisse der mithilfe der Kontaktmodelle ermittelten *jump off forces* und Adhäsionsenergien können dann hinsichtlich der van der Waals-Wechselwirkungen quantitativ bestimmt werden.

4.2.3. Van der Waals-Kräfte

Unter van der Waals-Kräften versteht man Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von permanenten und/oder induzierten Dipolen. Von Johannes Diderik van der Waals in seiner Dissertation 1873 beschrieben [77], sind sie von großer Bedeutung für die Physik weicher Materie (siehe Abschnitt 4.3). Der Begriff **van der Waals-** (vdW) Kräfte fasst drei unterschiedliche Wechselwirkungen zusammen, bei denen nach der Natur des Dipols unterschieden wird. Diese sind:

1. Keesom-Wechselwirkungen [1]: Es handelt sich um Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen.
2. Debye-Wechselwirkungen [1]: Sie wirken zwischen einem permanentem und einem induzierten Dipol.
3. London- oder Dispersions-Wechselwirkungen [78]: Sie existieren zwischen induzierten Dipolen.

Die nachfolgende Beschreibung der vdW-Wechselwirkungen orientiert sich an den Lehrbüchern von Israelachvili [1] und Parsegian [2].

Alle oben genannten Wechselwirkungen skalieren mit dem Abstand mit $\frac{1}{r^6}$, sind also vergleichsweise kurzreichweitig. Das vdW-Potential ϕ zwischen zwei punktförmigen Objekten, Atomen oder Molekülen, kann beschrieben werden durch:

$$\phi(r) = \frac{-C}{r^6}. \quad (4.17)$$

Hierbei ist C die Wechselwirkungskonstante zwischen den Objekten.

Für ausgedehnte Objekte berechnete Hamaker [79] die Wechselwirkungskonstante (Hamakerkonstante) A für vdW-Wechselwirkungen über:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2. \quad (4.18)$$

Hierbei ist ρ_i die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen im Material i . Hamakers Ansatz basiert auf der Annahme der paarweisen Additivität der vdW-Wechselwirkungen einzelner Atome. Diese Annahme ist jedoch nicht immer erfüllt.

Eine Lösung für das Problem der Additivität fanden Lifschitz [80, 81], Bohr und Casimir [82]. Ihre Ansätze beruhten auf der Quantenfeldtheorie. Sie bestimmten das Spektrum elektromagnetischer Fluktuationen, das zwischen zwei Körpern existiert und berechneten daraus die Wechselwirkungskonstanten. Durch die Behandlung der Körper als kontinuierlich, umgingen sie das Problem der Additivität. Die Theorie von Lifschitz ermittelt die Hamakerkonstanten über die optischen Eigenschaften der beteiligten Materialien. Es ergibt sich die Hamakerkonstante A_{12-32} zwischen den Flächen 1 und 2 durch das Medium 3 zu:

$$A_{12-32} = \frac{3}{2} kT \sum_{n=0}^{\infty} \Delta_{1,2}(i\xi_n) \Delta_{3,2}(i\xi_n). \quad (4.19)$$

Hierbei stellen $\Delta_{a,b}(i\xi) = \frac{\epsilon_a(i\xi) - \epsilon_b(i\xi)}{\epsilon_a(i\xi) + \epsilon_b(i\xi)}$ die Werte der dielektrischen Funktionen der Materialien a und b bei den imaginären Matsubara-Frequenzen $i\xi = i \frac{2\pi kT}{h} n$ da. Diese Werte können mittels der Ninham-Parsegian-Näherung [83] aus der relativen Stärke der Adsorption und Frequenz der Adsorptionsmaxima ermittelt werden:

$$\epsilon(i\xi) = 1 + \sum_{j=0}^N \frac{C_j}{1 + \xi/\omega_j^2} \quad (4.20)$$

Hierbei gilt $C_j = \frac{2f_j}{\pi\omega_j}$ mit f_j der Stärke eines Oszillators, ω_j seiner Relaxationsfrequenz und N der Gesamtzahl der Oszillatoren. Für dielektrische Materialien vereinfacht sich Gl. 4.20 zu [84]:

$$\epsilon i\xi \approx 1 + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\omega_{vis})}{1 + (\xi/\omega_{ro})^2} + \frac{\epsilon_{vis} - 1}{1 + (\xi/\omega_e)^2} \quad (4.21)$$

Hierbei bezeichnen ω_{rot} die molekular Rotations-Relaxations-Frequenz (typischerweise im Infrarot), ω_e die Haupt-Adsorptions-Frequenz (typischerweise $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$) und $\epsilon(\omega_{vis}) = n_{vis}^2$ der Brechungsindex im sichtbaren Bereich.

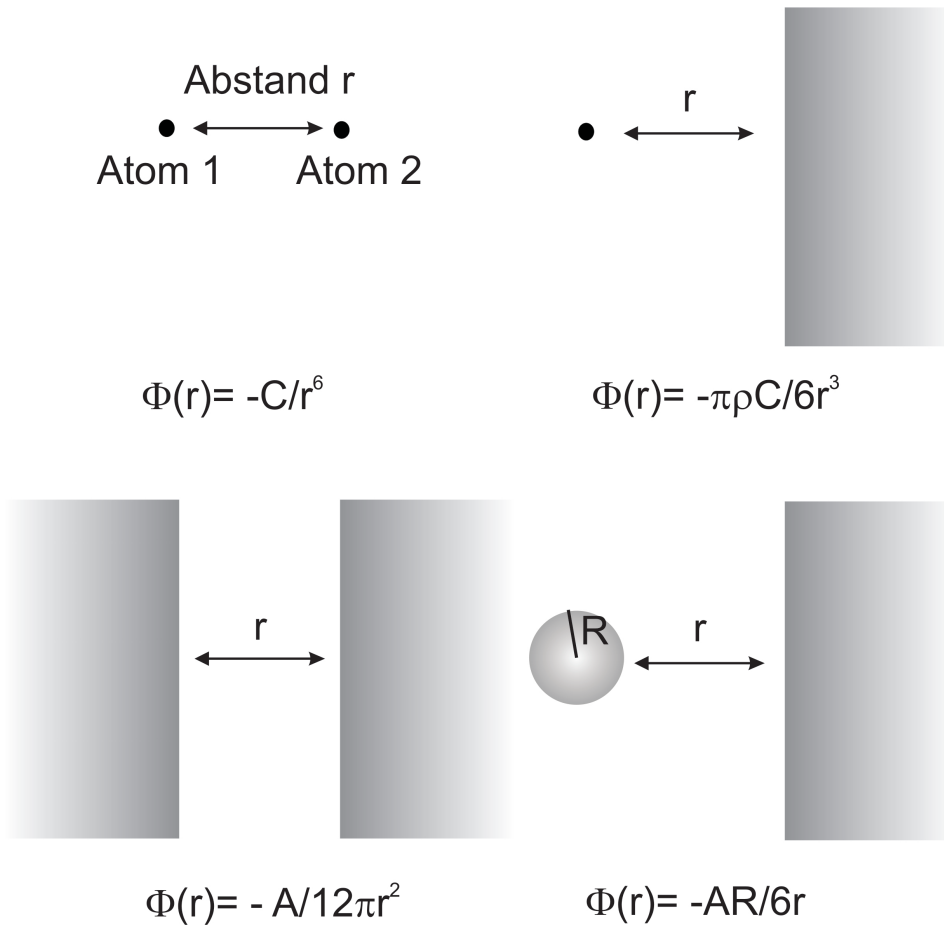


Abbildung 4.5.: Abstandsabhängigkeit der vdW-Wechselwirkungen für unterschiedliche Geometrien, nach [1].

Da es sich bei den vdW-Wechselwirkungen um elektromagnetische Fluktuationen handelt, "breiten" sie sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Da diese Fluktuationen mit sich selbst wechselwirken, ist ihre effektive Reichweite begrenzt. Es kommt zu Retardierungseffekten, deren Stärke ebenfalls von der betrachteten Geometrie abhängt. Hamaker [79] errechnete für die Geometrie zweier Platten eine Abstandsgrenze von 20 nm, bei deren Überschreitung die vdW-Wechselwirkungen durch die Retardierungseffekte stark abgeschwächt werden. Für Abstände kleiner 10 nm können diese Retardierungseffekte wiederum vernachlässigt werden [85, 86].

Aufgrund der Geometrie von Festkörpern ergeben sich andere Abstandsabhängigkeiten für die vdW-Potentiale als bei der Betrachtung von Punktmassen wie in Gl. 4.17. Sie sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Zu bemerken ist, dass Hamaker und Lifschitz trotz unterschiedlicher Ansätze die gleichen Abstandsabhängigkeiten finden.

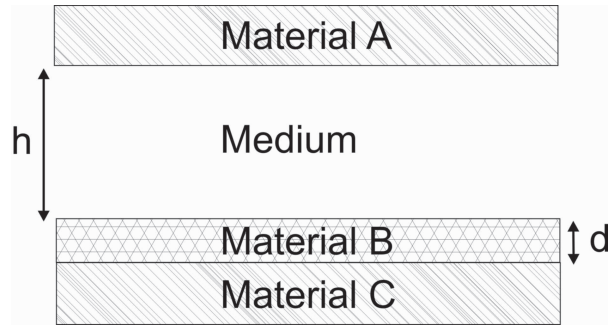


Abbildung 4.6.: Schema eines mehrlagigen Systems.

Bei mehrlagigen Systemen (vgl. Abb. 4.6), also z.B. bei einem Siliziumsubstrat, das von einem dünnen Film bedeckt ist, können die Beiträge der vdW-Wechselwirkungen additiv [10] berechnet werden. Für das vdW-Potential ϕ_{vdW} zweier Halbräume (Material A und C), von denen einer zusätzlich mit einer dünnen Schicht (Material B) versehen ist und zwischen denen sich ein Medium D der Dicke h befindet (siehe Abb. 4.6), ergibt sich:

$$\phi_{vdW}(h) = -\frac{1}{12} \frac{A_{ADB}}{\pi h^2} - \frac{1}{12} \frac{A_{ADC} - A_{ADB}}{\pi(h+d)^2}. \quad (4.22)$$

Die vdW-Wechselwirkungen stellen allerdings nur einen Teil des Grenzflächenpotentials zwischen zwei Objekten dar. Bringt man zwei Atome in unmittelbaren Kontakt (<1 nm) wirken außer vdW-Wechselwirkungen, Coulomb- und magnetischen Kräften auch die sterische Abstoßung. Unter der sterischen Abstoßung versteht man eine abstoßende Kraft, die durch das Überlappen der Elektronenwolken der Atome hervorgerufen wird. Durch das Pauli-Verbot unterliegt eine solche Überlappung Beschränkungen. Um die sterische Abstoßung zu beschreiben wird, sehr häufig eine Abstandsrelation von $\frac{1}{r^{12}}$ (Lennard-Jones-Potential [87]) verwendet. Wie auch bei den vdW-Wechselwirkungen verändert auch hier die Geometrie eines makroskopisch ausgedehnten Körpers die Abstandsabhängigkeit.

Zusammen mit den vdW-Wechselwirkungen kann ein effektives Grenzflächenpotential, hier am Beispiel eines mehrlagigen System, angegeben werden. Im Beispiel handelt es sich bei der betrachteten Geometrie um zwei unendlich ausgedehnte Platten handelt (vgl. Abb. 4.6). Diese Geometrie kann für alle in dieser Arbeit betrachteten Experimente angenommen werden. Das effektive Grenzflächenpotential $\phi(h)$ für ein mehrlagiges System ergibt sich dann zu:

$$\phi(h) = \frac{C_{rep}}{h^8} - \frac{1}{12} \frac{A_{ADB}}{\pi h^2} - \frac{1}{12} \frac{A_{ADC} - A_{ADB}}{\pi(h+d)^2}. \quad (4.23)$$

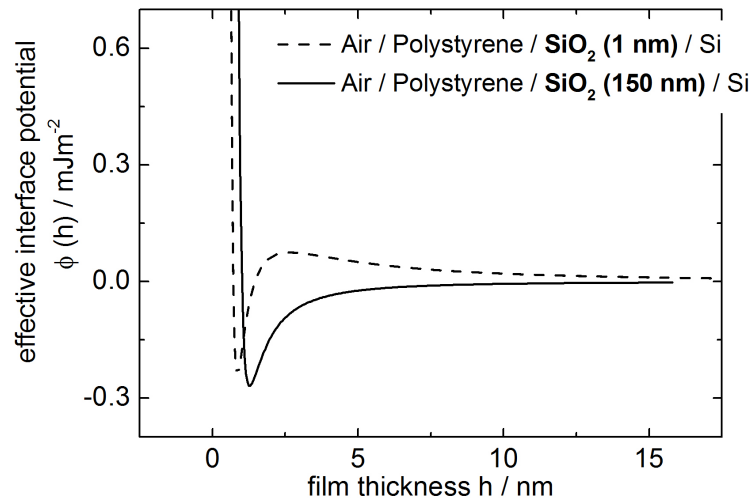


Abbildung 4.7.: Effektive Grenzflächenpotentiale für einen Polystyrolfilm auf Si-Substraten mit unterschiedlicher SiO₂-Schichtdicke.

Hierbei ist C_{rep} die Wechselwirkungskonstante für die sterische Abstoßung.

Ein Beispiel für ein effektives Grenzflächenpotential eines mehrlagigen Systems ist in Abb. 4.7 gezeigt. Es handelt sich um einen Polystyrolfilm (Medium D in Abb. 4.6) der auf einer dünnen SiO₂-Schicht (Material B) aufgebracht wurde. Diese SiO₂-Schicht befindet sich wiederum auf einem unendlich dicken Si-Substrat (Material C). Der obere Halbraum (Material A) besteht aus Luft.

Abb. 4.7 verdeutlicht außerdem den Effekt, den eine Variation des Schichtaufbaus auf das Potential haben kann. Ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung des Systems, nur über eine Veränderung der Dicke der SiO₂-Schicht, lässt sich das Potential verändern. Dies stellt die Grundlage für die späteren Experimente dar.

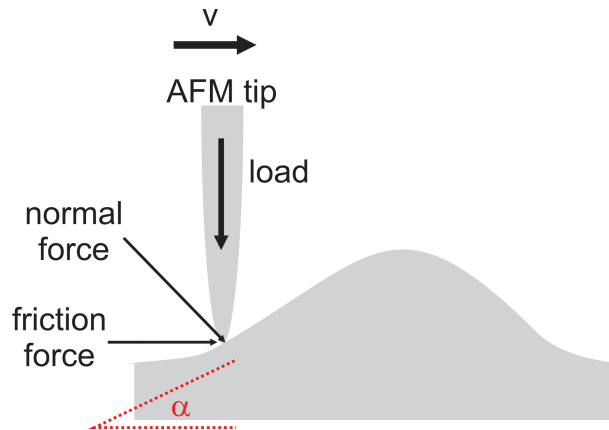


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung des Einflusses einer Oberflächenunebenheit auf die Einzelkontaktreibung (modifiziert aus [17]).

4.3. Stand der Forschung

4.3.1. Einzelkontaktreibung

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein oft verwendetes Instrument, um Reibung auf kleinen Skalen zu untersuchen. Die AFM-Spitze erlaubt dabei die experimentelle Realisierung eines einzelnen Reibungskontaktes. Erste Reibungsexperimente wurden von Tomanek et al. [88] bereits 1991 durchgeführt. Einen Überblick über das Themengebiet geben zahlreiche Lehrbücher und Übersichtsartikel. Beispielfhaft sollen hier auf das Buch „Handbook of Nanotechnology“ [17] und auf den Übersichtsartikel von Szlufarska *et. al.* [16] verwiesen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse neuerer Einzelkontaktreibungsstudien beschrieben, die jeweils gezielt einen Parameter verändert und dessen Auswirkung auf die Reibungskraft getestet haben.

Die **Rauigkeit** einer Oberfläche ist ein wichtiger allerdings sehr komplexer Parameter und von verschiedenen Studien untersucht worden (siehe Übersichtsartikel [16] und [17] und darin enthaltenen Referenzen). Bei der Einzelkontaktreibung kann die Rauigkeit einer Oberfläche zu starken lokalen Veränderungen der Reibungskraft führen. Dabei ist nicht die absolute Höhe der Oberflächenunebenheiten entscheidend, sondern der Gradient der Höhenänderung. Je steiler eine lokale Unebenheit ist, desto größer oder kleiner ist die Reibungskraft, die die Spitze erfährt (vgl. Abb. 4.8).

Für eine symmetrische Unebenheit mit Höhengradient α gilt für den Reibungskoeffizienten μ_{rough} :

$$\mu_{rough} = \mu(1 + \tan^2 \alpha), \quad (4.24)$$

wobei μ der Reibungskoeffizient des glatten Substrats ist.

Der oben beschriebene Effekt ist nur ein Beispiel für den möglichen Einfluss von Oberflächenrauigkeit auf die Einzelkontaktreibung. Es kann ebenfalls zu einer elastischen oder plastischen Verformung der lokalen Unebenheiten durch die reibende AFM-Spitze kommen. Im Allgemeinen ist der Einfluss der Rauigkeit auf die Reibung stark von der Art (Symmetrie, Oberflächenstruktur, Periodizität) der Rauigkeit und den mechanischen Eigenschaften des Systems Spitze und Substrat abhängig, so dass eine allgemein gültige Aussage über den Einfluss der Rauigkeit nicht getroffen werden kann.

Neben der Oberflächenrauigkeit kann auch die **Oberflächenchemie** die Einzelkontaktreibung beeinflussen. Frisbie *et. al.* [89] verwendeten selbst-organisierte Monolagen (SAM), deren Endgruppen variiert wurden, um bei gleicher Oberflächenrauigkeit die chemische Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Substrat zu verändern. Flater *et al.* [36] modifizierten zusätzlich die AFM-Spitzen mit SAMs und konnten so die Reibungskoeffizienten um den Faktor fünf reduzieren. Der maßgebende Mechanismus ist dabei die Reduzierung der Adhäsionsarbeit (vgl. Abschnitt 4.2.1) durch die chemische Modifikation der Oberfläche. Dies führt zu einer Verringerung des Reibungskoeffizienten.

Neben der Oberflächenchemie kann auch der **strukturelle Aufbau** des Substrats die Reibungskraft, die eine AFM-Spitze erfährt, beeinflussen. Lee [90] verwendeten Oberflächen, die aus mehreren atomaren Monolagen, z.B. Graphen, bestanden und beobachteten eine Veränderung der Reibungskraft in Abhängigkeit von der Anzahl der Lagen. Es zeigte sich, dass sich die Reibungskraft mit steigender Lagenzahl verringerte. Der Ursprung dieses Verhaltens liegt in der Faltung einzelner Schichten.

Wenn Experimente unter Standardlaborbedingungen durchgeführt werden, nehmen auch die **Luftfeuchte** und andere Umgebungsparameter Einfluss auf die gemessene Reibungskraft. Schwarz *et. al.* [91] konnten zeigen, dass sich der Reibungskoeffizient einer Diamantspitze, die über verschiedene Kohlenstoff-basierte Substrate (amorpher Kohlenstoff, Diamant, C₆₀ und HOPG) rastert, mit fallender Luftfeuchte verringert. Auch der Einfluss der Luftfeuchte ist, wie der Einfluss der Oberflächenrauigkeit, stark von den im System verwendeten Materialien abhängig. Auf hydrophilen Oberflächen bildet sich unter Standardlaborbedingungen eine mehrere Nanometer dicke H₂O-Schicht [92]. Deren Dicke ist stark von der Luftfeuchte abhängig. Bei Einzelkontaktmessungen bildet sich dann zwischen Spitze und Oberfläche eine Kapillare, die die Reibung stark beeinflusst [93].

Eine bisher kaum beachteter Aspekt in Bezug auf Einzelkontaktreibung sind **van der Waals (vdW)-Wechselwirkungen**. Diese beeinflussen viele physikalische Prozesse:

4.3.2. van der Waals-Wechselwirkungen

Von technischem Interesse ist z.B. der Einfluss von vdW-Kräften auf die Adhäsion von mikromechanischen Bauelementen [94]: Die ungewollte Adhäsion von Bauelementen in-

nerhalb eines mikromechanischen Systems stellt dabei eine verbreitete Fehlerquelle dar.

Neben dem Einfluss auf die Adhäsion sind vdW-Wechselwirkung für die Beschreibung kolloidaler Systeme als Teil der *DLVO*-Theorie von großer Bedeutung. Sie beeinflussen z.B. die Stabilität der kolloidaler Lösungen [95]. Für weitere Informationen zum Thema kolloidale Systeme sei auf folgende Lehrbücher [96, 97, 98] verwiesen.

Außer in bisher erwähnten Systemen spielen vdW-Wechselwirkungen allerdings auch eine wichtige Rolle im Bereich der Physik der weichen Materie. Seemann *et. al.* [10, 11] konnten zeigen, dass der Entnetzungsmechanismus von sehr dünnen Polymerfilmen auf glatten Oberflächen (vgl. Kapitel 5) maßgeblich durch die vdW-Wechselwirkungen des experimentellen Systems bestimmt wird.

Neben der Stabilität von dünnen Filmen beeinflussen vdW-Wechselwirkungen auch die Adsorption von Proteinen. Verschiedene Studien [3, 99, 100] zeigen, dass die Adsorptionskinetiken von Proteinen von den vdW-Wechselwirkungen zwischen Substrat und Protein beeinflusst werden.

Der Einfluss von vdW-Wechselwirkungen auf Adhäsion beschränkt sich allerdings nicht nur auf Proteine sondern lässt sich auch bei Bakterien [6] und sogar bei Geckos [101] nachweisen.

Ein Einfluss der vdW-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung einer AFM-Spitze erscheint also möglich.

4.4. Substrate

4.4.1. Substrattypen

Ziel der Experimente ist es, den Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung zu untersuchen. Um die in Kapitel 3 gestellten Forderungen an die Substrate zu erfüllen und gleichzeitig die van der Waals-Wechselwirkungen gezielt zu variieren, wurden Si-Wafer (Si-Mat Silicon Materials, Kaufering, Germany) als Proben gewählt. Si ist unter Standardbedingungen mit einer dünnen SiO₂-Schicht passiviert, die hydrophil ist. Mittels eines thermischen Wachstumsprozesses (auch bei Si-Mat Silicon Materials durchgeführt), kann die Dicke dieser Oxidschicht vergrößert werden. Für die vorliegenden Experimente wurden Substrate mit nativer Oxidschicht (≈ 1 nm), im weiteren Verlauf *N*-Typ genannt, und Substrate mit einer Schichtdicke von 150 nm, *T*-Typ, verwendet. Die beiden Typen unterscheiden sich in ihren van der Waals-Wechselwirkungen. Bei den *T*-Typ Substraten verschwindet durch die dicke Oxidschicht der Anteil des darunterliegenden Si an den vdW-Wechselwirkungen. Trotzdem weisen beide Typen eine SiO₂ Schicht an der Oberfläche auf und sind somit chemisch identisch. Die Typen weisen ebenfalls identische Oberflächenenergien und Rauigkeiten auf (vgl. Abschnitt 3.5).

Um einen Effekt der Oberflächenchemie oder der hohen Oberflächenenergie des SiO₂ auszuschließen, wurden ebenfalls hydrophobisierte Si/SiO₂-Substrate verwendet. Als hydrophobe Schicht wurde eine selbstorganisierte Monolage aus Alkylsilanen verwendet (vgl. Kapitel 3). Insgesamt ergeben sich also vier unterschiedliche Substratarten: Jeweils zwei hydrophile Typen mit unterschiedlicher SiO₂-Schichtdicke (*N-phil* und *T-phil*) und zwei hydrophobe (*N-phob* und *T-phob*). Hydrophile und hydrophobe Substrate weisen jeweils die gleichen Oberflächencharakteristika, wie Rauigkeit, Oberflächenenergie und -chemie auf (vgl. Abschnitt 3.5).

4.4.2. Substrateigenschaften

An dieser Stelle sollen nochmals kurz die Oberflächeneigenschaften der für die Experimente verwendeten Substrate vorgestellt werden (vgl. Kapitel 3). Folgende Oberflächeneigenschaften wurden charakterisiert (In Tab. 4.1 sind die einzelnen Oberflächencharakteristika aufgeführt.):

1. Die Oberflächenrauigkeit wurde mittels AFM ermittelt. Hierbei wurde als Grundlage zur Bestimmung der *rms*-Rauigkeiten (*root mean square*) ein $1 \mu\text{m}^2$ großer Scangebiet verwendet. Gleichzeitig mit der Rauigkeit konnte auch der Bedeckungsgrad der SAMs auf den hydrophoben Proben bestimmt werden. Es konnten mittels AFM

4. Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung

keine Löcher in den hydrophoben Beschichtungen beobachtet werden. Die Monolagen waren deckend.

2. Die Oberflächenenergie wurde über Kontaktwinkelmessungen von verschiedenen nicht polaren Flüssigkeiten unter Verwendung der Methode des sitzenden Tropfens bestimmt (siehe für weitere Informationen Kapitel 3). Die Hydrophobizität und die Kontaktwinkelhysterese wurde über voran- und rückschreitende Wasserkontaktwinkel ermittelt.
3. Unter Verwendung von Röntgenreflektometrie wurden die Dicken der SiO₂- und der OTS-Schichten bestimmt. Gleichzeitig gaben die Röntgenmessungen Aufschluss über die Struktur und den Verkippungswinkel der Silanmoleküle im SAM.

(In Tab. 4.1 sind die einzelnen Oberflächencharakteristika aufgeführt.)

Eigenschaft	<i>N – phil</i>	<i>T – phil</i>	<i>N – phob</i>	<i>T – phob</i>
Rauigkeit [nm] (<i>rms</i>)	0,09(2)	0,13(2)	0,17(2)	0,16(2)
Oberflächenenergie [mJm ⁻²]	63(1)	64(1)	24(1)	24(1)
Kontaktwinkel H ₂ O (voranschreitend)	7(2)°	5(2)°	111(2)°	110(2)°
Kontaktwinkelhysterese H ₂ O	-	-	5°	8°
Schichtdicke SiO ₂ [nm]	0,9	150	0,9	150
Schichtdicke OTS–SAM [nm]	-	-	2,17(1)	2,17(1)

Tabelle 4.1.: Oberflächeneigenschaften der für die Reibungsexperimente verwendeten Substrate (vgl. Kapitel 3).

Ein direkter Vergleich der ermittelten Oberflächeneigenschaften zeigt, dass innerhalb einer Substratgruppe (hydrophil und hydrophob) keine signifikanten Unterschiede zwischen den nativen und den dicken SiO₂-Oberflächen zu erkennen sind. Die gemessenen Rauigkeiten sind extrem niedrig. Die beschichteten Proben (*N – phob* und *T – phob*) sind dabei etwas rauer als die blanken SiO₂-Substrate. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass sie die Experimente nicht beeinflussen sollten.

Die chemische Homogenität und Vergleichbarkeit der Substrate innerhalb einer Gruppe ist ebenfalls gegeben, da die ermittelten Oberflächenenergien innerhalb des Messfehlers identisch sind. Die gemessenen Werte stimmen gut mit Literaturwerten überein (siehe Kapitel 3).

Die blanken SiO₂-Substrate sind stark hydrophil mit hoher Oberflächenenergie, während die SAMs eine niedrige Oberflächenenergie und dementsprechend großen Wasserkontaktwinkel zeigen. Die extrem niedrige, Kontaktwinkelhysterese von unter 5° weist hierbei auf die hohe Qualität der hydrophoben Beschichtung hin.

Die mittels Röntgenreflektometrie ermittelten Dicken der SAMs stimmen ebenfalls sehr gut mit Literaturwerten überein (siehe Kapitel 3). Es stellte sich heraus, dass die OTS-

Moleküle dicht gepackt sind und unter einem Verkippungswinkel von $5(1)^\circ$ stehen. Sie befinden sich also in einer *all trans*-Konfiguration (vgl. Kapitel 3).

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die beiden Substratgruppen alle Forderungen erfüllen und sehr gut geeignet sind, den Einfluss von vdW-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung zu studieren.

4.4.3. Substratreinigung

Alle Substrate wurden vor jedem Experiment gereinigt, um ihre chemische Homogenität zu gewährleisten und gegebenenfalls anhaftende Partikel zu entfernen, die die Messspitze kontaminieren könnten. Hierbei benötigen die beiden Substratgruppen aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenchemie unterschiedliche Reinigungsmethoden:

Die hydrophilen Substrate wurden mit einer Trockeneis-Kanone (*Snow Jet*, Applied Surface Technologies, New Jersey, USA) von größeren Partikeln befreit. Danach erfolgte eine Reinigung in Piranha-Lösung (50% konz. Schwefelsäure und 50% H_2O_2) (vgl. Kapitel 3 und [30]).

Die hydrophoben Substrate wurden in einem Ultraschallbad für jeweils 5 min in Ethanol, Aceton und Toluol (in dieser Reihenfolge), gereinigt. Zwischen den einzelnen Bädern wurden sie mit N_2 (Reinheit 5.0) trocken geblasen.

4.4.4. Oberflächenpotentiale

Für die Berechnung des van der Waals-Anteils der effektiven Grenzflächenpotentiale werden die Hamakerkonstanten der beteiligten Grenzflächen benötigt (Gl. 4.2.3). Das zu betrachtende System besteht aus folgenden Materialien: Die AFM-Spitze besteht aus Si_3N_4 (siehe Kapitel 4.5). Sie wird für die Berechnung der vdW-Wechselwirkungen als unendlich ausgedehnte Fläche angenommen. Die Substrate bestehen aus einer SiO_2 -Schicht unterschiedlicher Dicke auf einem Si-Wafer. Die hydrophoben Substrate weisen zusätzlich eine OTS-Schicht auf dem SiO_2 auf. Die Experimente wurden unter Standardlaborbedingungen durchgeführt. Dennoch wird als Medium zwischen Spitze und Substrat nicht Luft sondern H_2O für die Berechnung der vdW-Wechselwirkungen verwendet. Asay *et. al.* [92] konnten zeigen, dass sich unter Standardlaborbedingungen eine mehrere Nanometer dicke H_2O -Schicht auf SiO_2 -Substraten befindet. Die OTS-Substrate besitzen zwar eine niedrigere Oberflächenenergie als die SiO_2 -Substrate, trotzdem existiert eine Wasserschicht unter Standardlaborbedingungen [102]. Zusätzlich wird die hydrophile Si_3N_4 -Spitze bei diesen Bedingungen ebenfalls eine Wasserschicht aufweisen. Unter Verwendung von Ergebnissen dielektrischen Messungen von Masuda *et. al.* [103], Parsegian *et. al.* [104] und Senden *et. al.* [105] ergeben sich folgende Hamakerkonstanten 4.2:

Material 3	$A_{\text{Si}_3\text{N}_4/\text{w}/\text{M3}}$ [zJ]
Si	68.7
SiO ₂	19.1
OTS (Decan)	13

Tabelle 4.2.: Hamakerkonstanten.

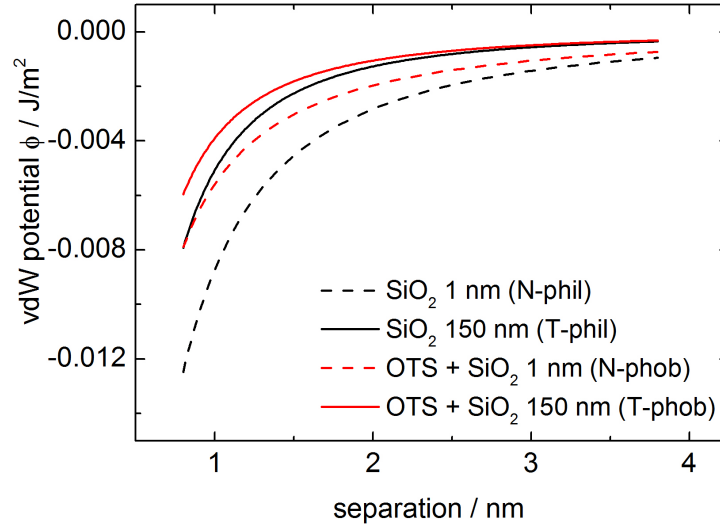


Abbildung 4.9.: Van der Waals-Teil der effektive Grenzflächenpotentiale für hydrophile und hydrophobe Substrate und einer Si₃N₄-AFM-Spitze.

Da keine dielektrischen Daten in einem ausreichend großen Wellenlängenbereich für die OTS-Schichten vorliegen, werden als Näherung Daten von Decan verwendet [83]. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit, erscheint diese Näherung vertretbar. Mittels dieser Hamakerkonstanten und Gl. 4.23 kann der van der Waals-Teil der effektiven Grenzflächenpotentiale der vier verschiedenen Oberflächen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche angegeben werden (Abb. 4.9).

Die Oberflächenpotentiale für dickes und dünnes Oxid unterscheiden sich innerhalb einer Substratgruppe (hydrophil und hydrophob) deutlich voneinander. Die 2,2 nm dicke Silanschicht ändert den prinzipiellen Verlauf des Potentials nur geringfügig. Dies liegt an den ähnlichen Hamakerkonstanten von SiO₂ und OTS (vgl. Tab. 4.2). *N*-Typ Substrate weisen betragsmäßig höhere Werte des Potentials bei gleichem Abstand auf als *T*-Typ Substrate (vgl. Abb. 4.9). Zu erwarten wären also höhere Reibungskräfte auf den *N*-Typ Substraten.

4.5. Abstumpfen der Kraftmikroskop-Spitzen

Bei Reibungsexperimenten sind vor allem die Präparation und Charakterisierung der verwendeten AFM-Spitzen von großer Bedeutung, da die Messsonde die Ergebnisse entscheidend beeinflusst. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde jeweils eine AFM-Spitze für einen Substrattyp (hydrophil und hydrophob) in den Experimenten verwendet.

Zum Einsatz kamen Spitzen der Firma *Bruker* (Santa Barbara, CA, USA) vom Typ *DNP-S*. Diese bestehen aus Si_3N_4 und haben einen nominellen Spitzenradius von 10 nm. Weitere Spitzenparameter finden sich in Tab. 4.3.

Typ	Material	Resonanz- frequenz	Feder- konstante	vorderer Verkippungs- winkel	nomineller Spitzen- radius
DNP-S	Si_3N_4	40-75 kHz	0,58 N/m	$15^\circ \pm 2,5^\circ$	10 nm

Tabelle 4.3.: Parameter der verwendeten AFM-Spitzen [106].

Um später die Reibungskraft in nN angeben zu können, muss die jeweilige Federkonstante des Federbalkens für eine Torsion k_{tor} bestimmt werden. Diese lassen sich mit der von Sader [107, 108] beschriebenen Methode aus den Abmessungen, der Resonanzfrequenz des Federbalkens und der Federkonstanten in vertikaler Richtung k_{vert} bestimmen. Jedoch auch ohne diesen Wert wäre ein qualitativer Vergleich zwischen Substraten mit dünner und dicker SiO_2 -Schicht möglich, da, wie oben erwähnt, für eine Substratgruppe (hydrophil und hydrophob) jeweils dieselbe AFM-Spitze verwendet wurde.

Experimente mit unmodifizierten Spitzen lieferten jedoch keine verwertbaren Resultate wie in Abb. 4.10 dargestellt:

Die Reibungskraft erscheint unabhängig von der Auflagekraft der Spitze auf der Probe zu sein. Zudem sind die gemessenen Absolutwerte der Reibungskraft negativ. Diese Beobachtungen deuten daraufhin, dass die Spitze nicht im Kontakt mit der Oberfläche ist oder die Reibungskräfte äußerst gering sind.

Die Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit auf, die Spitzenradien zu vergrößern, um die Kontaktfläche und damit die Reibungskräfte zwischen Sonde und Oberfläche zu erhöhen (vgl. Gl. 4.2). Dies kann auf unterschiedlichen Wegen geschehen. Eine Möglichkeit besteht darin, andere Spitzen mit größeren Spitzenradien zu beziehen. Die andere Möglichkeit ist, die DNP-S Spitzen abzustumpfen und damit den Spitzenradius zu vergrößern. Da die lateralen Federkonstanten in einem Bereich liegen, der sie für die durchzuführenden Experimente als geeignet erscheinen lässt, wurden die vorhandenen Spitzen modifiziert.

Das Ziel ist, die DNP-S Spitzen durch Abnutzung abzustumpfen. Dies geschah durch wiederholtes Rastern der Spitze in Reinstwasser mit einer Auflagekraft von 50 nN über eine

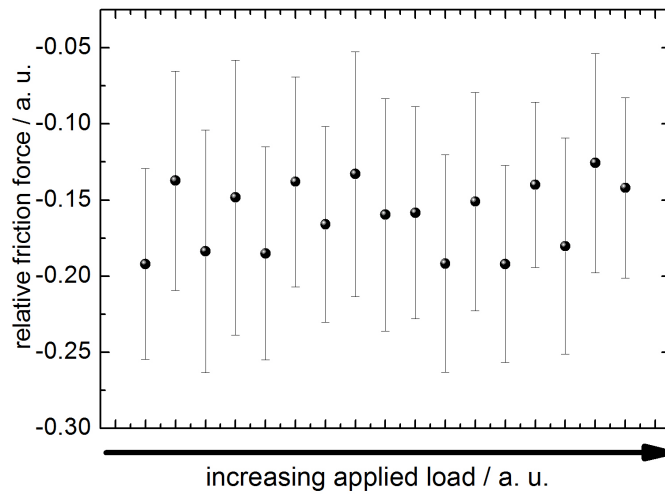


Abbildung 4.10.: Reibungskraft gegen Auflagekraft unter Verwendung einer „scharfen“ DNP-S Spitze.

SiO₂-Oberfläche. Für diese Prozedur wurde ein Catalyst AFM (Bruker, Santa Barbara, CA, USA) im *contact mode* verwendet. Die aus Si₃N₄ bestehende Spitze bildet in Wasser eine SiO₂-Schicht aus (vgl. Abb. 4.11 und Ref. [109]). Das SiO₂ hydrolisiert im Wasser, d.h. es bildet sich SiOH₃O. Wenn die Spitze in Kontakt mit dem SiO₂-Substrat gebracht wird, dass ebenfalls hydrolisiert ist, kann sich eine Si-O-Si Bindung zwischen Spitze und Oberfläche unter Abspaltung von H₂O bilden. Da die Spitze über die Oberfläche bewegt wird, wird diese Bindung mechanisch zerstört. Dadurch verliert eine OH-Gruppe des Si ein Wasserstoffatom. Die Energie, die zuvor in der Bindung zur Oberfläche gebunden war, „verlagert“ sich in die OH-Gruppe und das Si (Sternmarkierungen). Die „aktivierten“ Atome können mit dem sie umgebenden Wasser reagieren. Dies kann die Bindung des Si-Atoms zur Spitze lösen. Die weitere Bewegung der Spitze über das Substrat führt zur Wiederholung des Prozesses, was schließlich zu einem signifikanten Materialabtrag der AFM-Sonde führt.

Die exakten Prozessparameter, die für alle verwendeten Spitzen identisch sind, sind in Tab: 4.4 aufgeführt.

Typ	Rastergeschwindigkeit	Auflagekraft	Bildgröße	Dauer
DNP-S	16 μm/s	50 nN	30 μm x 30 μm	120 min

Tabelle 4.4.: Parameter zu Abstumpfprozedur der DNP-S Spitzen.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnten die Spitzen abschließend vermes-

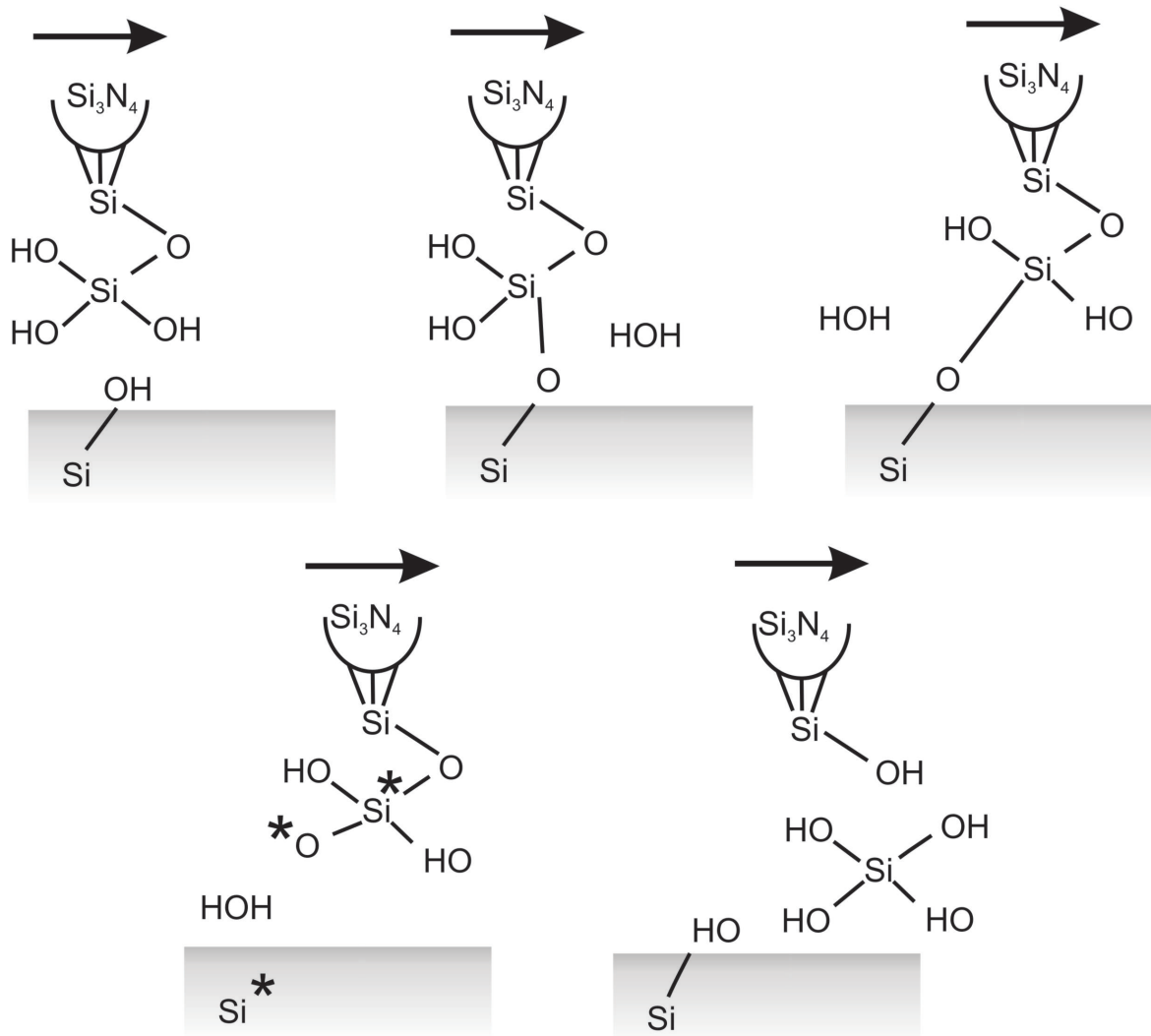


Abbildung 4.11.: Reaktionsmodell für die tribochemische Spitzenabnutzung einer Si_3N_4 -Spitze in H_2O auf einer SiO_2 -Oberfläche. Modifiziert aus [109].

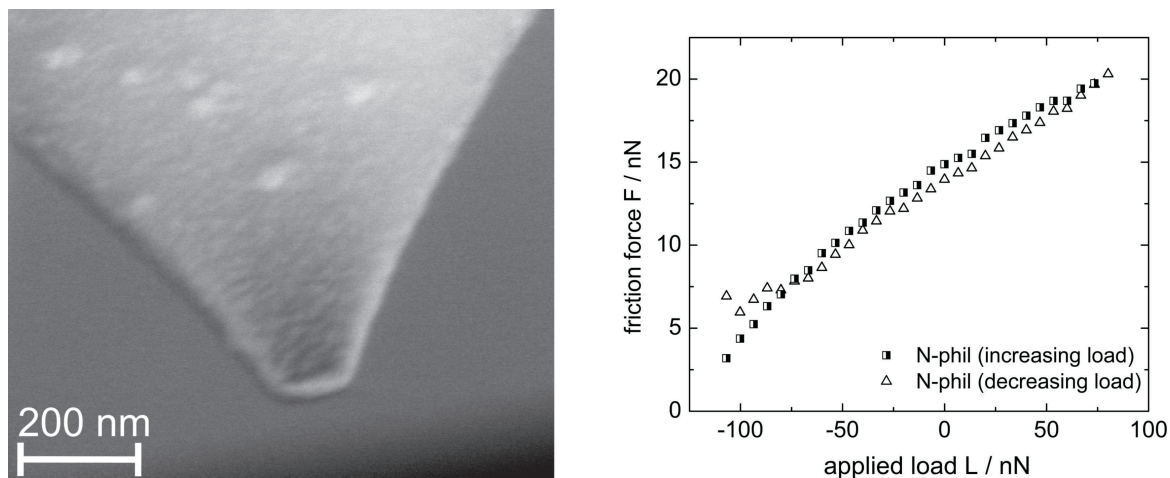


Abbildung 4.12.: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer abgestumpften DNP-S Spitze [110, 61]. Rechts: Reibungskraft gegen Auflagekraft aufgenommen mit einer abgestumpften DNP-S Spitze auf einer SiO_2 Oberfläche.

sen werden (vgl. Abb. 4.12 links). Als Folge der oben beschriebenen Prozedur konnte der Spitzenradius von 10 nm (Herstellerangabe) auf ungefähr 70 nm vergrößert werden.

Laterale Reibungsmessungen auf einer SiO_2 -Oberfläche mittels dieser modifizierten Spitze sind in Abb. 4.12 (rechts) dargestellt. Gezeigt sind zwei Serien: Eine Serie mit ansteigender und eine mit schwächer werdender Auflagekraft der Spitze. Es ist deutlich eine Vergrößerung der Reibungskraft mit zunehmender Auflagekraft erkennbar. Dieses Verhalten entspricht qualitativ den Vorhersagen der theoretischen Modelle zur Reibungskraft (vgl. Abschnitt 4.2.2). Ob der Verlauf genau der theoretischen Vorhersage entspricht, kann erst eine quantitative Analyse zeigen. Die Streuung der beiden Messungen ist sehr gering [36]. Sie wird im Bereich hoher negativer Auflagekräfte größer. In diesem Bereich „zieht“ der Federbalken an der Spitze, um die Adhäsionskraft zu überwinden.

4.6. Experimente

4.6.1. Experimentelle Durchführung und Auswertung

Alle Experimente zur Grenzflächenreibung wurden mit einem Agilent AFM (Agilent 5500, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) durchgeführt. Das AFM verfügt über eine geschlossene Messkammer, die das Einleiten von Gasen und die Einstellung unterschiedlicher Temperaturen erlaubt bzw. zu einer Stabilisierung der Umgebungsparameter führt. Alle Experimente wurden unter Standardlaborbedingungen (28 %- 56 % Luftfeuchte und 23 °C) durchgeführt. Als Messsonden kamen abgestumpfte Si₃N₄-Spitzen (siehe Kapitel 4.5) zur Anwendung. Nach dem Einbau von Substrat und Spitze wurde das System für 30 min äquilibriert. Alle Experimente wurden nach folgendem Schema durchgeführt:

1. Prüfung der Oberfläche auf Staubpartikel und Defekte durch eine 1 μm^2 große AFM-Aufnahme (4,8 Hz bei 128² Pixeln).
2. Reibungsmessung unter ansteigender Auflagekraft der Spitze (vom Abheben der Spitze bis zu 80 nN) bei einer Bildgröße von (500 nm)² (4,8 Hz bei 128² Pixeln). Zusätzlich wurde am Anfang der Messserie und am Ende eine Kraft-Abstandskurve aufgenommen, um die AFM-Spitze auf Veränderungen zu prüfen. Außerdem ermöglichen die Kraft-Abstands-Kurven die Auflagekraftwerte auf thermischen Drift des z-Piezos des AFMs zu prüfen und diese zu kompensieren.
3. Messserien, bei denen eine Spitzenveränderung vermutet wurde, wurden verworfen: Wiesen Messungen bei abnehmender Auflagekraft substantiell andere Reibungskräfte auf als bei ansteigender Auflagekraft („Hysterese“), wurden sich nicht verwendet.
4. Anfahren einer neuen Stelle und Oberflächenprüfung.
5. Aufnahme einer Reibungs-Hysterese-Kurve.
6. Wechsel des Substrats.

Für die Auswertung wurde von den 128 x 128 Pixeln einer AFM-Aufnahme das innere Quadrat von 96 x 96 Pixeln ausgeschnitten, um Messartefakte am Rand zu vermeiden. Jeder verbleibende Pixel liefert dabei einen Reibungswert. Es wurde zuerst der Mittelwert einer Zeile des inneren Quadrates bestimmt und dann die Zeilen aufsummiert. Diese Prozedur wurde für die Hin- und Rückrichtung durchgeführt, um einer möglichen Asymmetrie der Oberflächenunebenheiten Rechnung zu tragen [17]. Danach wurden diese Werte wiederum gemittelt. Die Reibungswerte werden in V ausgegeben. Diese können mit Kenntnis der Torsionsfederkonstanten des verwendeten Federbalkens (Methode nach Sader [107, 108], vgl. Abschnitt 4.5) in nN umgerechnet werden.

4.6.2. Ergebnisse

In Abb. 4.13 sind die Ergebnisse der Reibungsmessungen auf allen vier Substraten $N - phil$, $T - phil$, $N - phob$ und $T - phob$ (vgl. Tab. 4.1) dargestellt.

Die Daten zeigen, dass auf allen Substraten die Reibungskraft mit steigendem Druck zunimmt. Für jedes Substrat sind jeweils zwei Hysteresekurven an unterschiedlichen Stellen gezeigt. Die Streuung der Daten ist sehr gering wie ein Vergleich mit der Literatur zeigt [36]. Eine Hysterese kann nicht beobachtet werden. Dadurch kann eine Veränderung der AFM-Spitze (z.B. durch aufgesammelte Staubpartikel, Bildung einer Doppelspitze, Abnutzung) ausgeschlossen werden.

Die Reibungskräfte auf den Oberflächen mit dünner (1 nm) SiO_2 -Schicht ($N - phil$ und $T - phob$) sind bei gleicher Auflagekraft der Spitze größer als auf den entsprechenden Oberflächen mit dicker (150 nm) SiO_2 -Schicht ($T - phil$ und $T - phob$). Auch die Adhäsionskraft ist auf den Substraten mit dünnem SiO_2 größer als auf den dickeren Oxidschichten. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass sich in Bezug auf Rauigkeit, Oberflächenchemie und vor allem Oberflächenenergie $N - phil$ nicht von $T - phil$ und $N - phob$ nicht von $T - phob$ unterscheiden. Aus diesen Gründen können Kapillar- und Rauigkeitseffekte als Erklärung für die Unterschiede in den Reibungskräften von N - und T -Typ Substraten ausgeschlossen werden.

Ebenso scheidet ein möglicher Unterschied der Elastizitäten zwischen N - und T -Substraten als Erklärung für die beobachteten Reibungskraftunterschiede aus. Die Elastizität der dünnen SiO_2 -Schicht könnte sich durchaus von der dickeren Schicht aufgrund der größeren Nähe zum Si unterscheiden. Si hat einen größeren Elastizitätsmodul (≈ 150 GPa [111]) als SiO_2 (≈ 70 GPa [112]). Da die SiO_2 -Schicht bei den N -Typ Substraten nur 1 nm dick ist, könnten diese Oberflächen einen höheren Elastizitätsmodul aufweisen. Ein solcher Unterschied würde jedoch zu Unterschieden in der Reibungskraft führen, die abhängig von der Auflagekraft der Spitze wären. Der beobachtete Unterschied ist jedoch konstant. Zudem sind die gemessene Unterschiede in den Adhäsionskräften zwischen N - und T -Typen nicht mit unterschiedlichen Elastizitäten zu erklären.

Es verbleibt als Erklärung nur der Unterschied der vdW-Wechselwirkungen gegeben durch die unterschiedlichen SiO_2 -Schichten zwischen den einzelnen Substrattypen (vgl. Abb. 4.9).

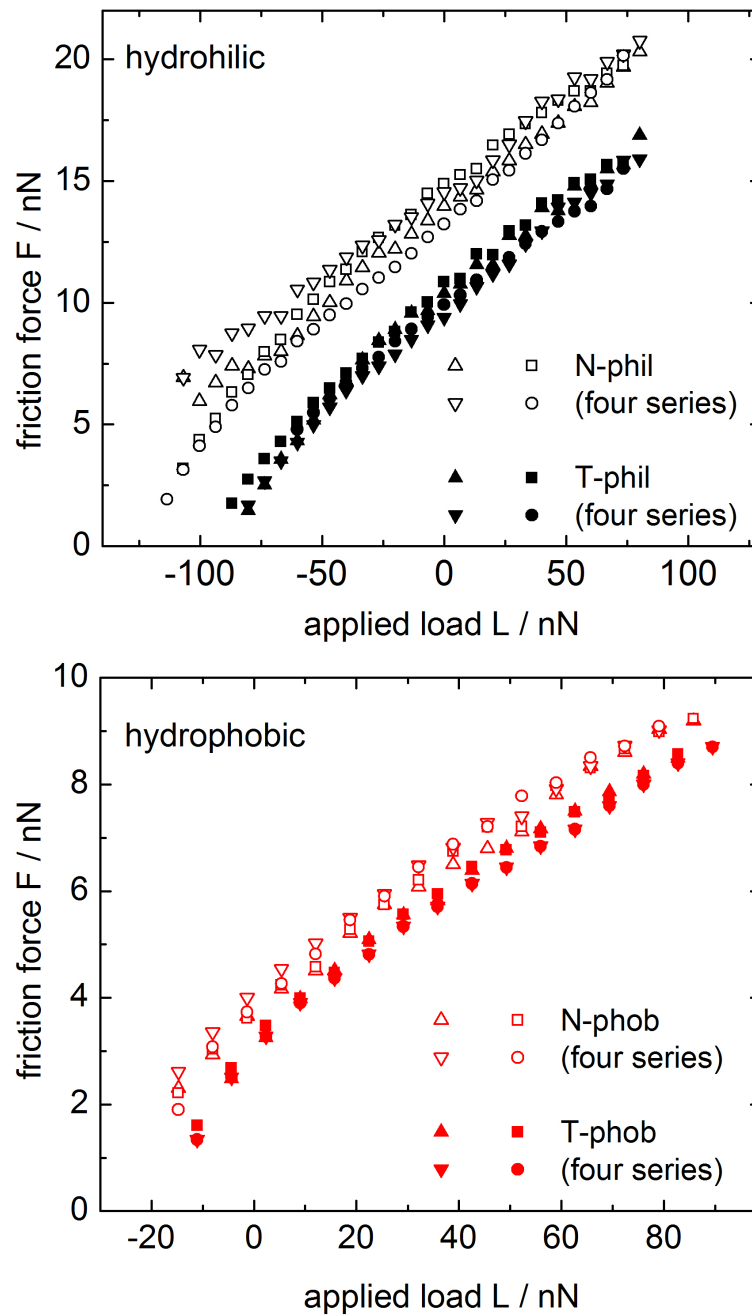


Abbildung 4.13.: Reibungskraft gegen Auflagekraft der Spitze für SiO_2 - (hydrophilic) und OTS-Substrate (hydrophobic). Die dreieckigen Symbole sind Messzyklen mit ansteigender Auflagekraft [61]. Die runden und quadratischen Symbole bezeichnen Messserien mit abnehmender Auflagekraft.

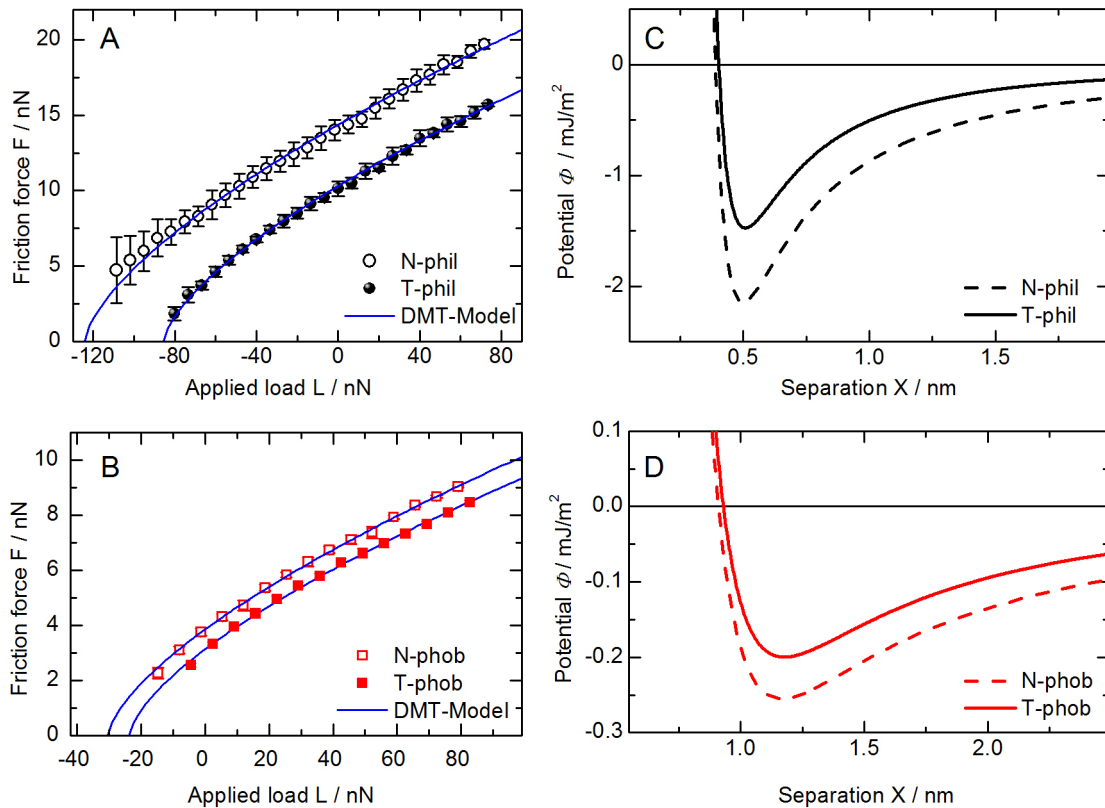


Abbildung 4.14.: A,B: Reibungskraft gegen Auflagekraft mit theoretischer Anpassung nach dem DMT-Modell (A: SiO₂-Substrate, B: OTS-Substrate). C,D: Aus dem DMT-Modell (Gl. 4.8) ermittelte effektive Grenzflächenpotentiale (C: SiO₂-Substrate, D: OTS-Substrate). Aus [61].

4.7. Diskussion der Ergebnisse

Der nächste Schritt besteht nun darin, die Reibungsdaten unter Bezugnahme auf die verschiedenen Kontaktmodelle auszuwerten und den Einfluss der unterschiedlichen effektiven Grenzflächenpotentiale zu quantisieren. Da relativ schwache Reibungskräfte und Materialien mit großem Elastizitätsmodul im experimentellen System vorhanden sind, erscheint es sinnvoll, das DMT-Modell [72] (Gl. 4.8) für die Beschreibung der experimentellen Daten zu verwenden. Im späteren Verlauf der Analyse kann diese Wahl durch die Berechnung des Parameters λ (vgl. Gl. 4.10) überprüft werden.

An die in Abb. 4.14 A,B präsentierten Daten wurde folgende Gleichung aus dem DMT-Modell (vgl. Abschnitt 4.2.2, Gl. 4.8) angepasst:

$$F = A \cdot (L - L_c)^{2/3}, \quad (4.25)$$

hierbei sind L die Auflagekraft, L_c die *jump off force* und A eine Proportionalitätskonstante. Für die theoretische Anpassung wurden L_c und A als freie Parameter betrachtet. Für A gilt:

$$A = \tau \cdot \left(\frac{R}{K} \right)^{3/2}. \quad (4.26)$$

Dabei sind τ die Grenzflächenkohäsion (vgl. Gl. 4.2), R der Radius der Spitze und K der aus dem Hertz-Modell bekannte Materialparameter (vgl. Gl. 4.5). Wie in Abb. 4.14 zu erkennen ist, lassen sich die experimentellen Ergebnisse sehr gut mit dem DMT-Modell beschreiben ($\chi^2 > 0,998$, für alle Anpassungen). Über die Ergebnisse der Anpassung lassen sich nun die jeweilige *jump off force* L_c direkt bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab 4.5 dargestellt.

Substrat-Typ	<i>jump off force</i> L_c [nN]	γ_{ad} [mJ/m ²]	C_{rep} [Jm ²]
<i>N - phil</i>	-124(4)	-5,7(4)	$2,1 \cdot 10^{-78}$
<i>T - phil</i>	-85,5(5)	-3,9(4)	$2,1 \cdot 10^{-78}$
<i>N - phob</i>	-30,4(8)	-1,28(7)	$2,34 \cdot 10^{-76}$
<i>T - phob</i>	-23,8(5)	-1,00(7)	$2,34 \cdot 10^{-76}$

Tabelle 4.5.: Ergebnisse der theoretischen Anpassungen nach dem DMT-Modell (Gl. 4.8). Die Wechselwirkungskonstanten C_{rep} ergeben sich aus den Quotienten der *jump off forces* (vgl. Gl. 4.31).

Alle L_c sind negativ, was bedeutet, dass die Spitze auf der Oberfläche adhärert und dass es einer Kraft parallel zur Oberflächennormalen bedarf, um sie zu lösen.

Ein wichtiges Ergebnis ist der Unterschied in den *jump off forces* zwischen *T*- und *N*-Substraten (jeweils *phil* und *phob*) trotz gleicher Oberflächenrauigkeit und Oberflächenenergie. Hierbei weisen die *N*-Typ Substrate höhere *jump off forces* als die *T*-Typ Substrate auf. Dieses Ergebnis unterstützt die vorher aufgestellte Hypothese, dass die vdW-Wechselwirkung die Reibungs- und Adhäsionskraft beeinflussen können.

Ziel der folgenden Überlegungen ist die Ermittlung der Wechselwirkungskonstanten C_{rep} des effektiven Grenzflächenpotentials. Diese sind für jeweils einen Substrattyp (*phil* und *phob*) aufgrund der gleichen Oberflächenchemie identisch aber *a priori* unbekannt.

Bisher sind nur die vdW-Teile der effektiven Grenzflächenpotentiale bekannt. Für eine komplette Beschreibung fehlen noch die repulsiven Konstanten. Die Konstanten lassen sich aus den experimentell ermittelten L_c bestimmen.

Der Quotient der L_c^i auf N - und T -Substraten eines Typs (*phil* oder *phob*) ist mit den Adhäsionsenergien γ_{ad}^i auf den entsprechenden Substraten verknüpft (vgl. Gl. 4.9). Es gilt:

$$L_c^i = \frac{2\pi}{R} \gamma_{ad}^i \quad (4.27)$$

$$\frac{L_c^T}{L_c^N} = \frac{\gamma_{ad}^T}{\gamma_{ad}^N}. \quad (4.28)$$

Hierbei ist R der Spitzenradius. Der Umstand, dass für die Experimente auf einem Substrattyp (*phil* oder *phob*) jeweils dieselbe Spitze verwendet wurde, erlaubt es, die L_c^i auf diese Weise zu vergleichen.

Im nächsten Schritt müssen nun die berechneten Adhäsionsenergien mit den Minima der effektiven Grenzflächenpotentiale verknüpft werden.

Gemäß dem MD-Modell (vgl. Abb. 4.4 in Abschnitt 4.2.2) kann die Adhäsionsenergie mit Hilfe eines Rechteckpotentials ermittelt werden. Statt eines Rechteckpotentials kann auch das effektive Grenzflächenpotential $\phi(x)$ verwendet werden [101].

Das Minimum $\phi_{min}(x) = \phi(d)$ des effektiven Grenzflächenpotentials gibt den Abstand d zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat am Minimum ϕ_{min} des Potentials an. $\phi(x)$ kann mittels der Derjaguin-Näherung [113] in folgende Form $V(d)$ transformiert werden:

$$V(d) = \frac{\alpha(\lambda)\pi}{R} \int_d^\infty \phi(x) dx. \quad (4.29)$$

Dabei nimmt α Werte zwischen 1,5 und 2 an abhängig vom Maugis-Parameter λ (vgl. Gl. 4.10), der den Übergang von JKR- zu DMT-Modell beschreibt. $V(d)$ ersetzt nun das Rechteckpotential im Maugis-Modell. Für die *pull-off force* L_c gilt entsprechend:

$$L_c = -\frac{\delta V}{\delta d} = -\alpha\pi R\phi(d) = -\alpha\pi R\phi_{min}(x) = \alpha\pi R\gamma_{ad}. \quad (4.30)$$

Die *pull of force* L_c ist also direkt mit der Adhäsionsenergie und dem Minimum des effektiven Grenzflächenpotentials verbunden. Damit ergibt sich Gl. 4.28 zu:

$$\frac{L_c^T}{L_c^N} = \frac{\gamma_{ad}^T}{\gamma_{ad}^N} = \frac{\phi_{min}^T}{\phi_{min}^N}. \quad (4.31)$$

Aus Gl. 4.31 und den vdW-Anteilen lassen sich diese Konstanten nun berechnen (vgl. Tab. 4.5). Da die vdW-Anteile der effektiven Grenzflächenpotentiale bekannt sind, ergibt sich ein theoretischer Quotient $\frac{\phi_{min}^N}{\phi_{min}^T}$, der von C_{rep} abhängt. Ein Vergleich mit dem

experimentell gefundenen Quotienten $\frac{L_c^n}{L_T^C}$ der *pull off forces* erlaubt es, iterativ den Wert C_{rep} zu bestimmen.

Die vervollständigten Potentiale sind in Abb. 4.14 C, D dargestellt. Ein Vergleich zwischen Potentialen und Reibungsmessungen zeigt den Einfluss der vdW-Wechselwirkungen auf die Reibung: *N*-Typ Substrate mit stärkeren vdW-Wechselwirkungen zeigen höhere Adhäsions- und Reibungskräfte als *T*-Typ Substrate, obwohl sie chemisch identisch sind auch die gleiche Oberflächenrauigkeit besitzen.

Mit den Werten für γ_{ad} kann nun auch der Maugis-Parameter λ (vgl. Gl. 4.10) berechnet werden:

$$\lambda = 2\phi_{min}^i \frac{R}{\pi\gamma_{ad}^i K^2}^{1/3}. \quad (4.32)$$

Hierbei sind $R = \frac{L_c^i}{\gamma_{ad}^i 2\pi}$ der Spitzenradius und K der aus dem Hertz-Modell bekannte Materialparameter. Es ergeben sich für die hydrophilen Substrate $\lambda_{phil} \approx 0,04$ und für die hydrophoben $\lambda_{phob} \approx 0,006$, wobei das DMT-Regime bei $\lambda < 0,1$ beginnt [75, 76]. Dies bestätigt die Verwendung des DMT-Modells zur Beschreibung der experimentellen Daten.

4.8. Zusammenfassung und Ausblick

4.8.1. Zusammenfassung

Das Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss von van der Waals-Wechselwirkungen auf die Einzelkontakt-Reibung zu zeigen. Dazu wurden Experimente mit einem Rasterkraftmikroskop durchgeführt, dessen Spitze als Reibungssonde fungierte. Die quantitative Beschreibung der vdW-Wechselwirkungen geschah über das effektive Grenzflächenpotential zwischen AFM-Spitze und Substrat.

Um den Einfluss von Rauigkeit und Oberflächenenergie auf die Reibungskräfte zu separieren, wurden Oberflächen mit einem speziellen Schichtaufbau als Substrat verwendet. Diese bestanden aus glatten Si-Wafern mit einer Deckschicht aus SiO₂. Durch Veränderung der Schichtdicke des SiO₂ können die vdW-Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Substrat verändert werden, ohne dabei die Oberflächenchemie, -energie oder -rauigkeit zu ändern. Je dicker die SiO₂-Schicht ist, desto schwächer ist der Beitrag des Si (das stärker polarisierbar ist als SiO₂) zum gesamten effektiven Grenzflächenpotential.

Es wurden zwei SiO₂-Schichtdicken verwendet: Bei den *N*-Typ Substraten ist die Schicht etwa 1 nm dick, so dass das darunter liegende Si zum Grenzflächenpotential beiträgt. Die *T*-Substrate besaßen eine 150 nm dicke Oxidschicht. Bei dieser Dicke ist der Einfluss des darunterliegenden Si vernachlässigbar. Um einen möglichen Einfluss der hohen Oberflächenenergie des SiO₂ über Kapillareffekte zwischen Spitze und Substrat auszuschließen, wurden zusätzlich mit selbstorganisierten Monolagen aus Alkylsilanen hydrophobisierte SiO₂-Substrate gleichen Aufbaus (*N*- und *T*-Typ) untersucht.

Die vdW-Anteile der effektiven Grenzflächenpotentiale konnten über die Lifschitz-Theorie berechnet werden. Ein Vergleich der vdW-Potentiale von *N*- und *T*-Substraten innerhalb eines Typs (hydrophil und hydrophob) ergab, dass die vdW-Wechselwirkungen stärker anziehend auf den *N*- als auf *T*-Typ Substraten sind. Folglich bestand die Hypothese, dass dies zu einer höheren Reibungskraft und einer höheren Adhäsionskraft auf den *N*-Substraten führen würde.

Die zugehörigen AFM-Experimente wurden unter Standardbedingungen durchgeführt. Die verwendeten Si₃N₄-Spitzen wurden einem standardisierten Abstumpfungsprozess unterzogen, so dass der Spitzenradius deutlich vergrößert werden konnte. Dies erhöhte die Zuverlässigkeit der Experimente. Besonders wichtig bei diesen Experimenten war, dass für ein Paar *N*- und *T*-Substrate dieselbe AFM-Spitze verwendet wurde. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der experimentellen Ergebnisse.

Zur Analyse der Ergebnisse wurde das Derjaguin-Müller-Toporov Kontaktmechanik-Modell verwendet. Die experimentellen Resultate konnten mit Hilfe dieses Modells sehr genau beschrieben werden. Dies galt auch für die Daten, die von den silanisierten Substraten gewonnen wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass auf *N*-Substraten höhere Reibungskräfte und auch höhere Adhäsionsenergien als auf *T*-Substraten gemessen wurden. Diese Unterschiede wurden sowohl auf den hydrophilen SiO₂- als auch auf den hydrophoben Silanoberflächen beobachtet. Da beide Substrattypen (*N* und *T*) jeweils gleiche Oberflächenrauigkeiten und -energien besitzen, kann dieser Unterschied in den Reibungskräften und Adhäsionsenergien auf die unterschiedlich stark anziehenden vdW-Wechselwirkungen, wie sie durch die effektiven Grenzflächenpotentiale ermittelt wurden, zurückgeführt werden.

4.8.2. Ausblick

Bisherige Experimente wurden bei Standardlaborbedingungen durchgeführt. Weitere Experimente, speziell auf silansierten Oberflächen, könnten durch die Variation von Umweltparametern, wie Luftfeuchte oder Temperatur, neue Erkenntnisse über deren Einfluss auf die Reibung liefern. Die silansierten Oberflächen sind in diesem Kontext von besonderem Interesse, da sie als Reibung mindernde Schicht in Si-Mikrobauelementen verwendet werden können.

Die silansierten Oberflächen zeigen zudem für Polymerfilme einen oberflächeninduzierten Rutscheffekt (Näheres im Kapitel 5). Bei Verwendung von Polymerkugeln mit Radien im Mikrometerbereich könnte ein möglicher Einfluss dieses Effekts auf die Reibung der Kugeln untersucht werden. Das ist insoweit interessant, da dieser Effekt von der Kettenlänge der Silanmoleküle abhängt. Alle Silanschichten haben die gleiche Oberflächenrauigkeit und Oberflächenenergie, so dass ein, wie in der vorliegenden Arbeit, direkter Vergleich der experimentellen Ergebnisse möglich wäre.

5. Entnetzung von ultra-dünnen Polymerfilmen auf hydrophoben Oberflächen

5.1. Einleitung

Das Verhalten von Flüssigkeiten auf kleinen Skalen gewinnt immer größere Bedeutung in der technischen Entwicklung z.B. verarbeiten moderne mikrofluidische Anwendungen Flüssigkeitsmengen im Mikroliterbereich durch Kanäle im Mikrometerbereich. Bei solchen Systemen ist das Verhältnis der Fest-/flüssig-Grenzfläche zum Flüssigkeitsvolumen sehr hoch. Grenzflächeneffekte gewinnen demnach stark an Bedeutung.

Ein solcher Grenzflächeneffekt ist Schlupf (*Slip*). *Slip* beschreibt das Rutschen einer Flüssigkeit über ein Substrat ähnlich einem Festkörper. Die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit an der Grenzfläche ist also ungleich 0. Eine technische Anwendung dieses Effekts würde eine Erhöhung der Durchflussrate bei gleichem Druck ermöglichen.

Nicht nur das Fließen von Flüssigkeiten auch die Stabilität von Flüssigkeitsfilmen auf Oberflächen ist von technischem Interesse: Für viele moderne Fertigungstechniken, z.B. das Lackieren von Fahrzeugen oder das Herstellen von Belichtungsmasken im Bereich der Fertigung von Halbleiterbausteinen, ist die Stabilität von dünnen Flüssigkeitsfilmen entscheidend. Wenn ein Flüssigkeitsfilm auf einem Substrat nicht stabil ist, wird er versuchen, sich von der Oberfläche zurückzuziehen, also seine Kontaktfläche zu minimieren. Dieser Entnetzungsprozess ist ein alltäglicher Vorgang und kann z.B. bei heißem Öl in einer Pfanne oder Wasserfarben auf Glas beobachtet werden. Im Allgemeinen steht zu Beginn eines Entnetzungsprozesses das Aufbrechen von Löchern in einem geschlossenen Film. Diese Löcher wachsen dann im weiteren Verlauf der Entnetzung weiter an.

Es gibt verschiedene Aufbrechmechanismen für diese Löcher: Bei der heterogenen Nukleation dienen von außen eingebrachte Partikel (z.B. Staub) als Nukleationskeime für Löcher. Bilden sich Löcher aus Kapillarwellen an der Fest/flüssig-Grenzfläche, die durch langreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen beeinflusst werden, spricht man von spinodale Entnetzung.

In dieser Arbeit soll die Existenz eines weiteren Aufbrechmechanismus für dünne Flüssigkeitsfilme auf Substraten gezeigt werden. Er wird im Weiteren als thermische Nukleation bezeichnet. Bei thermischer Nukleation werden Löcher durch die thermische Energie des Flüssigkeitsfilms erzeugt. Der Film wirkt als Barriere und diese wird an zufälligen Stellen überwunden und ein Loch erzeugt.

Das vorliegende Kapitel gliedert sich in mehrere Abschnitte. Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Entnetzung, der Physik dünner Filme etc. werden Forschungsergebnisse vorgestellt, die in engem Bezug zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen stehen. Der darauffolgende Abschnitt stellt die Ergebnisse der Entnetzungsexperimente vor. Daran anschließend erfolgt eine Diskussion dieser Ergebnisse und Vorstellung eines Modells zur Beschreibung der experimentellen Resultate. Im vorletzten Abschnitt werden weiterführende Experimente vorgestellt, die zusätzliche Experimentparameter (Art des Substrats und Art der Flüssigkeit) variieren und weitere Effekte, die während der Experimente beobachtet wurden, aber nicht direkt mit dem Aufbrechmechanismus in Verbindung stehen. Der letzte Abschnitt fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere Experimente und Möglichkeiten das Thema fortzuführen.

5.2. Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die Grundlagen von Entnetzungsprozessen und Polymerphysik geben. Diese Grundlagen sind für das Verständnis späterer Kapitel notwendig. Für tiefer gehende Informationen sei jedoch an dieser Stelle bereits auf die umfangreiche Literatur über die vorgestellten Themengebiete verwiesen unter anderem die Referenzen [114, 115, 116].

5.2.1. Grundlagen der Hydrodynamik

Die theoretische Grundlage zur Beschreibung der Bewegung von Flüssigkeiten und Gasen ist die Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible newtonsche Flüssigkeiten:

$$\rho(\delta_t + \vec{u} \cdot \Delta)\vec{u} = \rho\vec{b} - \Gamma \left(p + \frac{\delta\phi(h)}{\delta h} \right) + \eta\Delta\vec{u}, \quad (5.1)$$

mit \vec{u} als der Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit, ρ der Dichte der Flüssigkeit, \vec{b} der Volumenkräfte äußerer Felder, $\frac{\delta\phi(h)}{\delta h}$ dem Trennungsdruck, p dem äußeren Druck und η der Viskosität der Flüssigkeit. Gl. 5.1 hat dabei die Form einer Bewegungsgleichung. $\rho\vec{u}$ ist die Impulsdichte. Deren zeitliche Änderung $\rho(\delta_t + \vec{u} \cdot \Delta)\vec{u}$ ist aufgrund des Impulserhaltungssatzes gleich der Summe aus Volumenkräften, Druckgradienten und der Viskosität der Flüssigkeit. Da hier die Bedingung einer inkompressiblen Newtonschen Flüssigkeit gegeben ist, gilt zudem die Kontinuitätsgleichung:

$$\Delta \cdot \vec{u} = 0 \quad (5.2)$$

Wenn man die Geometrie eines dünnen Films zugrunde legt (laterale Ausdehnung viel größer ist, als die vertikale) und die Dimensionalität auf zwei reduziert, lässt sich Gl. 5.1 zur Dünnschichtgleichung [117] vereinfachen,

$$\delta_t h = -\Delta \left[m(h) \Delta \left(\gamma \Delta h - \frac{\delta\phi(h)}{\delta h} \right) \right], \quad (5.3)$$

mit h der Filmdicke und γ der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Der Term $m(h)$ beschreibt die Mobilität der Flüssigkeit an den Grenzflächen des dünnen Filmes, wie gleich näher erläutert wird.

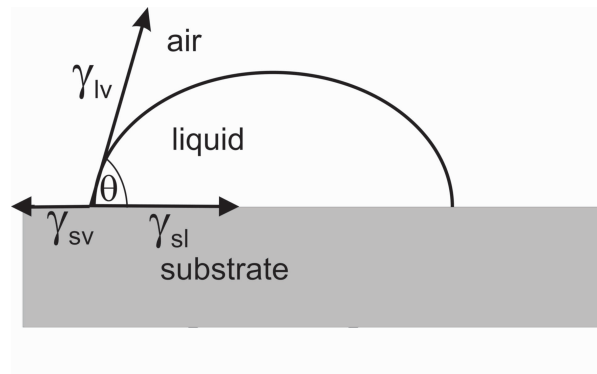


Abbildung 5.1.: Definition des Young'schen Kontaktwinkels [118].

Als experimentelles System wird in dieser Arbeit ein flüssiger Film auf einem Substrat betrachtet. In einem solchen System existieren zwei Grenzflächen, eine Fest/flüssig-Grenzfläche und eine Flüssig/Luft-Grenzfläche (freie Grenzfläche). An der freien Grenzfläche findet keine Wechselwirkung zwischen Film und Umgebung statt, da keine Scherung der Flüssigkeit stattfindet. $m(h)_{frei}$ ist gleich 0. $m(h)$ für die Fest/flüssig-Grenzfläche wird in der klassischen Hydrodynamik durch $m(h) = \frac{1}{3\eta}$ beschrieben. Je nach Fest/flüssig-Grenzfläche kann dieser Term jedoch, z.B. aufgrund von *slip* variieren (vgl. Abschnitt 5.3.1). Ein Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss dieser Grenzflächenbedingung auf das Entnetzungsverhalten dünner Polymerfilme zu untersuchen. Für weitere Informationen sei auf die entsprechende Literatur [115, 116] verwiesen.

5.2.2. Benetzbarkeit

Young'scher Kontaktwinkel

Der Winkel, der sich zwischen der Fest/flüssig- und der Flüssig/Luft-Grenzfläche an einem Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche ausbildet, wird als Young'scher Kontaktwinkel bezeichnet (vgl. Abb. 5.1). Er wird durch die Summe der Oberflächenenergien des Substrats mit der Gasphase γ_{sv} , des Substrats mit der Flüssigkeit γ_{sl} und der Flüssigkeit mit der Gasphase γ_{lv} beschrieben [118]. Es gilt:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (5.4)$$

Neben dem Kontaktwinkel kann eine weitere Größe definiert werden, die Auskunft über das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem Substrat gibt, den Spreitungsparameter S :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (5.5)$$

Ist S positiv, benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche komplett. Wenn $S < -2\gamma_{lv}$ schiebt sich eine Gasschicht zwischen die Flüssigkeit und das Substrat. Die Flüssigkeit bildet dabei einzelne Tropfen aus. Für den Grenzfall $S = -2\gamma_{lv}$ nimmt die Flüssigkeit einen Kontaktwinkel von 180° mit dem Substrat ein. Für den Fall $-2\gamma_{lv} < S < 0$ gilt:

$$\cos \theta = S/\gamma_{lv} + 1 \quad (5.6)$$

wobei θ der Young'sche Kontaktwinkel ist.

Stabilität dünner Filme

Die Frage nach der Stabilität eines dünnen Films auf einer Oberfläche kann auch unter Zuhilfenahme des Modells des effektiven Grenzflächenpotentials (siehe auch Abschnitte 4.2.3 und 5.3.2) geklärt werden. In Abb. 5.2 sind prinzipielle Verläufe des effektiven Grenzflächenpotentials für einen dünnen Film der Dicke h auf einem Substrat und die daraus folgende Stabilität gezeigt.

Wie Abbildung 5.2 verdeutlicht, gibt es vier mögliche Zustände für einen Flüssigkeitsfilm auf einem Substrat. Diese entsprechen dem globalen Minimum des effektiven Grenzflächenpotentials bzgl. der Filmdicke.

1. Das globale Minimum des effektiven Grenzflächenpotentials liegt bei unendlicher Filmdicke. Der Film benetzt das Substrat vollständig (Fall 1), der Kontaktwinkel ist gleich 0°
2. Das globale Minimum liegt bei einer endlichen Filmdicke. Es bildet sich ein Gleichgewichtsfilm der Dicke h_0 aus (Fälle 2 und 3). Es gilt dabei der Zusammenhang $\phi(h_0) = S$ zwischen der Gleichgewichtsfilmdicke und dem Spreitungsparameter S (vgl. Gl. 5.5). Der Rest des Flüssigkeitsvolumens sammelt sich in einem Tropfen, der mit dem Gleichgewichtsfilm einen Kontaktwinkel einnimmt, der durch die Tiefe des Minimums des effektiven Grenzflächenpotentials bestimmt wird (vgl. Gl. 5.13).
3. Liegt das globale Minimum bei $-\infty$ ist das System nicht benetzend (Fall 4). Der Kontaktwinkel beträgt 180° .

Entnetzungsvorgang

Der Entnetzungsprozess eines Polymerfilms kann in mehrere Stadien unterteilt werden (vgl. Abb. 5.3). Zu Beginn brechen durch unterschiedliche Mechanismen (vgl. Abschnitte 5.3.3 und 5.6.2), wie spinodale Entnetzung oder heterogene Nukleation, Löcher im

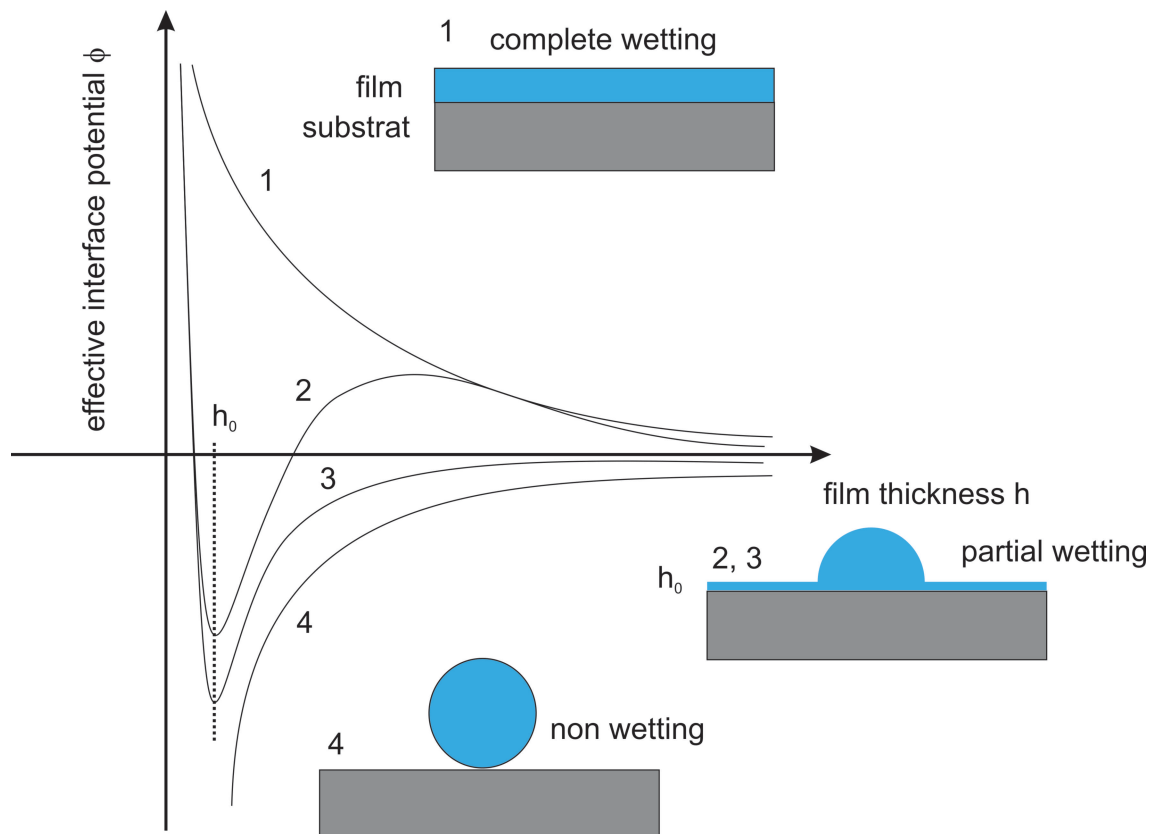


Abbildung 5.2.: Stabilität eines Flüssigkeitsfilms auf einem Substrat für unterschiedliche Verläufe des effektiven Grenzflächenpotentials $\phi(h)$.

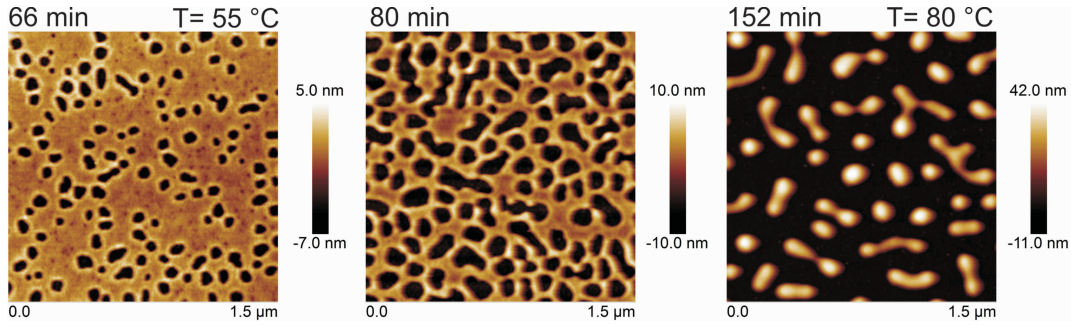


Abbildung 5.3.: Entnetzungsprozess eines 5,3(3) nm dicken Polystyrolfilms auf einem hydrophoben Substrat.

geschlossenen Film auf. Diese Löcher wachsen mit der Zeit und beginnen miteinander zu verschmelzen. Das Polymer, das sich vorher im Lochinneren befand, sammelt sich in einem Randwulst um das Loch. Wenn zwei Löcher miteinander verschmelzen, bilden sie einen gemeinsamen Randwulst. Durch das fortschreitende Wachstum und Verschmelzen, bilden sich aus den Randwülsten Flüssigkeitsstege, die unter dem Einfluss der Rayleigh-Plateau Instabilität [119] in einzelne Tropfen zerfallen. Die einzelnen Tropfen auf der Oberfläche vereinigen sich schließlich durch Diffusion über die Gasphase und Materialfluss durch den Gleichgewichtsfilm zu einem einzelnen Tropfen auf der Oberfläche (Ostwald-Reifung [120]). Dieser Reifungsprozess kann bei Polymeren viele Monaten dauern, weshalb er in Abb. 5.3 nicht dargestellt wird.

Der Grund für das Wachstum der Löcher ist die Kapillarkraft. Ist ein Loch aufgebrochen bildet sich eine Dreiphasenkontaktlinie am Boden des Loches. An dieser Kontaktlinie greift die Kapillarkraft F_c an. Der Film versucht den aktuellen Kontaktwinkel θ_d zu verändern, um den Gleichgewichtskontaktwinkel (den Young'schen Kontaktwinkel) θ zu erreichen. Für die Kapillarkraft gilt dann:

$$F_c = l\gamma_{lv}(\cos \theta - \cos \theta_d) \quad (5.7)$$

Hierbei sind l die Länge der Dreiphasen-Kontaktlinie, θ_d der Kontaktwinkel des zwischen Film und Substrat, θ der Young'sche Kontaktwinkel, den die Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand zeigt, und γ_{lv} die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

5.2.3. Polymere

In der vorliegenden Arbeit wurde ataktisches Polystyrol (PS) (vgl. Abb. 5.4) als Modellflüssigkeit verwendet. Polystyrol kann in hoher Reinheit und niedriger Polydispersität ($<1,05$) bezogen werden (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany).

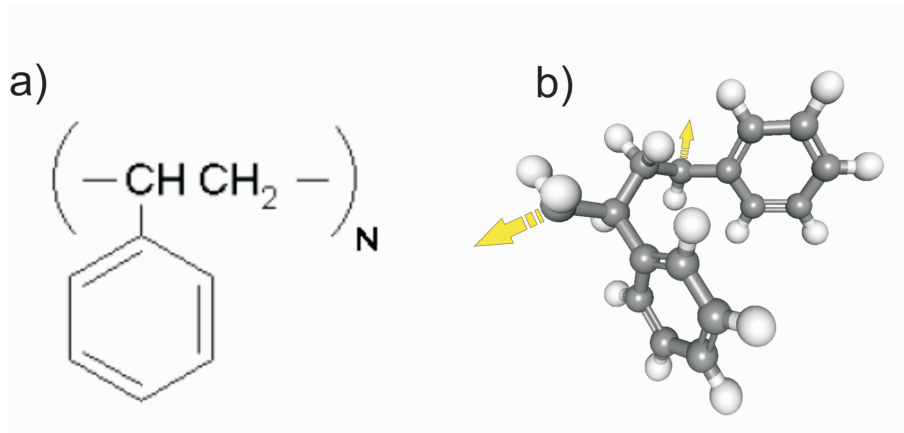


Abbildung 5.4.: a) Strukturformel eines Styrol-Moleküls. b) Ball-Stab-Modell eines Polystyrol-Moleküls [122].

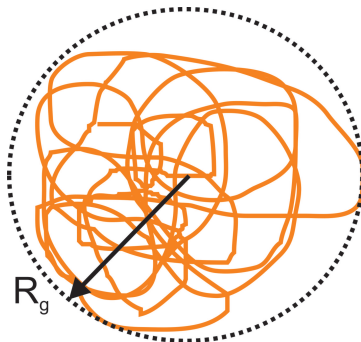


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung des Gyrationradius einer Polymerkette.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten niedrigen Scherraten verhält es sich zudem als newtonsche Flüssigkeit [121].

Zudem zeigten verschiedene Studien [40, 46, 43, 121], dass Polystyrol starken *slip* auf silanisierten Oberflächen zeigt (vgl. Abschnitt 5.3.1). Dies ermöglicht den Einfluss des Rutschens auf das Entnetzungsverhalten von ultra-dünnen Filmen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Polystyrole mit Molekulargewichten von 2,24 kg/mol und 4,2 kg/mol verwendet. Diese liegen unterhalb der Verhakungslänge für Polystyrol [121]. Dies bedeutet, dass viskoelastische Effekte vernachlässigt werden können [121].

Ein mit dem Molekulargewicht (M_w) verknüpfter, für diese Arbeit relevanter Parameter ist der Gyrationradius eines PS-Moleküls. Eine Kette von Styrolmolekülen nimmt sich im freien Raum aus entropischen Gründen im Mittel die Form einer Kugel an (vgl. Abb. 5.5).

Der mittlere Radius dieser Kugel wird Gyrationradius r_g genannt:

$$\langle r_g \rangle^2 = \frac{b^2 N_k}{6} \quad (5.8)$$

Hierbei sind b die Länge und N_k die Anzahl der Kuhn-Monomere (für PS gilt: $b=1,8$ nm, $n_k = \frac{M_w}{740,9/\text{mol}}$) [114]. Damit ergeben sich für PS 2,24 kg/mol ein Gyrationradius von 1,2 nm und für PS 4,2 kg/mol ein Radius von 1,8 nm.

5.2.4. Viskosität und Reduzierung der Glasübergangstemperatur

Viskosität

Die Viskosität η ist der Proportionalitätsfaktor zwischen einer an eine Flüssigkeit angelegten Scherspannung σ und der resultierenden Scherrate $\dot{\gamma}$ der Flüssigkeit.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (5.9)$$

Für Polymere lässt sich die Viskosität mittels der Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung [123] beschreiben:

$$\frac{\eta}{\eta_g} = \exp\left(\frac{B}{f_g} \frac{T_g - T}{T - T_\infty}\right) \quad (5.10)$$

Hierbei sind η_g und $\frac{B}{f_g}$ Materialparameter [114], T_g ist die Glasübergangstemperatur und die $T_\infty = T_g - 48$ K die Vogeltemperatur.

Die Viskosität des Polymers bestimmt stark die Dynamik mit des Entnetzungsprozesses ablaufen. Da sie exponentiell von der Entnetzungstemperatur abhängt, nehmen kleine Änderungen der Temperatur großen Einfluss auf die Dynamik der durchgeführten Experimente.

Erniedrigung der Glasübergangstemperatur

Das in dieser Arbeit verwendete ataktische Polystyrol liegt in einen amorphen, glasartigen Zustand vor. Der Übergang von diesem glasartigen Zustand in den flüssigen bezeichnet man als Glasübergang. Er ist der Temperaturbereich mit der höchsten Änderung der plastischen Verformbarkeit des Polymers. Der Übergang geschieht in einem schmalen Temperaturbereich. Jedoch ist die Übergangstemperatur z.B. abhängig von der Heiz- bzw. Kühlrate. Er wird auch als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet. Die

Temperatur T_g ist eine Materialgröße, die ebenfalls von der Kettenlänge des Polymers abhängt [114]. Für die Bestimmung der Viskosität eines Polymers bei einer bestimmten Temperatur ist die Kenntnis der Glasübergangstemperatur entscheidend (vgl. Gl. 5.10).

Bei der Messung der Glasübergangstemperatur dünner (Filmdicke unter 100 nm) Polystyrolfilme auf Si-Substraten mittels Ellipsometrie fanden Keddie, Jones und Cory [124] eine Abweichung der Glasübergangstemperatur vom Volumenwert in Abhängigkeit von der Filmdicke. Je dünner der Film, desto niedriger ist T_g . Während die Molekulargewichte der Polymere von Keddie, Jones und Cory oberhalb der Verhakungslänge lagen, zeigen auch Filme aus Polymeren mit Molekulargewichten unterhalb der Verhakungslänge den gleichen Trend [125]. Für freistehende Polystyrolfilme zeigten Experimente von Forrest *et. al.* [126] noch größere Abweichungen der Glasübergangstemperatur vom Volumenwert als sie für PS-Filme auf Si-Substraten gefunden wurden. Unter einem freistehenden Polymerfilm versteht man einen Film, der durch zwei Flüssig/Luft-Grenzflächen begrenzt ist. Eine Studie von Bäumchen *et. al.* [127] konnte diesen Effekt auf die Anzahl der freien Grenzflächen zurückführen. Je mehr freie Grenzflächen (in diesem Fall Flüssig/Luft-Grenzflächen) im experimentellen System vorhanden sind, desto größer ist die beobachtete T_g -Erniedrigung.

Der molekulare Ursprung der T_g -Erniedrigung ist bisher nicht eindeutig geklärt. Die an dieser Stelle zitierten Publikationen stellen deshalb nur eine kleine Auswahl an der gesamten Literatur zu diesem Thema dar, das seit zwei Jahrzehnten große wissenschaftliche Beachtung findet.

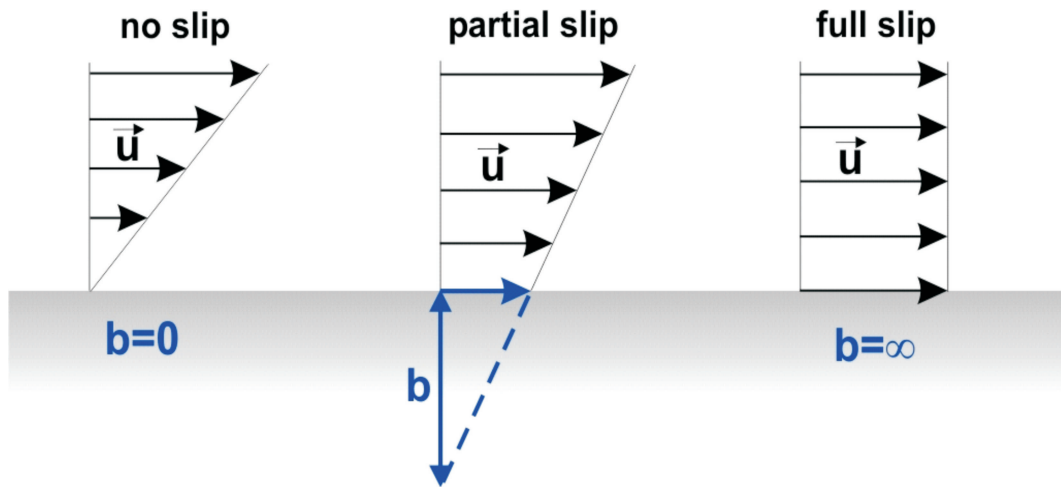


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Fest/flüssig-Grenzflächenbedingungen.

5.3. Stand der Forschung

Dieser Abschnitt soll aktuelle Forschungsergebnisse im Bereich der Stabilität und der Entnetzung von dünnen Polymerfilmen vorstellen, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind. Er gliedert sich in mehrere Unterabschnitte, die jeweils einen Aspekt thematisieren. Diese sind die Fest/flüssig-Grenzfläche mit dem Grenzflächeneffekt des Rutschens, das effektive Grenzflächenpotential der experimentellen Systeme, spinodale Entnetzung und das Kapillarmodell von Croll und Dalnoki-Veress [128].

5.3.1. Fest/flüssig-Grenzfläche

Beim Betrachten dünner Flüssigkeitsfilme auf Oberflächen fällt der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat aufgrund der Größe der Oberfläche im Verhältnis zum gesamten Volumen eine große Bedeutung zu. Sie kann bestimmend für die Stabilität eines Flüssigkeitsfilms sein oder großen Einfluss auf sein Entnetzungsverhalten haben. Zudem können Grenzflächeneffekte beobachtet werden, die in makroskopischen Filmen nicht messbar wären. Einer für diese Arbeit wichtiger Oberflächeneffekt ist das Rutschen einer Flüssigkeit über eine Substrat, *slip*. Abb. 5.6 verdeutlicht den Effekt und illustriert die beiden Grenzfälle *no slip* und *full slip* der Grenzflächenbedingung.

Die klassische hydrodynamische Fest/flüssig-Grenzflächenbedingung für Flüssigkeiten ist der *no slip* Fall. Die Fließgeschwindigkeit eines Flüssigkeitsstrom verschwindet an der Fest/flüssig-Grenzfläche. Es entsteht ein parabolisches Flußprofil, das linear angenähert werden kann. Diesem Grenzfall steht der *full slip* Fall gegenüber. Die Flüssigkeit fließt

dabei an der Fest/flüssig-Grenzfläche mit der gleichen Geschwindigkeit wie in der Mitte des Flüssigkeitsstroms. Sie verhält sich wie ein Festkörper, der über eine Oberfläche rutscht (*plug flow* (Propfenströmung)).

Es gibt auch Fälle, die zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen. Man nennt dieses Verhalten *partial slip* [129]. Dabei ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Grenzfläche nicht null aber kleiner als in der Mitte des Stroms. Um dieses Verhalten zu charakterisieren, führte Navier 1823 die Sliplänge b ein (vgl. Abb. 5.6). Unter der Annahme eines linearen Verhaltens der Fließgeschwindigkeit vom Maximum in der Mitte zur Grenzfläche hin, stellt b die Extrapolation in das Substrat dar, bei der die Fließgeschwindigkeit verschwindet. Je größer die Sliplänge, desto größer ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit an der Grenzfläche. Folglich ist für den *no-slip* Fall $b=0$ und für den *full-slip* Fall $b=\infty$.

Die Dynamik eines Entnetzungsprozesses wird durch *slip* stark beeinflusst. Für das in dieser Arbeit verwendete System bestehend aus silanisierten SiO_2 -Oberflächen und Polystyrol als Flüssigkeit wurden umfangreiche Studien bezüglich *slip* veröffentlicht [130, 131, 132, 43].

Es gibt dabei verschiedene Methoden aus Entnetzungsexperimenten die Sliplänge zu extrahieren. Neben der Verwendung von Tracerpartikeln oder AFM-Messungen mit kolloidalen Spitzen, besteht die Möglichkeit die Geschwindigkeit mit der ein Entnetzungsloch wächst mittels optischer Mikroskopie zu messen [133] und daraus die Sliplänge zu extrahieren. Ein anderer Ansatz erlaubt es, aus der Form des Randwulstes, der das Entnetzungsloch umgibt, unter Zuhilfenahme eines theoretischen Modells die Sliplänge zu bestimmen [44, 134]. Diesen beiden Methoden der Sliplängenbestimmung ist jedoch gemein, dass sie auf theoretischen Modellen basieren, die den Trennungsdruck ($\frac{\delta\phi(h)}{\delta h}$, vgl. Abschnitt 5.3.2) der Flüssigkeit vernachlässigen. Diese Näherung kann bei den in dieser Arbeit verwendeten Filmdicken von unter 10 nm jedoch nicht gemacht werden.

Für Filme mit Filmdicken im Bereich von 100 nm und mehr lassen sich mit oben genannten Modellen die Sliplängen von PS-Filmen bestimmen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 5.7 gezeigt [43, 121, 122]. Für silanierte Substrate ergeben sich Sliplängen im Bereich von Mikrometern. Hierbei bewirken unterschiedliche Silane unterschiedliche Sliplängen in Polymerfilmen. Für die in dieser Arbeit verwendeten DTS-Substrate ergeben sich für Polystyrol die höchsten Sliplängen. Im Gegensatz zu den Silanen zeigen hydrophobe AF1600 Substrate nahezu keinen *slip*. Die beiden Substrattypen unterscheiden sich nicht stark in ihren Oberflächenenergien allerdings sind die Silanmoleküle in der Monolage hochgeordnet, während AF1600 eine amorphe Struktur aufweist (vgl. Kapitel 3).

Die Sliplängen liegen für das in dieser Arbeit verwendete DTS-Substrat geschätzt, auf der Basis der Experimente mit dickeren Filmen, im Bereich der 25-fachen Filmdicke. Der Fluss von Polystyrol über DTS nähert sich also dem *full slip*-Grenzfall.

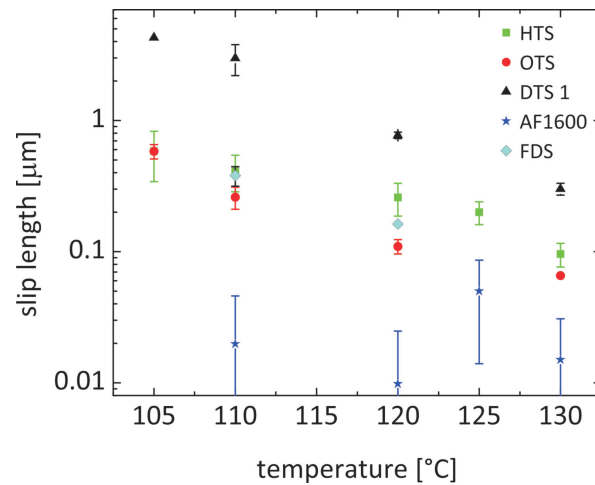


Abbildung 5.7.: Sliplängen von 120 nm dicken Polystyrolfilmen (13,7 kg/mol) auf verschiedenen silanisierten SiO_2 -Oberflächen (OTS: Octadecyltrichlorsilan, HTS: Hexadecyltrichlorsilan, DTS: Dodecyltrichlorsilan, FDS: Perfluordecyltrichlorsilan, AF 1600: amorphe PTFE-Polymer-Schicht) [122].

Slip kann jedoch nicht nur durch das Substrat, sondern auch durch das Molekulargewicht des verwendeten Polystyrols beeinflusst werden. Bäumchen et al. [121] konnten zeigen, dass sich Sliplängen für Polystyrol oberhalb der Verhakungslänge (18 kg/mol) mit zunehmender Kettenlänge vergrößern. Für die vorliegende Arbeit ist dies jedoch nicht von Bedeutung, da die verwendeten Molekulargewichte des Polystyrols mit 2,24 kg/mol bzw. 4,2 kg/mol weit unterhalb der Verhakungslänge liegen. Für weitergehende Informationen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen [115, 116].

5.3.2. Effektives Grenzflächenpotential

Nach der qualitativen Einführung in Abschnitt 5.2.2 soll im Folgenden eine qualitative Beschreibung der effektiven Grenzflächenpotentiale der experimentellen Systeme erfolgen.

Das effektive Grenzflächenpotential gibt die Energie pro Flächeneinheit an, die notwendig ist, um zwei unendlich ausgedehnte Flächen aus dem Unendlichen auf einen Abstand h zu bringen. Diese Energie kann sowohl positiv als auch negativ sein, was bedeutet, dass entweder Energie aufgebracht oder frei wird, wenn die beiden Flächen in den Abstand h gebracht werden.

Das effektive Grenzflächenpotential $\phi(h)$ besteht im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus zwei Teilen, einem kurzreichweitigen Teil, der durch die sterische Abstoßung gegeben

Material M	$A_{\text{Air/PS/M}}$ [zJ]	Schichtdicke d [nm]	C_{rep} [Jm^{-6}]
Si	-130		
SiO ₂	22	150	$6,3 \cdot 10^{-76}$
DTS	19	1,5	$2,17 \cdot 10^{-81}$
AF 1600	22	20	$6,8 \cdot 10^{-81}$

Tabelle 5.1.: Hamakerkonstanten des Systems für die Entnetzungsperimente.

ist, und einen langreichweitigen van der Waals-Teil, der durch die van der Waals (vdW)-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Flächen durch das sie verbindende Medium gegeben ist (vgl. Abschnitt 4.2.3). $\phi(h)$ kann folgendermaßen formuliert werden [135, 136, 137, 10]:

$$\phi(h) = \frac{c}{h^8} - \frac{A}{12\pi h^2}. \quad (5.11)$$

Hierbei sind c die kurzreichweitige Wechselwirkungskonstante abhängig von den Materialien im experimentellen System und A die Hamakerkonstante. Das vorliegende System besteht aus einem SiO₂-Substrat, das mit einem DTS-Monolage (vgl. Abschnitt 3) beschichtet ist. Darauf wird ein PS-Film der Dicke h aufgebracht. Es müssen also mehrere Hamakerkonstanten für jede Substratgrenzfläche in Bezug zur Luft beachtet werden. Für das effektive Grenzflächenpotential ergibt sich dann [10]:

$$\phi(h) = \frac{C_{rep}}{h^8} - \left(\frac{A_{\text{Air/PS/DTS}}}{12\pi h^2} - \frac{A_{\text{Air/PS/DTS}} - A_{\text{Air/PS/SiO}_2}}{12\pi(h + d_{\text{DTS}})^2} - \frac{A_{\text{Air/PS/SiO}_2} - A_{\text{Air/PS/Si}}}{12\pi(h + d_{\text{DTS}} + d_{\text{SiO}_2})^2} \right). \quad (5.12)$$

Dabei sind d_i die Dicken der einzelnen Schichten ($d_{\text{DTS}}=1,5$ nm, $d_{\text{SiO}_2}=150$ nm). Aus den optischen Eigenschaften der beteiligten Materialien lassen sich dann die Hamakerkonstanten berechnen (siehe Abschnitt 4.2.3). Sie sind zusammen mit den Schichtdicken in Tab. 5.1 aufgeführt. Für weitere Details zu den verwendeten Substraten sei auf Kapitel 3 verwiesen.

Mit Hilfe der Hamakerkonstanten lässt sich der van der Waals-Teil des effektiven Grenzflächenpotentials berechnen. Für den kurzreichweitigen Teil werden die Wechselwirkungskonstanten C_{rep} benötigt (AF 1600 und DTS). Diese sind im Falle eines flüssigen Polymerfilms experimentell zugänglich. Benötigt werden die Hamakerkonstanten und die PS-Kontaktwinkel θ_{PS} auf den Substraten (vgl. Tab. 3.4). Letztere können aus AFM-Messungen an PS-Tropfen gewonnen werden. Es gilt:

$$\frac{\phi(h^*)}{\gamma} = 1 - (1 + (\tan \theta_{PS}))^{-1/2}. \quad (5.13)$$

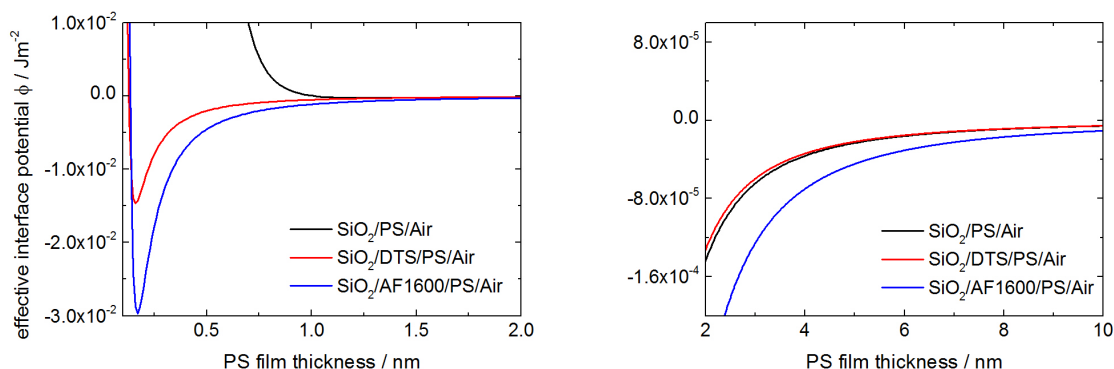


Abbildung 5.8.: Effektive Grenzflächenpotentiale verschiedener Polystyrol-Substrat Kombinationen (mit einer 150 nm dicken SiO_2 -Schicht auf dem Si-Wafer).

Hierbei sind $\phi(h^*)$ das globale Minimum des effektiven Grenzflächenpotentials und γ die Oberflächenspannung des Polystyrols ($30,8 \text{ mN/m}$) [114]. Die erhaltenen Werte für C_{rep} sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Damit können die vollständigen Grenzflächenpotentiale in Abhängigkeit von der PS-Filmdicke d berechnet werden. Sie sind in Abb. 5.8 dargestellt.

Abb. 5.8 zeigt zwei Filmdickenbereiche von 1 \AA bis 2 nm und von 2 nm bis 10 nm . Die Potentiale für DTS und SiO_2 sind im Bereich von 2 nm bis 10 nm nahezu identisch. Dies ergibt sich aus den ähnlichen Hamakerkonstanten beider Materialien (vgl. Tab. 5.1). Das Potential einer AF 1600 Oberfläche weist ein niedrigeres Potential auf als für DTS und SiO_2 . Der Unterschied in den Potentialen ist allerdings nur gering. Zusammenfassend unterscheiden sich die Potentiale aller drei Substrate für PS-Filmdicken von 2 nm bis 10 nm nur unwesentlich.

Im Bereich von 1 \AA bis 2 nm ist der Unterschied zwischen den Potentialen hydrophober Substrate (DTS, AF 1600) und hydrophiler SiO_2 (150 nm) -Substrate jedoch sehr groß. Das $\text{SiO}_2/\text{PS}/\text{Air}$ -Potential zeigt sein globales Minimum bei einer PS-Filmdicke von $\approx 1,5 \text{ nm}$. Dieses Minimum steht in Bezug zu einer Gleichgewichtsfilmdicke von Polystyrol, die auf den SiO_2 -Substraten experimentell beobachtet werden kann [10]. Die Potentiale von PS auf DTS und auf AF 1600 zeigen dieses Minimum erst bei $\approx 1 \text{ \AA}$. Der Grund für diese niedrigen Werte ist die niedrige Oberflächenenergie und der daraus resultierende hohe Kontaktwinkel von Polystyrol auf den Oberflächen (AF 1600 ($88(2)^\circ$), DTS ($66(2)^\circ$) und SiO_2 ($8(5)^\circ$), vgl. Tab. 3.4), die sich auch in den Wechselwirkungskonstanten C_{rep} zeigen (vgl. Tab. 5.1). Das Minimum bei 1 \AA ist nur ein theoretischer Wert. Das im Experiment verwendete Polystyrol besitzt einen Gyrationradius von $>1 \text{ nm}$. Es wird sich also auf den hydrophoben Substraten (DTS und AF 1600) vermutlich kein Gleichgewichtsfilm ausbilden können. Er konnte in den Experimenten auch nicht beobachtet werden.

Ziel der später vorgestellten Experimente ist es, den Einfluss dieses Unterschieds der effektiven Grenzflächenpotentiale auf den Entnetzungsprozess zu untersuchen.

5.3.3. Spinodale Entnetzung

Wird ein Polymerfilm über seine Glasübergangstemperatur geheizt, entstehen Kapillarwellen an der Flüssig/Luft-Grenzfläche. Das Spektrum der Kapillarwellen unterliegt für Filme auf Oberflächen den von der Wechselwirkungen beschrieben durch das effektive Grenzflächenpotentials (siehe Abschnitte 5.3.2 und 4.4.4). Ist der Film instabil auf dem Substrat (vgl. Abschnitt 5.2.2) kommt es zu einer Verstärkung eines Teils des Kapillarwellenspektrums [138]. Die Amplitude der am schnellsten wachsenden Mode erreicht nach einer gewissen Zeit (*rupture time*) die Filmdicke. Dann bricht in jedem Schwingungsbauch ein Loch auf. Diesen Aufbrechmechanismus, der vollkommen ohne externe Nukleationskeime stattfindet, bezeichnet man als spinodale Entnetzung. Die Wellenlänge, die am schnellsten wächst und zur Bildung der Löcher führt, wird als Spinodalwellenlänge λ_S bezeichnet. Sie ist mit dem effektiven Grenzflächenpotential des experimentellen Systems verknüpft:

$$\lambda_S = \sqrt{\frac{-8\pi^2\gamma}{\frac{\delta^2\phi(H)}{\delta H^2}}}. \quad (5.14)$$

Hierbei sind $\phi(H)$ das effektiven Grenzflächenpotential, γ die Oberflächenspannung und H die anfängliche Filmdicke. Seemann *et. al.* [10, 11] haben die spinodale Entnetzung bei Polystyrolfilme auf SiO_2 Substraten mittels der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht (vgl. Abb. 5.9).

Die in den Experimenten beobachteten Spinodalwellenlängen stimmten sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein (vgl. Abb. 5.9). Weitere Messungen der optischen Eigenschaften der Substrate und der Kontaktwinkel des verwendeten Polystrols erlaubten zusätzlich eine Rekonstruktion des effektiven Grenzflächenpotentials. Die Ergebnisse zeigten ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen. Becker *et. al.* [62] konnten das spinodale Entnetzen eines Polymerfilms simulieren. Bei einem Vergleich zwischen Simulation und Experiment gelang es, den Einfluss des thermischen Rauschens im Experiment nachzuweisen [139]. Das thermische Rauschen beschleunigt die Ausbildung der Spinodalwellenlängen, während es im späteren Verlauf den Entnetzungsprozess im Vergleich zur Simulation verlangsamt.

Eine Studie von Rauscher *et. al.* [140] baut auf den theoretischen Arbeiten von Vrij [138] auf und untersucht den Einfluss von *slip* auf das Kapillarwellenspektrum eines spinodal entnetzenden Polymerfilms. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass im Falle von starkem *slip* eine größere Spinodalwellenlänge zu erwarten ist als im *no slip*-Fall. Basierend auf

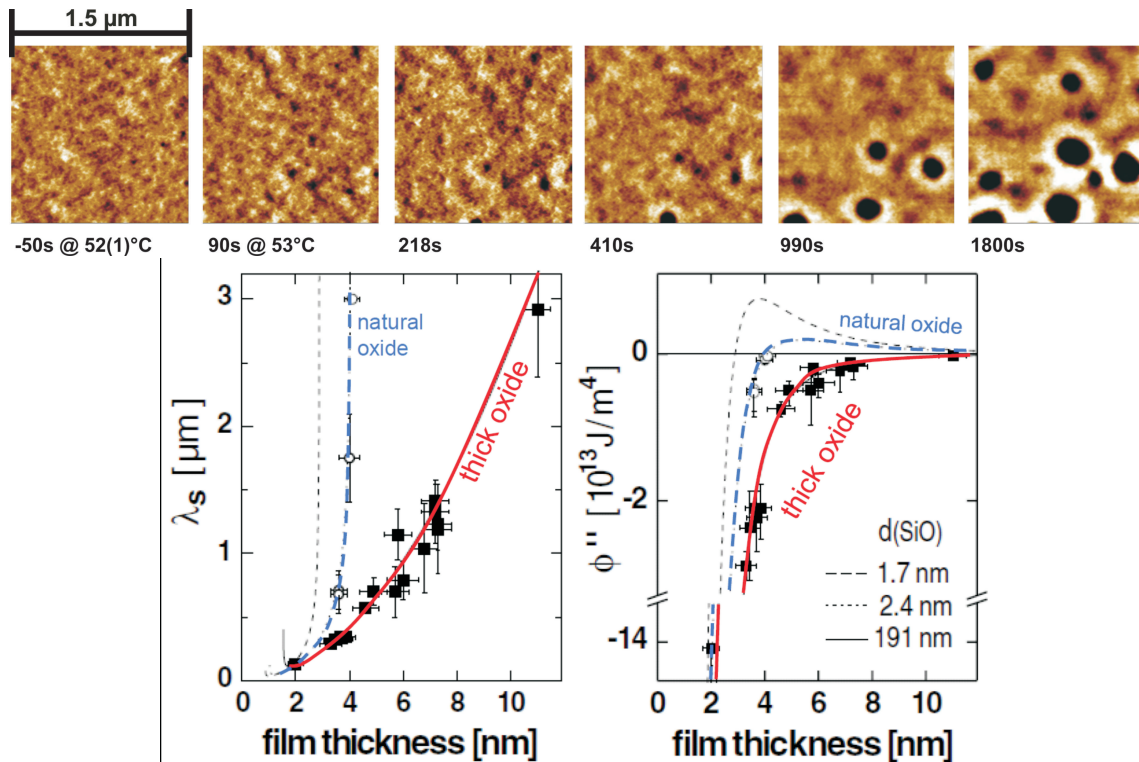


Abbildung 5.9.: Spinodal entetzender PS-Film von 3,9(2) nm Dicke auf einem SiO_2 -Substrat bei 53 °C sowie Spinodalwellenlänge von PS-Filmen verschiedener Dicke auf SiO_2 -Substraten und Rekonstruktion des effektiven Grenzflächenpotentials aus den Spinodalwellenlängen (modifiziert aus [10, 11]).

diesen Ergebnissen wird im späteren Teil dieser Arbeit die Aufbrechzeit für die spinodale Entnetzung eines Films auf einem *slip*-Substrat hergeleitet (vgl. Abschnitt 5.6.1 und Anhang A.1).

5.3.4. Kapillarmodell

Neben spinodaler Entnetzung und heterogener Nukleation gibt es noch einen weiteren Lochaufbrechmechanismus. Löcher können durch thermische Anregung erzeugt werden. Der Film stellt dabei eine Energiebarriere dar. Dieser Mechanismus wurde von Croll und Dalnoki-Veress in ihrem Kapillarmodell beschrieben [128].

Das Kapillarmodell konnte anhand von Polymerfilmen (Polystyrol, Polymethylmethacrylat und einem Diblock-copolymer) mit 20 nm Filmdicke experimentell bestätigt werden. Die Filme waren freistehend, d.h. es gibt zwei Flüssig/Luft-Grenzflächen und kein

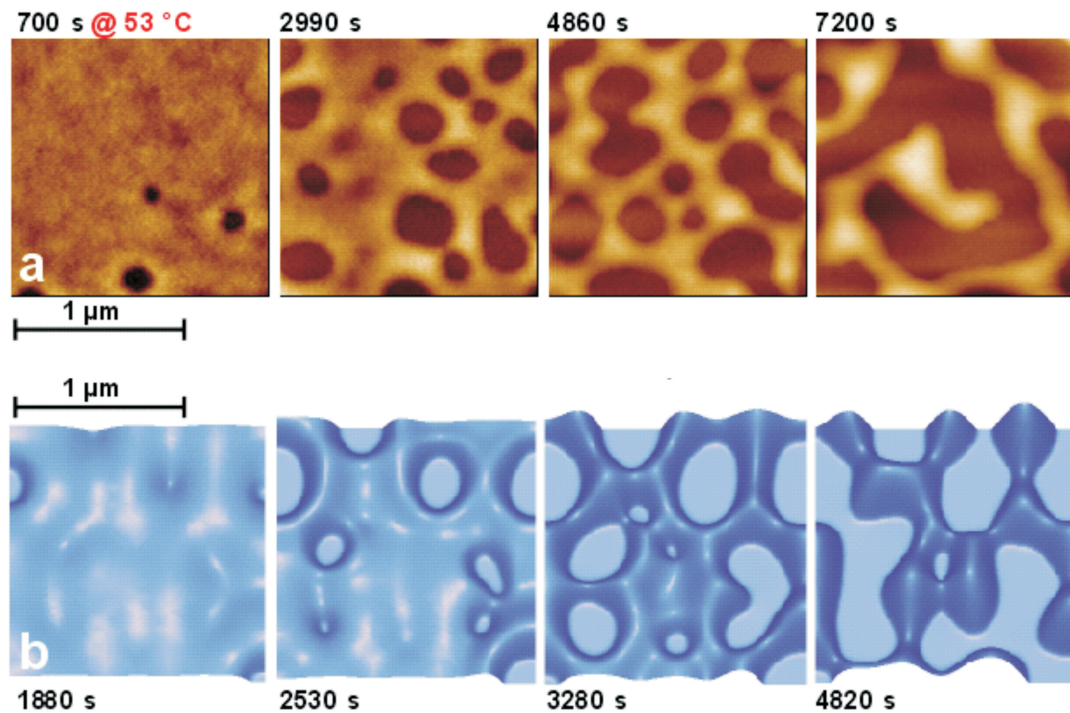


Abbildung 5.10.: Spinodal entnetzender Polystyrolfilm (a) von 3,6 nm Dicke und Simulation (b) mit gleichen experimentellen Parametern (modifiziert aus [62]).

Substrat im eigentlichen Sinne. Wenn die Filme geheizt werden, brechen Löcher auf und es findet ein Entnetzungsprozess statt. Croll und Dalnoki-Veress konnten zeigen, dass die Aufbrechraten dieser Löcher einem Boltzmann Prozess folgten:

$$N \propto \exp\left(\frac{\pi\sigma c^2 h^2}{2kT}\right). \quad (5.15)$$

Hierbei sind N die Aufbrechraten der Löcher in Film, σ die Oberflächenspannung des Polymers, T die Entnetzungstemperatur und h die Filmdicke. c ist ein geometrischer Faktor der die Form des entstandenen Loches angibt. Er liegt um den Wert 1. Gl. 5.15 besagt, dass bei Erhöhung der Entnetzungstemperatur oder Verringerung der Filmdicke die Aufbrechraten der Entnetzungslöcher zunimmt. Es handelt sich um einen zufälligen Prozess.

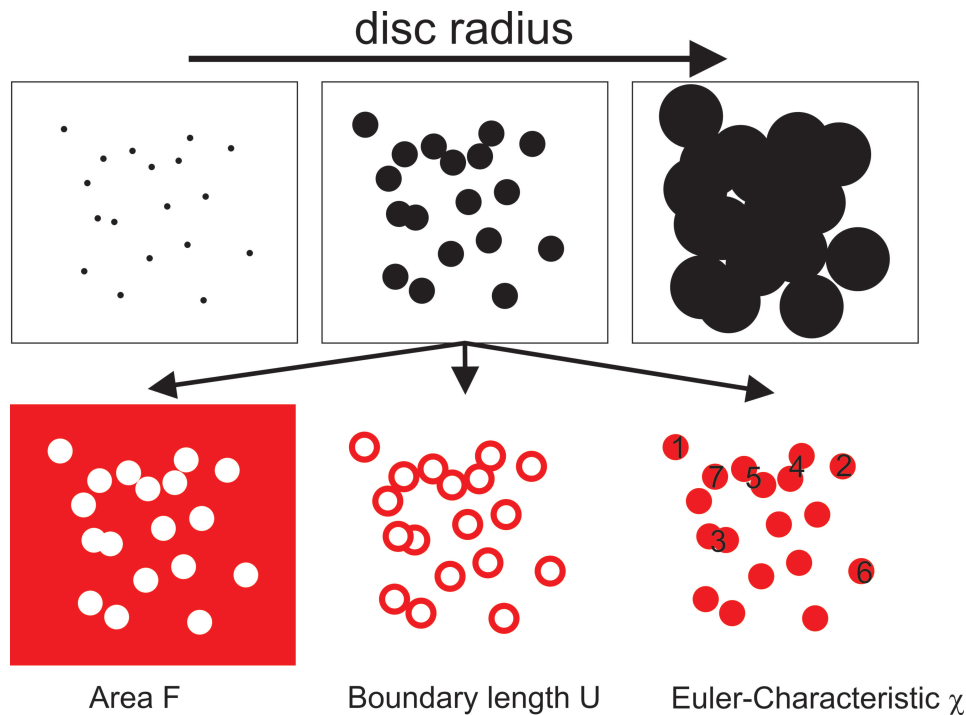


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung der Minkowski-Funktionale bei der Analyse mit wachsenden Scheiben.

5.3.5. Minkowski-Funktionale und ihre Anwendung

Minkowski-Funktionale sind topologische Maße der Integralgeometrie. Ein Muster eines d -dimensionalen Raumes kann als Linearkombination von $d+1$ Minkowski-Funktionalen beschrieben werden. Sie erlauben eine Charakterisierung mehrdimensionaler Strukturen [141, 63]. Um ein zwei-dimensionales Muster zu beschreiben, benötigt man drei Minkowski-Funktionale. Dies sind die Fläche F , der Umfang U und die Euler-Charakteristik χ des Musters (vgl. Abb. 5.11).

Während die Fläche und der Umfang allgemein verständlich sind, muss der Begriff der Euler-Charakteristik näher erläutert werden: Die Euler-Charakteristik stellt ein Maß für die Verbundenheit eines Musters dar. Im Falle eines entnetzenden Polymerfilms ist sie direkt mit der Anzahl der Löcher im Film verknüpft.

Die Minkowski-Funktionale lassen sich zur Analyse von Lochverteilungen entnetzender Polymerfilme verwenden [142]. Ziel einer solchen Analyse ist die Beantwortung der Frage nach der Korrelation der Löcher zueinander. Ob Löcher miteinander korreliert sind oder nicht, ist maßgeblich für die spinodale Entnetzung. Dazu wird die Position der Lochmittelpunkte in der Ebene der Entnetzung bestimmt. Auf jeden dieser Koordinatenpunkte wird nun eine Scheibe mit einem Radius r gelegt. r wird sukzessive

vergrößert und bei jedem Schritt werden F , U und χ bestimmt (vgl. Abb. 5.11). Ab einer gewissen Scheibengröße beginnen, sich die Scheiben zu überlappen. Man erhält die drei Minkowski-Funktionalen in Abhängigkeit vom Scheibenradius. Diese aus der experimentellen Lochverteilung gewonnenen Daten lassen sich z.B. mit den Funktionalen einer zufälligen Lochverteilung von Ebenenkoordinaten vergleichen (vgl. Abschnitt 5.6.1). Dies entspräche einer Verteilung nicht miteinander korrelierte Löcher. Dieser Vergleich erlaubt eine Aussage, ob die Löcher im Experiment zufallsverteilt sind oder nicht.

Die Analyse mittels Minkowski-Funktionalen zur Überprüfung der Korrelation hat verschiedene Vorteile gegenüber „Standardverfahren“ wie z.B. Fouriertransformationen oder dem Aufstellen der Paarkorrelationsfunktion:

1. Es lassen sich auch eine geringe Anzahl von Datenpunkte analysieren. Dies ist bei der Analyse von Entnetzungsprozessen sehr wichtig, da oft nur wenige Löcher in einer AFM-Aufnahme dargestellt sind.
2. Artefakte, wie z.B. Randwülste von Entnetzungslochern, die Löcher selbst und auch Bildränder, stören die Analyse nicht.
3. Nichtperiodische Verteilungen oder Korrelationen höherer Ordnung können ebenfalls erfasst werden.
4. Die Minkowski-Analyse erlaubt eine einfache Antwort auf die Frage, ob die Löcher eines entnetzenden Polymerfilms miteinander korreliert sind oder nicht.

5.4. Experimente

5.4.1. Probenpräparation

Alle Schritte der Probenpräparation wurden unter Laminarfluss-Werkbänken (äquivalent zu einem Klasse 100 Reinraum) durchgeführt. Dies garantiert eine Staub arme Umgebung und beugt damit einer Verschmutzung der Proben vor. Die Substrate, die als Unterlage für die Polymerfilme dienten, bestehen aus mehreren Schichten. Auf Basis eines Si-Wafers (Si-Mat Silicon Materials, Kaufering, Deutschland) befindet sich eine thermisch gewachsene SiO₂-Deckschicht mit einer Dicke von 150 nm. Diese hydrophile Oberfläche wurde mit einer selbstorganisierten Monolage (SAM) aus *Dodecyl-trichlorsilan* (DTS) beschichtet. Die DTS-SAMs besitzen eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit, ähnlich der von SiO₂, und eine niedrige Oberflächenenergie (vgl. Kapitel 3). Die DTS-Substrate wurden, bevor sie mit einem Polystrolfilm (PS-Filmen) versehen wurden, in verschiedenen Lösemitteln in einem Ultraschallbad gereinigt. Hierbei handelte es sich um Ethanol, Aceton und Toluol in denen die Substratstücke (ungefähr 1 cm² Größe) an einer Pinzette befestigt für 5 min verblieben. Zwischen den einzelnen Bädern wurden sie mit einem Strahl N₂ (Reinheitsgrad 5.0) trocken geblasen.

Das Polystyrol (4,2 kg/mol und 2 kg/mol) wurde aus Toluollösungen (zwischen 1 mg/ml und 2 mg/ml, PSS Polymer Standard Service, Mainz, Deutschland) auf ein frisch gespaltenes Muskovit- (Glimmer-) Plättchen durch Lackschleudern aufgebracht (1 Tropfen). Die Proben wurden danach mit einem Heizer (Linkam TMS 94, Linkam Scientific Instruments Ltd., Tadworth, UK) bei 80 °C für 1 h getempert. Dies löst Verspannungen innerhalb des PS-Films, die durch den Lackschleuder-Prozess entstanden sein können [143].

Nach dem Tempern wurden die Filme auf den Muskovit-Plättchen in ein Wasserbad (Reinstwasser) getaucht. Dies führt dazu, dass sich der PS-Film vom hydrophilen Muskovit löst und auf der Wasseroberfläche schwimmt (*floating*) [131]. Von der Wasseroberfläche kann er mit einem DTS-Substrat abgenommen werden. Der *floating*-Prozess ist notwendig, da aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie des DTS-Substrats bzw. anderer in dieser Arbeit verwendeter hydrophober Beschichtungen ein Lackschleudern direkt auf die hydrophoben Oberflächen nicht möglich ist. Der Toluoltropfen mit gelöstem Polymer würde aufgrund der niedrigen Oberflächenenergie während des Lackschleuderns als Ganzes von der Oberfläche weg geschleudert, bevor er verdampfen und sich ein Film bilden könnte.

Um eine identische Filmdicke für verschiedene Experimentserien zu gewährleisten, wurden mehrere hydrophobe Substrate mittels doppelseitigem Kupferband (für Ultrahochvakuumanlagen) auf ein Stück eines Mikroskop-Objektträgers aufgeklebt. So ist es möglich mehrere Substrate mit einem PS-Film zu beschichten.

Die Dicke der Polymerfilme wurde mittels AFM-Messungen bestimmt. Eine Bestimmung

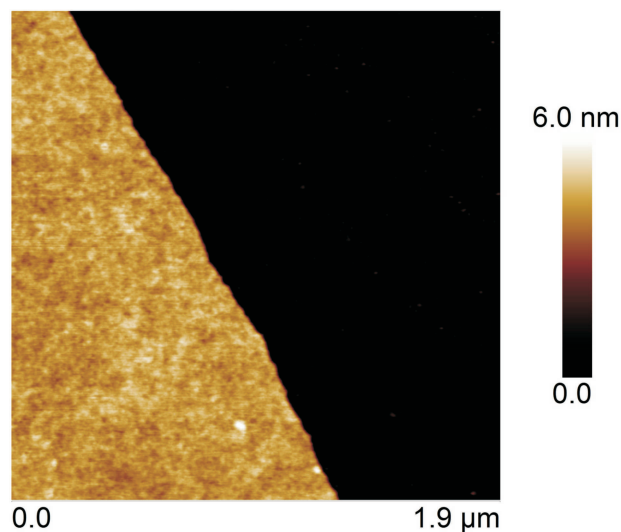


Abbildung 5.12.: AFM-Aufnahme einer Bruchkante in einem PS-Film der Dicke 4,5(3) nm auf einem DTS-Substrat.

mittels Ellipsometrie ist leider nicht möglich. Der PS-Film bricht beim *floating*-Prozess in Mikrometer große Stücke (vgl. Abb. 5.12). Die Größe des Lichtflecks des Lasers des Ellipsometers auf der Probenoberfläche ist größer als diese Bruchstücke. Bei einer ellipsometrischen Messung wird also neben dem Polymer auch nicht beschichtetes Substrat beleuchtet. Das führt zu einer Verfälschung des Messergebnisses für die PS-Filmdicke.

5.4.2. Durchführung

Kraftmikroskope und Messsonden

Für die Experimente wurden vier verschiedene Rasterkraftmikroskope (AFMs) (Dimension 3100, Multimode III, Dimension Icon und Dimension FastScan, alle: Bruker, Santa Barbara, CA, USA) verwendet. Für PS-Filme mit einem Molekulargewicht von 2,24 kg/mol musste die Probe gekühlt werden, da die Glasübergangstemperatur der dünnen Filme unterhalb der Raumtemperatur lag ($\approx 25^\circ\text{C}$). Dafür wurde ein Peltierelement verwendet, das zur besseren Wärmeableitung auf eine Platte mit Kühlrippen montiert wurde. Für PS-Filme mit einem Molekulargewicht von 4,2 kg/mol wurde ein Heizer (Dimension Heater/Cooler, Bruker, Santa Barbara CA, USA) benutzt, um die Filme über ihre Glasübergangstemperatur zu bringen.

Als AFM-Messsonden kamen zwei Spitzen-Typen zur Anwendung. Ihre Eigenschaften sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

5.4. Experimente

Typ	Material	Resonanz- frequenz	Feder- konstante	nomineller Spitzenradius
OMCL-AC160TS-W2 Olympus Corporation (Tokyo, Japan)	SiO ₂	300 kHz	42 N/m	8 nm
FastScan-A Bruker (Santa Barbara, USA)	SiO ₂	1400 kHz	18 N/m	5 nm

Tabelle 5.2.: Parameter der für die Entnetzungsexperimente verwendeten AFM-Spitzen [106, 144].

Durchführung der Experimente

Die AFM-Experimente wurden nach folgender Prozedur durchgeführt:

1. Bestimmung der Resonanzkurve des Federbalkens.
2. Filmdickenmessung an einer Kante des PS-Films.
3. Überprüfung der Oberfläche auf Staubpartikel oder Falten im Film mit Hilfe eines Übersichtbildes. Dabei wurden Bildgrößen zwischen $(1 \mu\text{m})^2$ und $(10 \mu\text{m})^2$ verwendet.
4. Rückzug der Spitze und Beginn des Heizvorgangs (zwischen 50°C und 63°C).
5. Beginn des Experiments, wobei auf eine zeitliche Übereinstimmung zwischen Erreichen der Zieltemperatur und dem Start der Messung geachtet wurde.
6. Während der Messung wurden in regelmäßigen Abständen die Bildgröße verändert, um einen möglichen Einfluss der Spitze auf den Entnetzungsprozess frühzeitig erkennen zu können.
7. Am Ende des Experiments wurde eine Stelle der Probe untersucht, die vorher noch nicht abgetastet wurde, um einen Einfluss des AFM auf die Entnetzung ausschließen zu können.

Für die meisten Experimente wurde das Dimension Fastscan im TappingModeTM verwendet. Es erlaubt eine Rasterfrequenz von 24 Hz. Die übliche Bildgröße lag bei $(1,5 \mu\text{m})^2$. Bei einer Auflösung von 512^2 bzw. 1024^2 Pixel ist eine Zeitauflösung von 30 s pro Aufnahme möglich. Eine möglichst hohe Zeitauflösung ist vor allem bei hohen Temperaturen (über 60°C) wichtig, da die Dynamik zu Beginn des Entnetzungsprozesses sehr groß ist.

Während der Messungen traten unterschiedliche Probleme auf. Da ein flüssiger Polymerfilm abgerastert wird, besteht die Gefahr die Spitze durch „Aufsammeln“ von Polymer zu

kontaminieren. Das Abrastern kann jedoch auch den Entnetzungsprozess beeinflussen. Wenn die Wechselwirkung zwischen Spitze und Polymerfilm zu stark ist, können durch die Spitze Löcher erzeugt werden. Eine Auswertung bzgl. des Aufbrechmechanismus von Löchern ist in einem solchen Fall nicht mehr möglich. Um die durch das AFM erzeugte Nukleation zu erkennen, wurden während eines Experiments in regelmäßigen Abständen die Größe der abgerasterten Fläche verändert. Falls es zu AFM-erzeugten Löchern kommt, kann auf der größeren Aufnahme ein quadratischer Bereich, ein sogenanntes Scanquadrat, beobachtet werden, indem sich die Lochmorphologie vom restlichen Bild unterscheidet.

5.4.3. Datenauswertung

Alle AFM Aufnahmen wurden einem Glättungsprozess (*flatten*) nullter Ordnung¹ und einer Ebenenanpassung (*plane fit*) erster Ordnung bearbeitet. Diese beiden Bildbearbeitungsvorgänge sind ausreichend, um die AFM-Rohdaten in eine Form zu bringen, die es ermöglicht sie weiter zu verarbeiten. Gleichzeitig verändern sie die Daten jedoch nur minimal, da es sich in beiden Fällen um eine lineare Modifikation handelt. Anpassungen höherer Ordnung greifen im Gegensatz dazu zu superlinearen Anpassungen [122].

Während eines Entnetzungsperiments wurden mehrere hundert AFM-Aufnahmen generiert. Um eine Aussage über die auftretenden Entnetzungsmechanismen treffen zu können, reicht ein einfacher, qualitativer Vergleich von AFM-Aufnahmen natürlich nicht aus. Es besteht also, die Notwendigkeit, aus den Aufnahmen Messgrößen zu extrahieren, die eine Aussage über die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse erlauben.

Eine einfache Möglichkeit besteht darin, die Anzahl der Löcher in einem bestimmten Bereich, also die Lochdichte ρ , während des Entnetzungsprozesses zu bestimmen. Da es sich bei den vorliegenden Experimenten um bis zu 200 Löcher pro Bild handelte, muss diese Zählung automatisiert werden. Hierzu wurden die Aufnahmen in Schwarz-Weiß-Bilder transformiert. Alle Pixel mit einem Höhenwert unterhalb eines gewissen Grenzwertes wurden schwarz alle anderen weiß dargestellt. Auf diese Weise ist es dann möglich, aus den transformierten Bildern mit spezieller Software, in der vorliegenden Arbeit wurde Image Pro Plus (Version 4.5, Media Cybernetics, Silver Spring, USA) verwendet, die Anzahl der Löcher zu bestimmen.

Gleichzeitig kann aus den Schwarz-Weiß-Bildern der Anteil F der noch nicht entnetzten Filmoberfläche bestimmt werden. Diese Größe erlaubt es Experimente mit unterschiedlicher Entnetzungstemperatur zu vergleichen. Eine unterschiedliche Entnetzungstemperatur führt zu einer wesentlich schnelleren Entnetzung aufgrund niedriger Viskosität des Films (vgl. Abb. 5.13 und Gl. 5.10). Wenn als Abszisse statt der Zeit die entnetzte Fläche

¹Bei dem hier verwendeten Glättungsprozess wird für jede Scanlinie der Mittelwert aller Höhendaten errechnet und dann abgezogen.

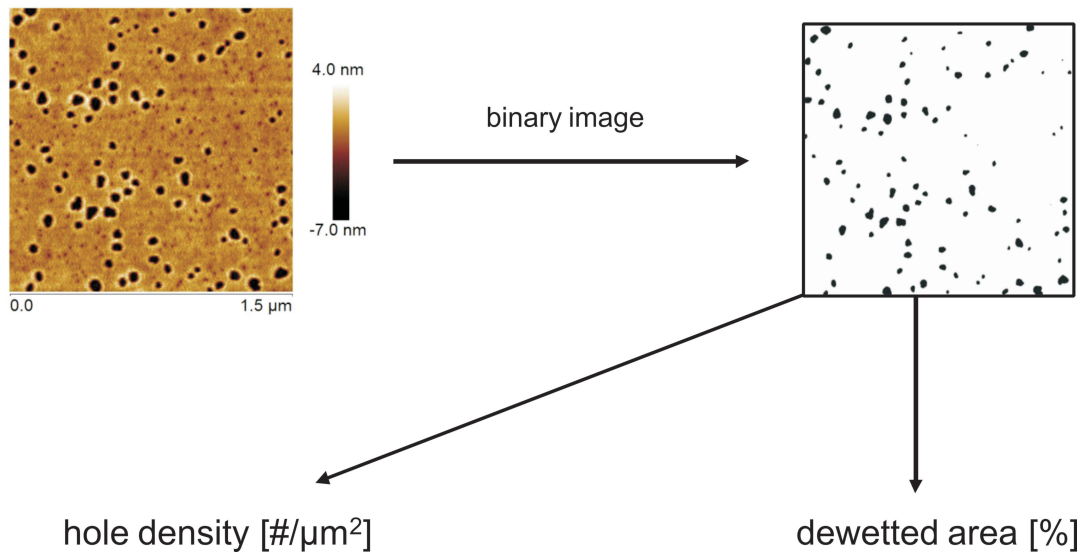


Abbildung 5.13.: Schematische Darstellung der Datenauswertung.

$A = 1 - F$ verwendet wird, werden die unterschiedlichen Dynamiken bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeblendet und ein Vergleich der Ergebnisse vereinfacht.

In Abb. 5.14 ist der Verlauf dieser beiden Parameter während eines Experiments dargestellt.

Beide Messgrößen ρ und A verändern sich mit fortschreitender Entnetzungsdauer. ρ wächst bis zu einem Maximum an und fällt dann langsam wieder ab. Dieses Verhalten lässt sich mit dem Auftauchen und dem Vereinigen der Löcher während des Experiments erklären. Zu Beginn der Entnetzung brechen Löcher auf. Die Lochdichte nimmt zu. Erreichen die Löcher eine gewisse Größe beginnen sie zu verschmelzen. Die Lochdichte verringert sich, obwohl immer noch Löcher im nicht entnetzten Bereich des Films entstehen. Diese „freie“ Fläche wird mit fortschreitender Entnetzung immer kleiner, die entnetzten Fläche A nimmt folglich zu.

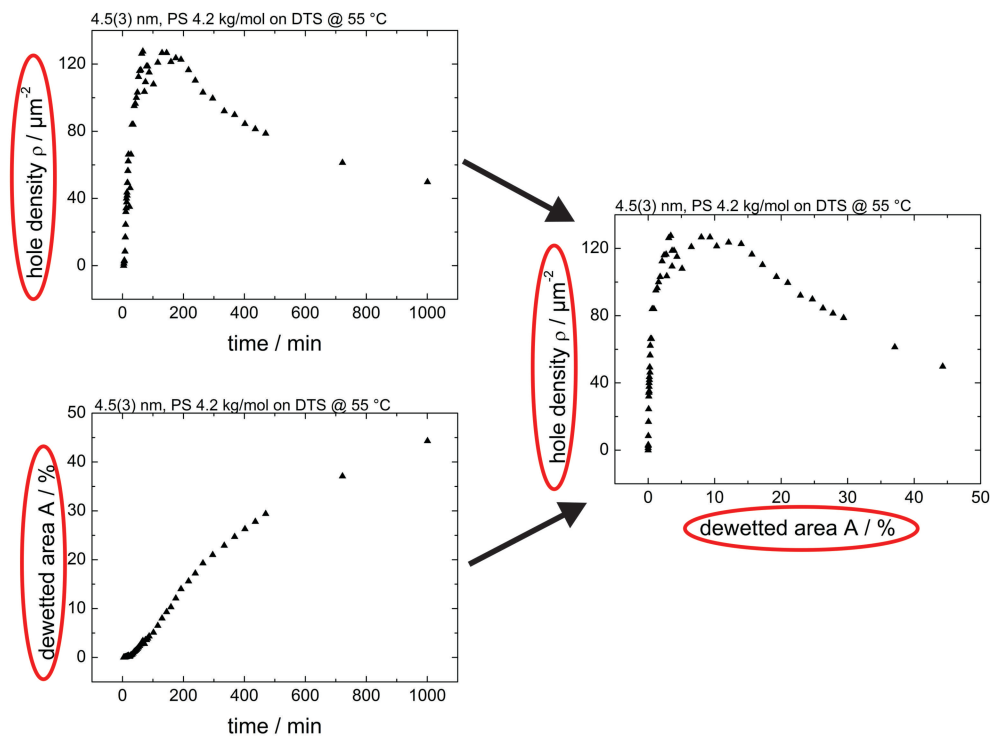


Abbildung 5.14.: Prinzipieller Verlauf der Lochdichte ρ und der entnetzten Fläche A am Beispiel eines 4,5 nm dicken PS-Films auf DTS bei 55 °C Entnetzungstemperatur.

5.5. Ergebnisse

5.5.1. Qualitativ

Hydrophobe DTS-Substrate

Abb. 5.15 zeigt ein typisches Entnetzungsexperiment auf einem hydrophoben DTS-Substrat. Der PS-Film (4,2 kg/mol) hatte eine Dicke von 5,3(3) nm. Die Entnetzungstemperatur lag bei 55 °C. Der Film zeigt ein typisches Entnetzungsverhalten: Im zu Beginn ungestörten PS-Film brechen nach einer gewissen Zeit Löcher auf. Diese wachsen mit der Zeit und vereinigen sich. Das Experiment endet, wenn sich nur noch einzelne PS-Tropfen auf dem Substrat befinden.

Eine Besonderheit ist das Auftreten von Vertiefungen, die als Vorläufer der Löcher betrachtet werden können. Diese Vertiefungen, im Folgenden als "Vorstufenlöcher" bezeichnet, erscheinen während des gesamten Experiments. Sie sind ortsfest. Ihr Radius, der

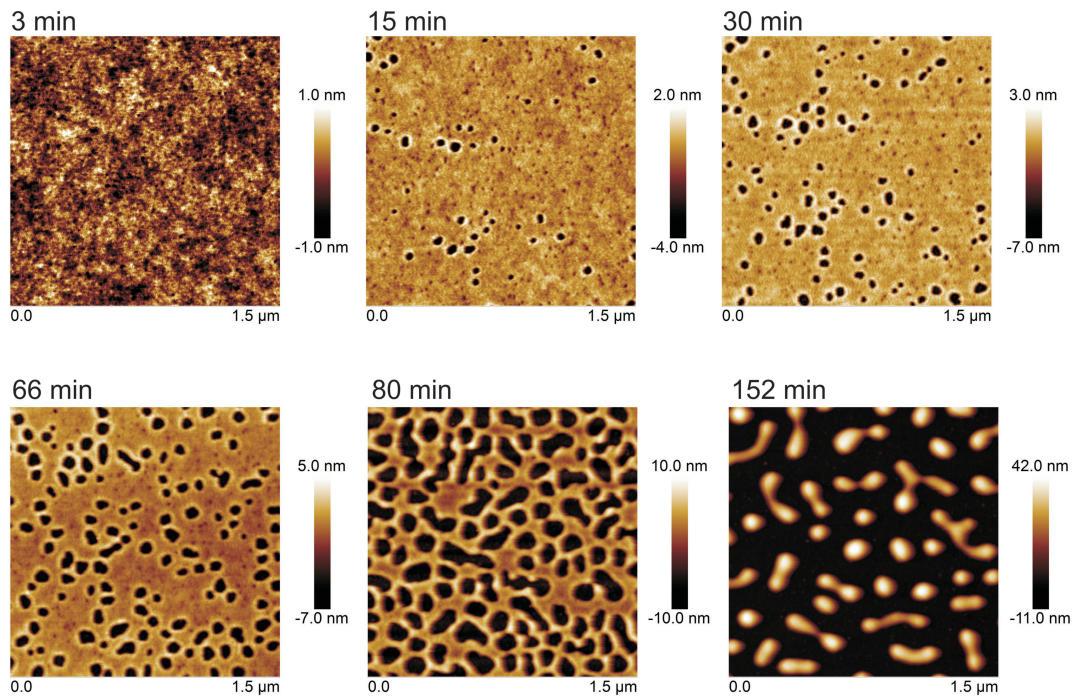


Abbildung 5.15.: AFM Daten eines bei 55 °C entnetzenden PS-Films von 5,3(3) nm Dicke auf einer DTS-Oberfläche.

zwischen 20 nm und 30 nm liegt, verändert sich nur geringfügig, während das Vorstufenloch seine Tiefe vergrößert (vgl. Abb. 5.16). Ihre Tiefe nimmt mit der Zeit zu. Sobald ihre Spitze das Substrat erreicht, verändern sie ihre Form zu einem Zylinder. Sie bilden dann ein klassisches Loch. Erst dann beginnt sich ihr Radius zu vergrößern. Eine Analyse mittels AFM zeigt, dass sie nicht zylinderförmig sondern eine kegelartige Form besitzen. Ihre genaue Form an der “Spitze” kann mittels AFM nicht aufgelöst werden, da die AFM-Spitze selbst einen endlichen Spitzenradius besitzt und deshalb keine “absolute” Spitze detektieren.

Vergleich hydrophober und hydrophiler Substrate

In Abb. 5.17 sind Entnetzungsexperimente von PS-Filmen auf hydrophoben DTS-Substraten (Filmdicke: 5,3(3) nm) und hydrophilen SiO₂-Substrate (Filmdicke: 6,0(3) nm) nebeneinander gestellt. Wie erwartet zeigen beide Filme einen ähnlichen Entnetzungsprozess. Die SiO₂-Oberflächen zeigen ein Verhalten wie es in der Literatur [10, 11] beschrieben ist. Ein wichtiger Unterschied, ist das Auftreten von Vorstufenlöchern. Diese konnten bei SiO₂-Substraten nicht beobachtet werden. Ein genauer Vergleich der Anzahl der Löcher in beiden Experimenten (vgl. Abb. 5.18) offenbart einen deutlichen Unterschied zwischen hydrophilen und hydrophoben Substraten. Es zeigen sich deutlich mehr

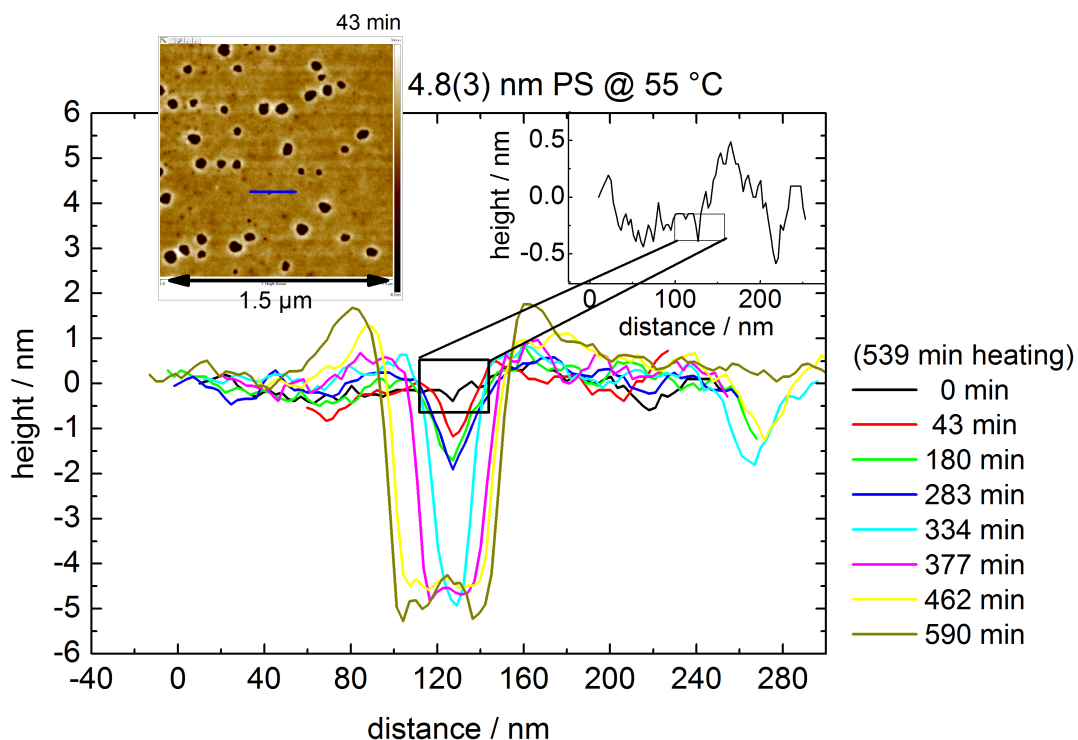


Abbildung 5.16.: Entwicklung eines Vorstufenloches in einem PS-Film (4,8 nm Filmdicke) auf einem DTS-Substrat bei 55 °C. Die Daten wurden mittels AFM aufgenommen. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Messkurve zu Beginn des Experiments.

Löcher auf DTS-Substraten. Der Präparationsprozess hat hierbei keinen Einfluss auf das Entnetzungsverhalten. Ein Vergleich von PS-Filmen, die direkt auf SiO₂ aufgeschleudert wurden, mit Filmen, die über einen *floating*-Prozess auf das SiO₂-Substrat aufgebracht wurden, zeigte keinerlei Unterschiede im Entnetzungsverhalten.

5.5.2. Quantitativ

Nach der qualitativen Analyse der Ergebnisse basierend auf den AFM-Aufnahmen soll nun eine quantitative Betrachtung folgen. Wie schon in Abschnitt 5.4.3 beschrieben werden dazu die Lochdichte ρ und die entnetzte Fläche A ($A = 1 - F$, F : Flächenanteil des nicht entnetzten Films) genutzt.

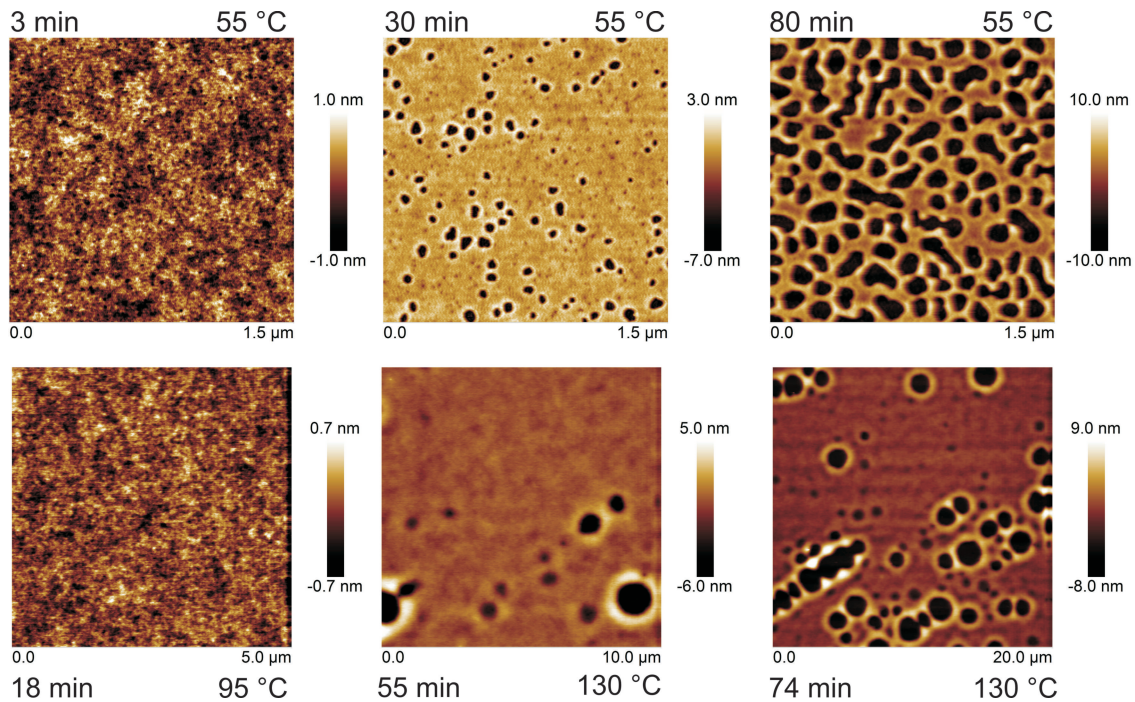


Abbildung 5.17.: Vergleich der Entnetzungsprozesse von PS-Filmen auf hydrophobem DTS auf 150 nm SiO₂ (oben) und hydrophilem SiO₂ (150 nm) (unten). Der PS-Film auf DTS ist 5,3(3) nm der Film auf SiO₂ 6,0(3) nm dick.

Vergleich hydrophober und hydrophiler Substrate

Abb. 5.19 verdeutlicht den Unterschied der Lochdichten auf hydrophoben DTS und hydrophilem SiO₂ unter Zuhilfenahme der Messgrößen ρ und A . Die Werte für ρ unterscheiden sich um 3 Größenordnungen zwischen den Substraten.

Der PS-Film auf SiO₂ wurde zunächst für 20 min bei 60 °C geheizt, um eine mögliche Bildung von Vorstufenlöchern messen zu können. Es konnten jedoch keine beobachtet werden. Auffällig ist auch der Unterschied in der Entnetzungstemperatur der PS-Filme auf DTS und SiO₂. Während der Film auf dem hydrophoben Substrat bereits bei 55 °C entnetzt, kann der Entnetzungsprozess auf dem hydrophilen SiO₂ erst bei 90 °C beobachtet werden (vgl. Abschnitt 5.7.3).

Es stellt sich demnach die Frage, ob die dem Entnetzungsmechanismus zugrundeliegenden Nukleationsmechanismen der Löcher auf beiden Substraten identisch sind.

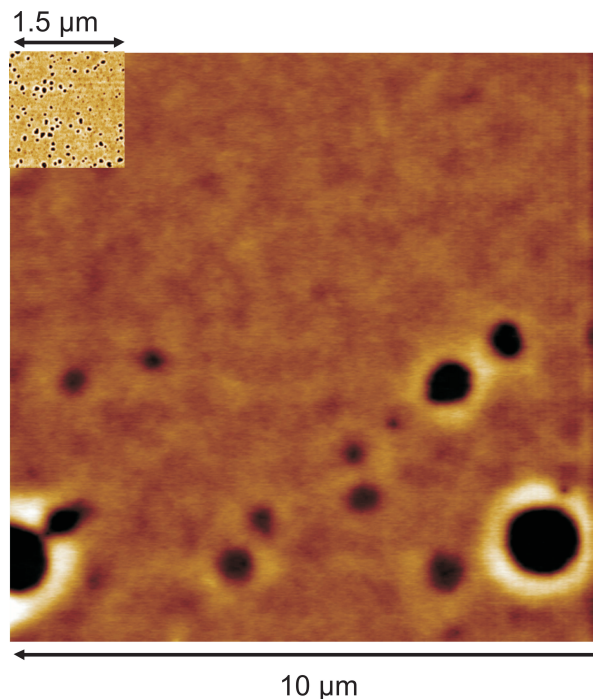


Abbildung 5.18.: Maßstabsvergleich der Entnetzungsprozesse von PS-Filmen auf hydrophoben DTS- (Einschub) und hydrophilen SiO_2 -Substraten (großes Bild). Der PS-Film auf DTS ist 5,3(3) nm der Film auf SiO_2 6,0(3) nm dick.

Einfluss von Temperatur und Filmdicke bei hydrophoben Substraten

Nach dem Vergleich zwischen den Entnetzungsprozessen auf hydrophilen und hydrophoben Substraten, wird im Folgenden der Einfluss von experimentellen Parametern auf die Entnetzung auf DTS-Substraten erläutert.

Der Entnetzungsvorgang kann unter Anderem durch den Präparationsprozess des Films, die Rauigkeit des Substrats, die Oberflächenchemie des Substrats, das Molekulargewicht des Polystyrols, die Entnetzungstemperatur und die Dicke des PS-Films beeinflusst werden, die die wichtigsten systemrelevanten Parameter darstellen.

Da für die im Folgenden vorgestellten Experimente nur DTS-Substrate verwendet wurden, entfallen die Rauigkeit und die Oberflächenchemie also mögliche Parameter. Ebenfalls wird ausschließlich Polystyrol mit dem Molekulargewicht von 4.2 kg/mol verwendet. Diese drei Parameter wurden in Experimenten, die in Kapitel 5.7 vorgestellt werden, variiert. Der folgende Abschnitt konzentriert sich auf den Einfluss von Temperatur und Filmdicke auf den Entnetzungsprozess, um den genauen Mechanismus der zum Aufbrechen der Löcher auf hydrophoben Substraten führt zu ergründen.

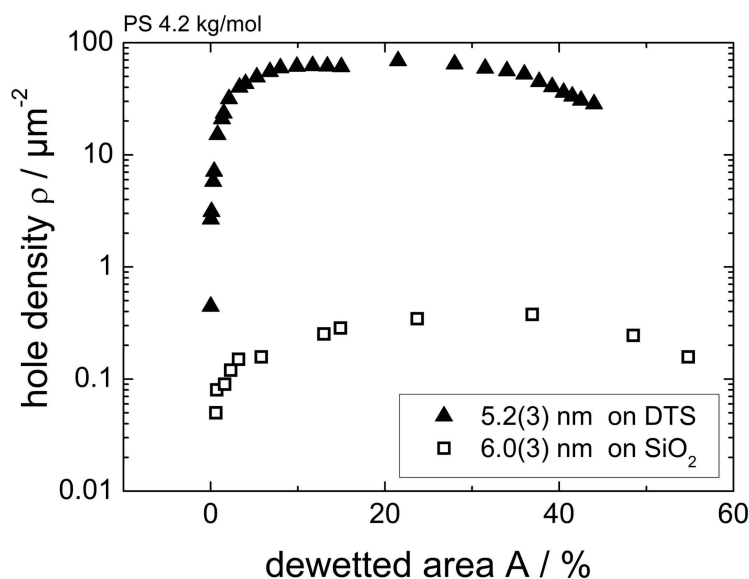


Abbildung 5.19.: Unterschiede in der Lochdichte ρ bei der Entnetzung auf hydrophilen SiO_2 - und hydrophoben DTS-Oberflächen. Der PS-Film auf SiO_2 (offene Symbole) wurde bei 90°C entnetzt, wobei die Temperatur alle 10 min vergrößert wurde (150°C Maximum). Der PS-Film auf dem DTS-Substrat wurde bei 55°C entnetzt.

Abb. 5.20 fasst die Ergebnisse zusammen.

Zuerst soll der Einfluss der Temperatur auf das Entnetzungsverhalten vorgestellt werden. Dazu sind zwei Messserien in Abb. 5.20 a) und b) gezeigt. Beide Messserien zeigen, dass höhere Entnetzungstemperaturen zu höheren Lochdichten führen, d.h. je mehr thermische Energie dem Film zur Verfügung gestellt wird, desto mehr Löcher brechen auf. Ein Vergleich der Serien untereinander zeigt zudem, dass die Änderung der Lochdichte von Temperaturdifferenz abhängt (5°C für Serie a) und 8°C für Serie b)).

Leider ist eine größere Änderung der Temperatur aus experimentellen Gründen nicht möglich. Für niedrigere Temperaturen dauert der Entnetzungsprozess zu lange, um ihn noch mittels AFM verfolgen zu können. Für höhere Temperaturen ist die Aufbrechrage so schnell, dass die maximale Lochdichte nicht mehr mittels AFM aufgenommen werden kann.

Der direkte Vergleich der Lochdichten bei 55°C der beiden Serien gibt bereits einen Hinweis auf die sehr starke Empfindlichkeit der Experimente auf die Filmdicke. Obwohl sich die beiden Serien nominell nur um $0,3\text{ nm}$ in ihrer Dicke unterscheiden, sind die gemessenen Lochdichte bei 55°C deutlich unterschiedlich. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurden die beiden hier gezeigten Messungen jeweils mit einem PS-Film

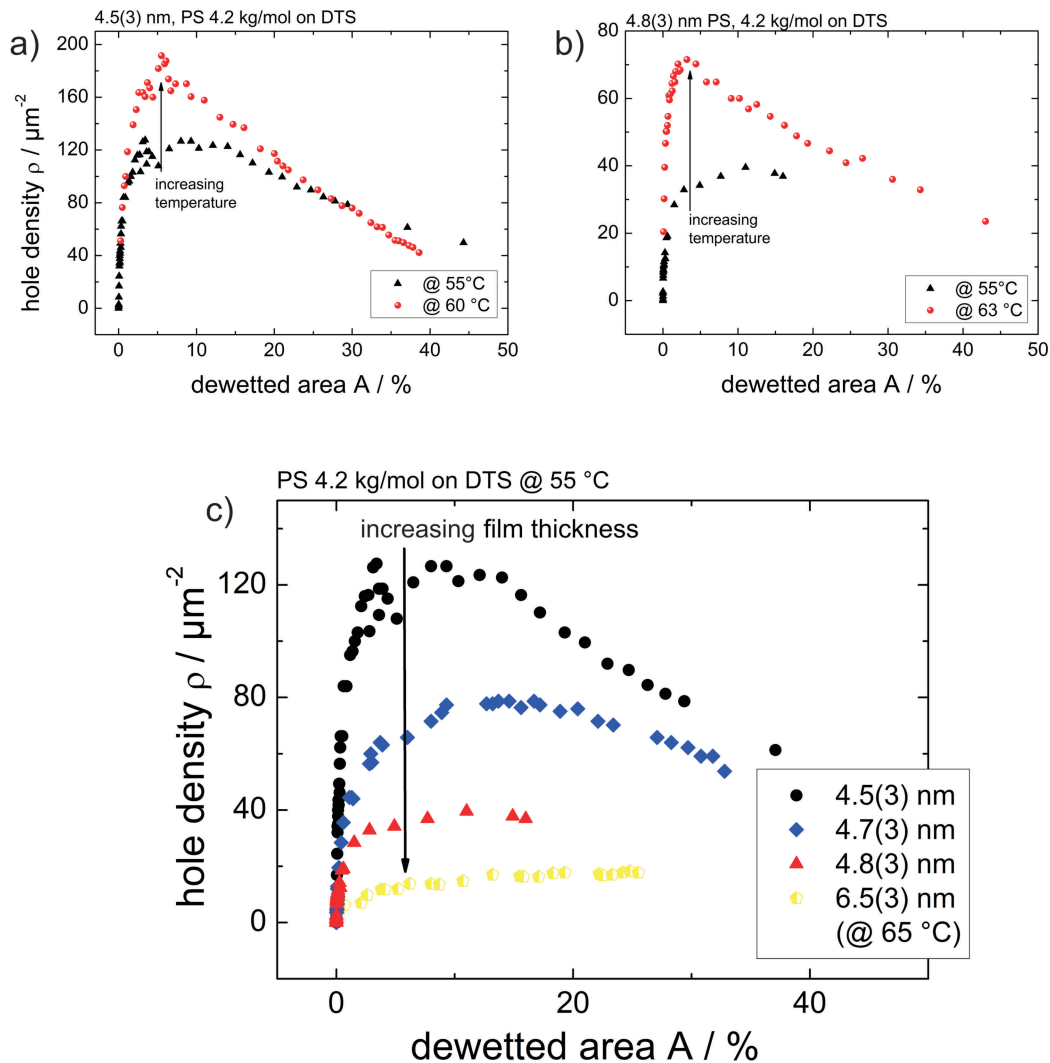


Abbildung 5.20.: Einfluss der Entnetzungs Temperatur (a) und b)) und der Filmdicke c) auf die Lochdichte bei Entnetzungsprozessen auf DTS-Substraten.

durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 5.4.1 erläutert, werden dazu mehrere DTS- oder SiO_2 -Substrate mit dem gleichen PS-Film beschichtet. Dies soll zu einer vergleichbaren Filmdicke auf den Substraten führen.

Die Abhängigkeit der Lochdichte von der Filmdicke wird in Abb. 5.20 c) gezeigt. Hier sind vier Entnetzungsexperimente mit verschiedenen Filmdicke bei 55 °C Entnetzungs-temperatur (mit einer Ausnahme, s.u.) auf DTS-Substraten gezeigt. Diese Serie zeigt, dass das mit steigender Filmdicke die maximale beobachtbare Lochdichte abnimmt. Zu-

dem fällt die starke Abhängigkeit der Lochdichte von der Filmdicke auf.

Der PS-Film mit 6,5 nm Filmdicke wurde bei einer Temperatur von 65 °C entnetzt. Dies geschah aufgrund der Erhöhung der Glasübergangstemperatur [145] durch die erhöhte Filmdicke (vgl. Abschnitt 5.2.4). Allerdings führt eine höhere Temperatur zu einer höheren Lochdichte. Dennoch ist der Effekt der Filmdicke stärker und resultiert in der niedrigsten gemessenen Lochdichte.

Aufgrund der extremen Abhängigkeit der Lochdichte von der Filmdicke sind qualitative Vergleiche mit Absolutwerten der Lochdichte sehr schwierig. Um sichere Absolutwerte angeben zu können, müssten entsprechend viele Messungen bei gleicher Filmdicke oder Temperatur durchgeführt werden. Da jedoch selbst bei gleichen Präparationparametern (Polymerlösung, Lackschleuder-Parameter) bereits Schwankungen in der Filmdicke auftreten (vgl. Abb. 5.20 a) und b)) und nur sehr wenige Substrate von einem schwimmenden Film beschichtet werden können, ist das Erstellen einer Statistik extrem schwierig.

Um die bisherigen Ergebnisse kurz zusammenzufassen:

Der Entnetzungsprozess auf hydrophoben DTS-Substraten unterscheidet sich deutlich von dem auf hydrophilen SiO₂ im Bereich der Lochdichte (vgl. Abb. 5.19). Auf DTS-Substraten konnten kegelförmige Vorstufenlöcher beobachtet werden. Diese können bei spinodal entnetzenden PS-Filmen gleichen Molekulargewichts auf SiO₂ nicht gefunden werden. Die Anzahl der Entnetzungslöcher wird von Entnetzungstemperatur und Filmdicke beeinflusst. Eine Temperaturabhängigkeit der Lochdichte ist für spinodal entnetzende Filme nicht zu erwarten. Die Diskussion der Ergebnisse zusammen mit einem Modell zur Erklärung des Entnetzungsmechanismus auf hydrophoben Substraten erfolgt im nächsten Kapitel.

5.6. Diskussion der Ergebnisse

5.6.1. Spinodale Entnetzung auf hydrophoben DTS-Substraten

Spinodalwellenlänge

Die in Abschnitt 5.5 präsentierten Daten zeigen die Unterschiede im Aufbrechen von Löchern auf SiO₂- und DTS-Substraten. Erwartet wird auf den DTS-Substraten ein spinodaler Entnetzungsprozess analog zu den SiO₂-Substraten (vgl. Abb. 5.8). Aufgrund der *slip*-Randbedingung sollte sich eine größere Spinodalwellenlänge im Vergleich zu den SiO₂-Substraten ausbilden. Ein theoretisches Modell, das dieses Verhalten vorhersagt, wurde von Rauscher et al. [140] aufgestellt (siehe auch Kapitel 5.3.3). Im Experiment auf DTS-Substraten, die starken *slip* zeigen (siehe Kapitel 5.3.1), wurden jedoch Loch-Loch Abstände gemessen, die weit unterhalb der Spinodalwellenlänge auf *no slip*-Substraten lagen.

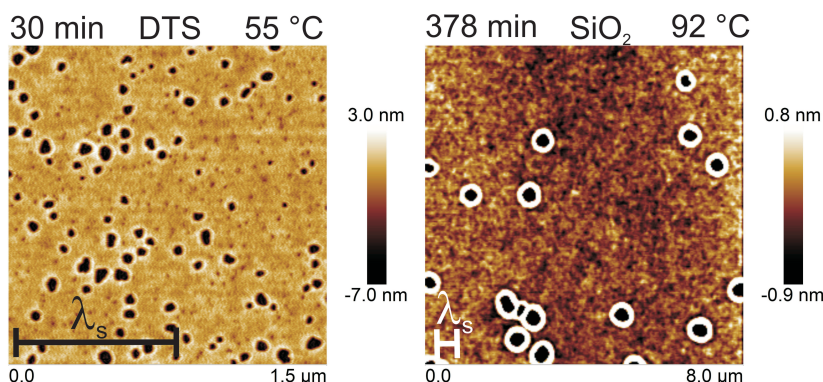


Abbildung 5.21.: AFM-Aufnahmen eines Entnetzungsprozesses auf hydrophilem SiO₂ (Filmdicke 4,3(3) nm PS-Filmdicke) und einem DTS-Substrat (5,3(3) nm PS-Filmdicke). Die für eine spinodale Entnetzung zu erwartenden Spinodalwellenlängen sind als Skalenbalken eingefügt.

In Abb. 5.21 ist die Diskrepanz zwischen der zu erwartenden Spinodalwellenlänge und dem im Experiment gemessenen Loch-Loch-Abstand dargestellt.

Die zu erwartende Spinodalwellenlänge kann mit Hilfe von Gl. 5.14 und den effektiven Grenzflächenpotentialen (vgl. Abb. 5.8 und Gl. 5.12) berechnet werden. Es ergibt sich folgende Gleichung für die Spinodalwellenlänge λ_s auf einem DTS-Substrat:

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{(8\pi^2\sigma)}{\left(\frac{72c}{h^{10}} - \left(\frac{A_1}{1/2\pi h^4} - \frac{A_1-A_2}{1/2\pi(h+d_{DTS})^4} - \frac{A_2-A_3}{1/2\pi(h+d_{DTS}+d_{SiO_2})^4}\right)\right)}} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{Air/PS/DTS} = 19 \text{ zJ} \\ A_2 &= A_{Air/PS/SiO_2} = 22 \text{ zJ} \\ A_3 &= A_{Air/PS/Si} = -130 \text{ zJ} \end{aligned} \quad (5.17)$$

σ ist die Oberflächenspannung (0,0308 N/m) und $A_{Air/PS/M}$ sind die Hamakerkonstanten die in Tabelle 5.1 angegeben sind. Die Spinodalwellenlänge für einen PS-Film auf einem SiO_2 -Substrat kann analog dazu aus den Hamakerkonstanten aus Tabelle 5.1 und Gl. 5.11 (mit $A=A_{SiO_2}$) berechnet werden. In beiden Fällen ist die Dicke der SiO_2 -Schicht d_{SiO_2} 150 nm und die Dicke der DTS-Schicht d_{DTS} 1,5 nm.

Für einen 5,3(3) nm PS-Film auf DTS erwartet man nach Gl. 5.17 eine Spinodalwellenlänge λ_s von 770(120) nm. Dieser Wert wurde unter Vernachlässigung eines *slip*-Effekts auf die Spinodalwellenlänge [140] berechnet. Für den 4,3(3) nm PS-Film auf SiO_2 beträgt λ_s 490(70) nm. Wie in der Abbildung 5.21 links deutlich zu erkennen ist, erreicht der typische Loch-Loch-Abstand auf dem DTS-Substrat nicht annähernd die erwartete Spinodalwellenlänge. Es stellt sich also die Frage, ob die Löcher auf dem hydropoben Substrat überhaupt von einem spinodalen Prozess herrühren oder ob ein anderer Aufbruchmechanismus für Löcher auf diesen Substraten dominiert.

Prüfung des Entnetzungsmechanismus unter Verwendung von Minkowski-Funktionalen

Die Fragen, ob Löcher in einem entnetzenden Film durch spinodale Entnetzung entstanden sind, kann durch ihre Korrelation zueinander beantwortet werden. Wenn sie durch die Ausbildung einer Spinodalwellenlänge entstanden sind, sind sie untereinander korreliert. Umgekehrt formuliert, sind die Löcher nicht korreliert, kann der Aufbruchmechanismus nicht die spinodale Entnetzung sein.

Es gibt verschiedene Methoden, die Korrelation zu bestimmen: Berechnung der Autokorrelationsfunktion, Fast-Fourier Transformation der AFM-Daten oder, wie es in dieser Arbeit geschehen ist, unter Zuhilfenahme der Minkowski-Funktionale [142, 136] (vgl. Abschnitt 5.3.5).

Die Minkowski-Maße geben keine Auskunft über eine bestehende Korrelation zwischen Datenpunkten. Die Funktionale von experimentellen Daten lassen sich allerdings mit den Funktionalen einer zufälligen Poisson-Verteilung vergleichen. Die Minkowski-Funktionale

einer Poisson-Verteilung lassen sich analytisch berechnen [146, 147]. Als Vorabinformation ist nur die Anzahl der Datenpunkte (im vorliegenden Fall: der Löcher) notwendig. Die Gleichungen der Minkowski-Funktionale für eine Poisson-Verteilung lauten:

$$F_N = \frac{1}{\pi r^2} e^{-\pi r^2} \quad (5.18)$$

$$U_N = e^{-\pi r^2} \quad (5.19)$$

$$\chi_N = (1 - \pi r^2) e^{-\pi r^2} \quad (5.20)$$

Hierbei sind F die Fläche, U der Umfang, χ die Euler-Charakteristik und r der Radius der Scheiben.

Abb. 5.22 a)-c) zeigen die Minkowski-Funktionale eines spinodal entnetzenden PS-Films der Dicke 6.0(3) nm und einer Poisson-Verteilung mit der gleichen Lochanzahl.

Es ist deutlich in der Abbildung 5.22 a)-c) zu erkennen, dass die Funktionale des spinodal entnetzenden PS-Films nicht der Charakteristik der Poisson-Verteilung folgt. Dies bedeutet, dass die Löcher, die im PS-Film entstanden sind, korreliert sind. Welcher Ordnung diese Korrelation ist, kann mit diesem einfachen Vergleich nicht bestimmt werden.

Wenn man nun die Minkowski-Funktionale eines PS-Films auf einem DTS-Substrat mit denen einer Poisson-Verteilung vergleicht (siehe Abb. 5.22d-f)), stellt man eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gewonnenen Daten und der theoretischen Vorhersage unter Annahme einer zufälligen Verteilung fest.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass die beobachteten Abweichungen zwischen Funktionalen, die aus AFM-Daten von Filmen auf DTS gewonnen wurden und Funktionalen von der Poisson-Verteilung, auf den endlichen Radius der Löcher im AFM-Bild zurückgeführt werden können. Im Experiment existiert bedingt durch die laterale Ausdehnung der Löcher ein Mindestradius um den Mittelpunkt eines Loches, indem kein anderes Loch auftauchen kann. Ein solcher Mindestabstand existiert für eine Poisson-Verteilung nicht. Diesem Umstand wird Rechnung getragen, indem die Funktionale der Poisson-Verteilung um den aus den Experimenten bestimmten minimalen Radius entlang der Abszisse verschoben werden.

Die Analyse mit Minkowski-Funktionalen weist daraufhin, dass die Löcher auf den hydrophoben DTS-Substraten nicht korreliert sind. Diese Tatsache zusammen mit dem viel zu kleinen Loch-Loch-Abstand und dem Auftauchen von Vorstufenlöchern auf DTS-Substraten, die auf SiO₂-Substraten nicht beobachtet werden können, legen, den Schluss nahe, dass es sich bei dem Aufbrechmechanismus der Löcher nicht um spinodale Entnetzung handelt.

Es stellt sich somit die Frage, warum keine spinodale Entnetzung auf den DTS-Substraten beobachtet wird. Die betrachteten Filme sind instabil und ihre Dicken liegen in einem Bereich, in dem spinodales Entnetzen zu erwarten wäre.

5.6. Diskussion der Ergebnisse

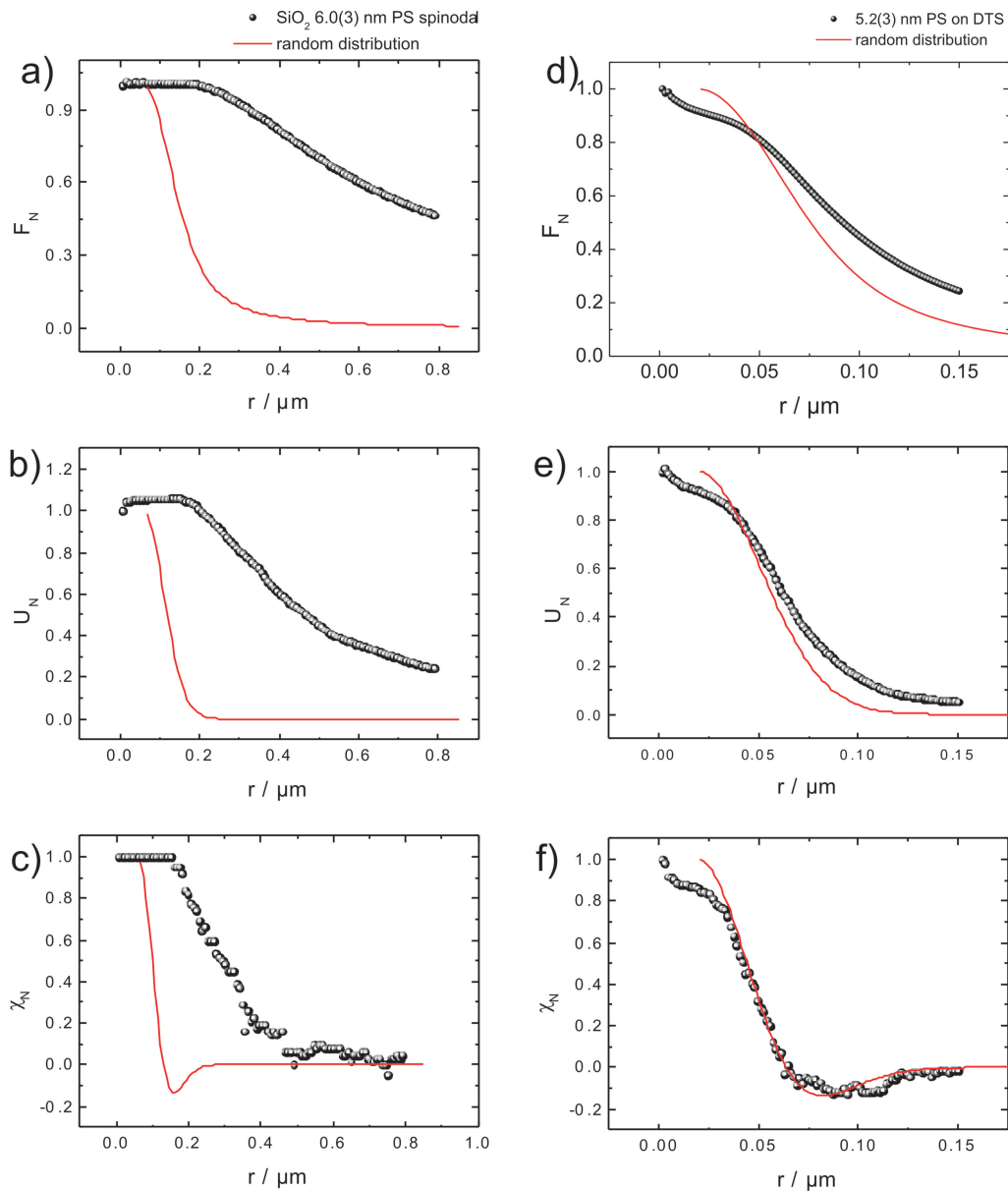


Abbildung 5.22.: Minkowski-Funktionale eines PS-Films (6.0(3) nm Filmdicke, 95 °C) auf einem SiO_2 -Substrat (a)-c)) und eines PS-Films (5,2(3) nm Filmdicke, 55 °C) auf einem DTS-Substrat (d)-f)). In Schwarz sind die experimentellen Daten und in Rot die Funktionale einer Poisson-Verteilung dargestellt.

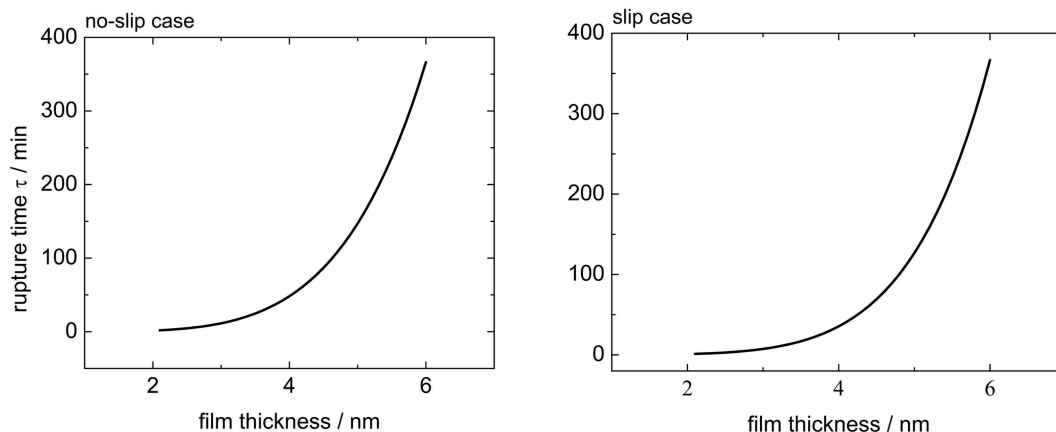


Abbildung 5.23.: Theoretische Aufbrechzeiten für spinodale Entnetzung eines PS-Films in Abhängigkeit von dessen Dicke auf einem SiO_2 -Substrat (links, vgl. Gl. 5.21) und einem DTS-Substrat (rechts, vgl. Gl. 5.22).

Aufbrechzeiten

Da es sich bei der spinodalen Entnetzung um einen dynamischen Prozess handelt, existiert eine kritische Zeitskala. Sie beschreibt die Zeit, die die Amplitude der Spinodalwelle braucht, um die Filmdicke zu erreichen oder, anders formuliert, die Zeit, bis es zur Bildung der ersten Löcher kommt. Diese Zeit wird auch als Aufbrechzeit τ bezeichnet. Sie kann mittels der Navier-Stokes-Gleichung berechnet werden [138, 148].

Parameter, die τ beeinflussen, sind die Oberflächenspannung γ der Flüssig/Luft-Grenzfläche, die Filmdicke h und die Viskosität η des Films, sowie die vdW-Wechselwirkungen über die Hamakerkonstante A , die für die Verstärkung der Instabilität verantwortlich sind. Für τ ergibt sich nach [138]:

$$\tau_{\text{noslip}} = \frac{24\eta\pi^2\gamma}{A^2}h^5 \quad (5.21)$$

Das effektive Grenzflächenpotential des hydrophilen SiO_2 -Systems ist bekannt. Die Filmdicke kann mit Hilfe von Ellipsometrie oder AFM experimentell gemessen und die Viskosität aus dem Amplitudenwachstum eines spinodal entnetzenden Films oder theoretisch aus der William-Landel-Ferry-Gleichung bestimmt werden [123]. In Abb. 5.23 (links) ist die theoretische Aufbrechzeit τ für einen PS-Film der Viskosität $1,4 \cdot 10^5$ Pas (was einer Entnetzungstemperatur von 96°C eines 6 nm dicken 4.2 kg/mol PS-Films, wie er in den Experimenten beobachtet wurde, entspricht) auf einer SiO_2 -Oberfläche als Funktion der PS-Filmdicke gezeigt (vgl. Gl. 5.21).

Die Aufbrechzeiten liegen im Bereich von wenigen Minuten bis zu einer Stunde, Zeiträume, die im experimentell beobachtbaren Zeitfenster liegen und auch im Experiment beobachtet wurden.

Basierend auf dem *strong slip*-Modell [149] und den Überlegungen von Rauscher *et al.* [140] bezüglich der spinodalen Entnetzung auf *slip*-Substraten, ist es möglich, die zu erwartende Aufbrechzeit für spinodale Entnetzung zu berechnen. Es ergibt sich folgende Gleichung für die Aufbrechzeit τ gegen die Filmdicke h (Eine Herleitung findet sich im Anhang dieser Arbeit (siehe Abschnitt A.1)):

$$\tau_{slip}(h) = \frac{8\pi h^3 \eta \left(Ab + \pi \gamma h^3 + \sqrt{\pi \gamma^2 h^7 \sqrt{\frac{2Ab + \pi \gamma h^3}{h^{11} \gamma^3}}} \right)}{A^2 b} \quad (5.22)$$

Hierbei bezeichnet η wieder die Viskosität des PS-Films, γ die Oberflächenspannung der Flüssig/Luft-Grenzfläche, b ist die Sliplänge und A die Hamakerkonstante.

Verwendet man nun die Parameter aus den Entnetzungsexperimenten auf den hydrophoben DTS-Substraten (eine Viskosität von $\eta = 3,7 \cdot 10^6$ Pas (bei einer Entnetzungstemperatur von 55°C eines 6 nm dicken PS-Films, vgl. Abschnitt 5.7.3) und einer Sliplänge von 50 nm) ergeben sich die in Abb. 5.23 (rechts) gezeigten Aufbrechzeiten.

Die Aufbrechzeit eines 5 nm dicken Films liegt nach dieser Abschätzung im Bereich von 130 min. Im Experiment (vgl. Ab. 5.15) treten bereits nach 15 min die ersten Löcher auf. Der Prozess, der auf den hydrophoben DTS-Substraten beobachtet wird, scheint schneller als die spinodale Entnetzung abzulaufen.

Bei der oben gezeigten Berechnung handelt es sich allerdings nur Abschätzung. Vor allem die Abschätzung der Glasübergangstemperatur nimmt starken Einfluss auf die Viskosität und damit auf die resultierende Aufbrechzeit.

Theoretische Arbeiten, ähnlich den Simulationen von Becker *et al.* [62] auf hydrophilen Substraten, könnten genauere Ergebnisse für die Glasübergangstemperatur und die zu erwartenden Aufbrechzeiten geben.

5.6.2. Thermische Nukleation

Aufbrechmechanismen

Nachdem die spinodale Entnetzung als Aufbrechmechanismus der Löcher ausgeschlossen werden konnte, muss nun die Frage beantwortet werden, welcher Aufbrechmechanismus beobachtet wird. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

Ein Kandidat wäre die heterogene Nukleation. Dies bedeutet, dass von außen zugeführte Keime, wie z.B. Staubpartikel, zur Bildung von Löchern führen. Eine zweite Möglichkeit wäre ein thermisch aktivierter Prozess. Hierbei würde die thermische Energie des geheizten Filmes dazuführen, dass sich an einer Stelle ein Loch ausbildet. Dabei müsste eine Energiebarriere, die durch die Dicke des Films und die beteiligten Oberflächenenergien von Film und Substrat gebildet wird, überwunden werden. Dieser Prozess wäre sehr ähnlich zu dem auf freistehende PS-Filmen beobachteten Nukleationsmechanismus [128] (vgl. Abschnitt 5.3.4).

Die verschiedenen Mechanismen können nun in Bezug zu den in Abschnitt 5.5.2 präsentierten Daten gesetzt werden.

In Abb. 5.20 ist die Abhängigkeit der beobachteten Lochdichte von der Filmdicke dargestellt. Dickere Filme führen dabei zu einer geringeren maximalen Lochdichte. Ein Einfluss der Filmdicke auf die Lochdichte ist für eine heterogene Nukleation nicht zu erwarten, da bei den hier betrachteten sehr kleinen Filmdicken von wenigen Nanometern und der geringen Oberflächenenergie der DTS-Oberfläche jeder Nukleationskeim zu einem Loch führen würde. Zudem wären z.B. Staubpartikel bei der großen Höhenauflösung und der geringen Filmdicke in den AFM-Daten erkennbar. Jedoch wurden solche Partikel bei keinem Experiment beobachtet.

Ein thermisch getriebener Nukleationsmechanismus wäre durch die Filmdicke beeinflusst. Je dicker der Film, desto höher die zu überwindende Energiebarriere und desto geringer die Lochdichte. Ein Verhalten, dass sich mit den experimentellen Resultaten deckt.

Neben der Filmdicke wurde auch die Entnetzungstemperatur variiert, bei der die PS-Filme entnetzten. Wieder lassen sich die Erwartungen für die unterschiedlichen Aufbrechmechanismen formulieren. Im Falle der heterogenen Nukleation würde bei einer Veränderung der Entnetzungstemperatur keine Veränderung der Lochdichte zu erwarten sein. Die Dynamik der Entnetzung würde sich aufgrund der niedrigeren Viskosität erhöhen nicht aber die Zahl der aufbrechenden Löcher. Die Zahl der von außen zugeführten Nukleationskeime ist konstant und normalerweise nicht abhängig von der Temperatur bei der der Film entnetzt.

Für einen thermisch aktivierten Aufbrechmechanismus ist ein Einfluss der Entnetzungstemperatur auf die Lochdichte zu erwarten. Hierbei führen höhere Temperaturen zu höheren Lochdichten. Dieses Verhalten wurde bei den Experimenten beobachtet.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass aufgrund der experimentellen Ergebnisse ein thermisch getriebener Nukleationsprozess als der beobachtete Aufbrechmechanismus der Löcher auf DTS-Oberflächen wahrscheinlich ist. Sowohl die Veränderung der Filmdicke als auch der Temperatur beeinflussen die beobachtete Lochdichte. Ein Verhalten wie es ein thermisch aktivierter Prozess zeigen würde. Es stellt sich die Frage, ob dieser Mechanismus durch ein Modell beschrieben werden kann und es muss geklärt werden, ob die

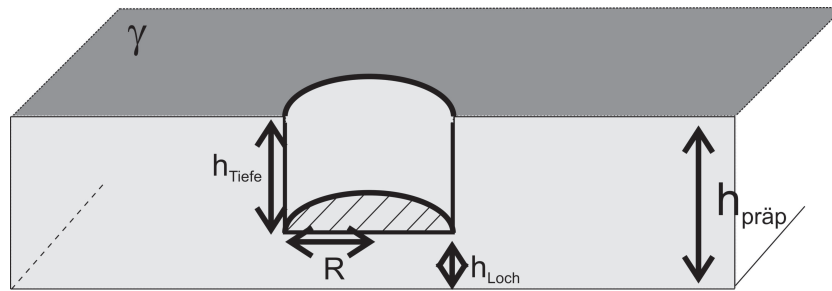


Abbildung 5.24.: Schematische Darstellung des thermischen Nukleationsmodells.

thermische Energie des Films im Bereich von ungefähr $330 k_B$ ausreicht, um ein Loch zu erzeugen.

Einfaches Modell der thermischen Nukleation

Das folgende Modell zur thermischen Nukleation basiert auf dem Kapillarmodell von Croll und Dalnoki-Veress [128] (vgl. Abschnitt. 5.3.4). Croll und Dalnoki-Veress beobachteten thermische Nukleation in freistehenden Polymerfilmen, die über ihre Glasübergangstemperatur geheizt wurden. Ihr Modell basiert auf der Idee, dass nur Löcher entstehen können, deren Energiebilanz negativ ist. Das bedeutet, dass es mehr Energie erfordert das Loch zu verkleinern als zu vergrößern. Es existiert ein minimale Lochradius den ein Loch aufweisen muss, um diese Bedingung erfüllen zu können.

Der Energiebetrag für die Bildung eines Lochs zerfällt in zwei Teile. Einmal muss Energie aufgewendet werden, um die Außenwände des Loches zu bilden, da dadurch die Flüssig/Luft-Grenzfläche vergrößert werden muss (vgl. Abb 5.24). Zweitens kann Energie abgebaut werden, je mehr Fest/flüssig-Grenzfläche durch das Loch freigesetzt wird.

Für den Fall eines Polymerfilms auf einem Substrat kann die Wechselwirkung zwischen Polymerfilm und Substrat durch das effektive Grenzflächenpotential 5.3.2 beschrieben werden, während im Fall freistehender Film die Oberflächenspannung des Polymer verwendet wird.

Für die Berechnung der “Energiebilanz” eines Loches in einem Film auf einem Substrat ergibt sich dann die folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{surface} + \Delta E_{eff} \\ &= 2R\pi\gamma(h_{Tiefe}) - R^2\pi(\phi(h_{Loch}) - \phi(h_{praep})) \end{aligned} \tag{5.23}$$

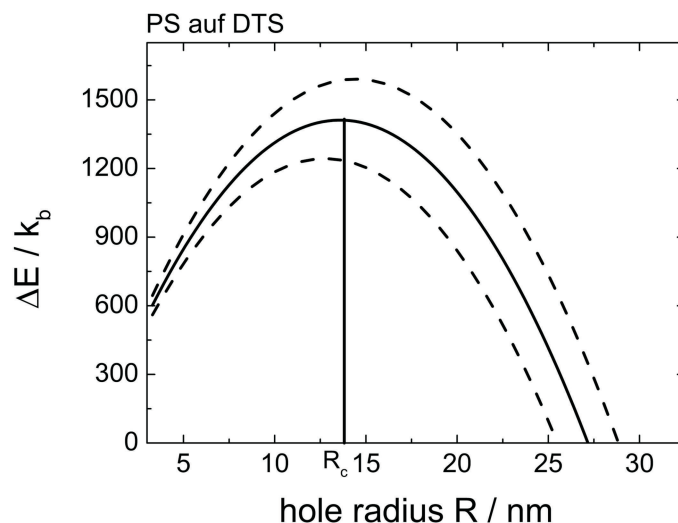


Abbildung 5.25.: Energiebilanz in Abhängigkeit vom Radius R von Löchern in einem 5 nm dicken PS-Film auf einem DTS-Substrat (auf 150 nm SiO_2). Die gestrichelten Linien zeigen die Energiebilanzen für PS-Filme mit 4,7 nm und 5,3 nm (typischer Fehler bei der Messung der Filmdicke mittels AFM). R_c ist der kritische Lochradius.

Hierbei sind γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit (0,0308 N/m für PS), R der Radius des Loches und $\phi(h)$ das effektive Grenzflächenpotential des System (vgl. Abschnitt 5.3.2). Die Bedeutung der unterschiedlich Höhenangaben finden sich in Abb. 5.24. h_{Tiefe} gibt die Tiefe des Lochs an. h_{Loch} ist die Dicke des Restfilms zwischen Lochboden und Substrat (in diesem Fall das Minimum von $\phi(h)$) und h_{praep} ist die präparierte Filmdicke.

Abb. 5.23 zeigt den Verlauf der Energiebilanz in Abhängigkeit vom Radius eines Loches auf einem DTS-Substrat. Dabei sind die initiale Filmdicke h_{praep} (5 nm in Abb. 5.23), h_{Loch} (1,4 Å für PS auf DTS aus Abb. 5.8 vorgegeben. Das Loch soll die Gleichgewichtsfilmdicke, also den Endzustand, erreicht haben. Damit ergibt sich $h_{Tiefe} = h_{praep} - h_{Loch}$. Die Werte des effektiven Grenzflächenpotentials stammen aus Abb. 5.8.

Die Abbildung zeigt, dass ΔE mit steigendem Lochradius bis zu einem Scheitelpunkt ansteigt. Das bedeutet für Lochradien in diesem Bereich, dass mehr Energie erfordert, den Lochradius zu vergrößern, als ihn zu verkleinern. Folglich sind dieser Löcher instabil und schließen sich wieder. Für Lochradien jenseits des Scheitelpunkts R_c verhält es sich umgekehrt. Der Anteil des Substrats an der Energiebilanz ist so groß, dass es mehr Energie erfordert, dass Loch zu verkleinern, als es zu vergrößern. Diese Löcher wachsen weiter, anstatt sich zu schließen. R_c kann als minimaler Lochradius verstanden werden.

Die gestrichelten Linien zeigen die Energiebilanzen für PS-Filme mit 4,7 nm und 5,3 nm (typischer Fehler bei der Messung der Filmdicke mittels AFM). Wie oben beschrieben, muss für ein stabiles Loch der Radius jenseits des Scheitelpunktes liegen. Es ergibt für die hier verwendeten Parameter sich ein minimaler Lochradius von 14(1) nm.

Dieser theoretische Lochradius kann nun mit den in den Entnetzungsexperimenten beobachteten Radien verglichen werden. Eine Analyse der Lochradien verschiedener Experimente im Filmdickenbereich von 5 nm ergab einen minimalen Radius von 22(4) nm. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Mindestradius aus dem Nukleationsmodell überein. Hierbei zu beachten, dass die Lochradien mittels AFM vermessen wurden. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Spitze (Radius 5 nm) kann eine leichte Überschätzung der Radien nicht ausgeschlossen werden.

Die nächste Frage bezüglich der thermischen Nukleation ist die nach der absoluten Energiebarriere für die Ausbildung eines Loches. Also wie groß ist die Energiebarriere, um ein Loch mit dem Mindestradius zu bilden. Gl. 5.23 gibt nur Aufschluss, über den minimalen Lochradius und nimmt eine zylindrische Lochform an. Dies ist für den Endzustand des Lochbildungsprozesses richtig, stimmt aber nicht überein mit der kegelförmigen Vorstufenlochform, wie sie in den Experimenten beobachtet wurde (vgl. Abb. 5.16). Gl. 5.23 kann an diese Kegelform angepasst werden, um die Energiebarriere zu berechnen, die ein solches Vorstufenloch überwinden muss, um die Gleichgewichtsfilmdicke zu erreichen (vgl. Abb. 5.24 a)) und ein zylinderförmiges Loch auszubilden.

Notwendig für die thermische Nukleation ist also nur die Energie, die für das Erreichen des Substrats notwendig ist. Diese Energie setzt sich aus drei Teilen zusammen: Erstens wird die Flüssig/Luft-Grenzfläche durch die Mantelfläche des Kegels vergrößert (ΔE_{Kegel}). Zweitens wird die Flüssig/Luft-Grenzfläche um den Boden des Kegels verringert (ΔE_{Boden}). Drittens muss der Einfluss des effektiven Grenzflächenpotentials (ΔE_{eff}) ermittelt werden. Dazu muss das Flächenintegral entlang des Kegelmantels in Bezug zum effektiven Grenzflächenpotential (vgl. Abb. 5.8) berechnet werden. Da der Beitrag des effektiven Grenzflächenpotentials auf jeden Fall negativ ist (vgl. Abb. 5.8), also die Energiebarriere verringert, kann eine vereinfachte obere Abschätzung für Energiekosten angegeben werden, wenn dieser Teil entfällt. Das Modell zeigt also nur den Einfluss der Vergrößerung der Oberfläche auf die Energiebarriere.

Für ein Loch in einem PS-Film auf einem DTS-Substrat ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{Kegel} - \Delta E_{Boden} \\ &= \pi\gamma R \sqrt{R^2 + (h_{Tiefe})^2} - \pi\gamma R^2 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Hierbei sind R der Lochradius an der Oberfläche und γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Analog zu Gl. 5.23 sind h_{praep} die initiale Filmdicke, h_{Loch} die Dicke des

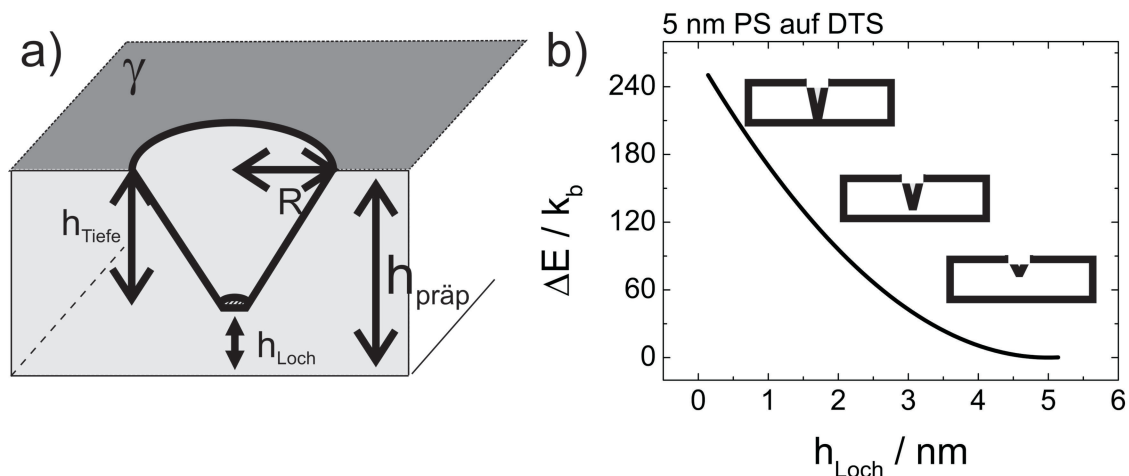


Abbildung 5.26.: a) Schematische Darstellung des thermischen Nukleationsmodells eines kegelförmigen Loches. b) Energiebilanz in Abhängigkeit von der Restfilmdicke h_{Loch} für ein kegelförmiges Loch mit 22 nm Radius in einem 5 nm dicken PS-Film auf einem DTS-Substrat.

Restfilms zwischen Lochboden und Substrat und h_{Tiefe} ergibt sich aus der Differenz der beiden.

Für ein Loch in einem 5 nm dicken PS-Film, das den Minimalradius von 22 nm aufweist, auf einem DTS-Substrat ergibt sich die Energiebilanz ΔE in Abhängigkeit von der Restfilmdicke h_{Loch} , wie sie in Abb. 5.26 b) dargestellt ist.

Die Energiebarriere ΔE zur thermischen Nukleation bewegt sich für ein Loch mit 22 nm Radius im Bereich $\approx 250 k_B$. Auch mit der Kegelgeometrie stellt Gl. 5.24 nur eine einfache obere Abschätzung dar. Jedoch zeigt Abb. 5.26, dass sich die Energiebarriere im Bereich der thermischen Energie des PS-Films von $\approx 300 k_B$ befindet. Die Ausbildung eines Lochs durch die thermische Energie des Systems scheint also möglich.

Eine genauere Analyse der beteiligten Energien wäre mittels einer Simulation, ähnlich zu Becker *et. al.* [62], möglich. Dennoch zeigen die theoretischen Überlegungen, dass der Vorgang der thermischen Nukleation auf hydrophoben DTS-Substraten möglich ist und die Experimente gut mit den Vorhersagen übereinstimmen.

Die Aussagen dieses Abschnitts lassen sich kurz zusammenfassen:

1. Der beobachtete Entnetzungsprozess auf hydrophoben DTS-Substraten erzeugt zufallsverteilte Löcher. Dies konnte mit einer Minkowski-Analyse gezeigt werden. Es handelt sich bei dem Prozess also nicht um spinodale Entnetzung.
2. Basierend auf den theoretischen Arbeiten von Rauscher *et. al.* [140] gelang eine Abschätzung (unter Verwendung experimenteller Ergebnisse) der Aufbrechzeit für

spinodales Entnetzen auf *slip*-Substraten. Diese Aufbrechzeit ist jedoch länger als die Zeitspanne in der im Experiment erste Löcher aufbrachen. Es besteht die Hypothese, dass die thermische Nukleation schneller abläuft, als die spinodale Entnetzung.

3. Bei dem beobachteten Nukleationsprozess handelt es sich sehr wahrscheinlich um thermische Nukleation. Theoretische Überlegungen konnten zeigen, dass die thermische Energie des PS-Films ausreicht, um Löcher im Film zu erzeugen. Dies konnte durch experimentelle Beobachtungen bestätigt werden. Die Anzahl der Löcher im Experiment ist beeinflusst von Filmdicke und Temperatur. Ebenso wurde ein minimaler Lochradius beobachtet, der mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmt.

5.7. Weiterführende Experimente

In diesem Abschnitt werden Experimente präsentiert, die die Ergebnisse dieses Kapitels ergänzen und Möglichkeiten für weitere Experimente und Fragestellungen aufzeigen.

Bisher wurden ausschließlich Experimente auf DTS-Substraten gezeigt. Es stellt sich also die Frage, ob die bisher gezeigten Effekte auf geordnete Silanschichten begrenzt sind oder ob auch andere hydrophobe Beschichtungen, die den Anforderungen der Experimente bezüglich Rauigkeit und chemischer Homogenität genügen, die gleichen Effekte bzgl. des Aufbrechmechanismus der Löcher zeigen.

Ebenso wurden bisher alle Experimente mit Polystyrol mit dem Molekulargewicht von 4,2 kg/mol durchgeführt. Wie verhalten sich die beobachteten Effekte, wenn Polystyrol mit einem anderen Molekulargewicht verwendet wird?

Bei den Vergleichen von Entnetzungsexperimenten auf SiO₂ und DTS-Substraten wurde neben dem unterschiedlichen Entnetzungsmechanismus zusätzlich ein unterschiedliches Verhalten der Glasübergangstemperatur beobachtet (vgl. Abb. 5.17). Dieser Effekt wird im folgenden Kapitel qualitativ untersucht.

Ebenso zeigten sich Unterschiede zwischen DTS- und SiO₂-Substraten in der Lochmorphologie in einem späteren Zeitpunkt des Entnetzungsprozesses.

5.7.1. Experimente auf AF 1600

Neben Silan-SAMs erfüllen auch AF 1600-Substrate den Anforderungskatalog für die in dieser Arbeit präsentierten Entnetzungsexperimente (vgl. Abschnitt 3.1). Die Substrate sind hydrophob, weisen eine niedrige Oberflächenenergie und Oberflächenrauigkeit auf (vgl. Abschnitt 3.4). Zudem sind die effektiven Grenzflächenpotentiale des Systems AF 1600/PS/Luft denen der DTS-Substrate sehr ähnlich (vgl. Abb. 5.8). Besonders die Lage des Minimums und die damit zumindest theoretische Gleichgewichtsfilmstärke liegt im Bereich von 1 Å, ein Wert, der ebenfalls mit den DTS-Substraten vergleichbar ist.

Der wichtigste Unterschied zwischen den Silan-SAMs und den AF 1600-Substraten ist die interne Ordnung. Während AF 1600 amorph ist, bilden die SAMs hoch geordnete Schichten, in denen die Silanmoleküle in *all trans*-Konfiguration stehen (vgl. Abschnitt 3.2.3). Damit verknüpft sind vermutlich auch die niedrigeren Sliplängen für PS, die auf AF 1600 im Vergleich zu den Silanen beobachtet werden [121, 130].

Für die beobachteten PS-Filmstärken von ungefähr 5 nm kann jedoch auch bei AF 1600 nicht von *no slip* gesprochen werden. Für eine komplexe Flüssigkeit werden Sliplängen auch auf *no slip*-Substraten vom 20-fachen des Gyrationradius erwartet [150]. Für PS

mit einem Molekulargewicht von 4,2 kg/mol ($R_g=1,8$ nm (vgl. Abschnitt 5.2.3)) ergeben sich Sliplängen im Bereich von 40 nm, was mehr als der achtfachen Filmdicke entspricht.

Abb. 5.27 zeigt einen entnetzenden PS-Film von 5,3(3) nm Dicke auf einem AF 1600-Substrat. Die Dichte und Größe der Löcher weist auf den gleichen Aufbruchmechanismus der Löcher hin, wie er auf DTS-Substraten beobachtet wurde.

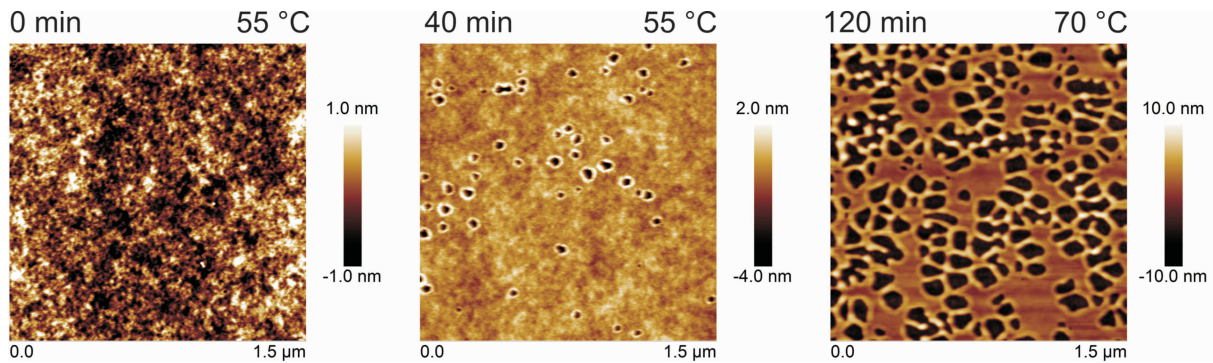


Abbildung 5.27.: AFM-Aufnahmen eines entnetzenden PS-Film von 5,2(3) nm Dicke auf einem AF 1600-Substrat.

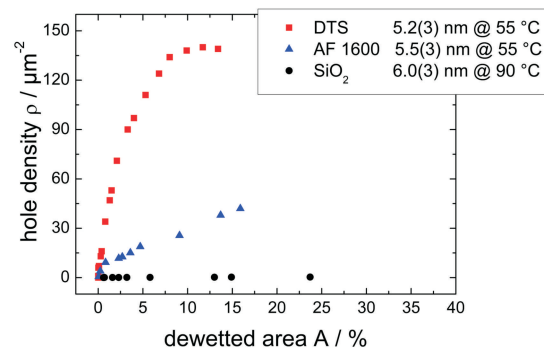


Abbildung 5.28.: Vergleich der Lochdichten von PS-Filmen (4,2 kg/mol) auf DTS-, AF 1600 und SiO₂-Substraten.

Ein Auswertung nach Lochdichte ρ und entnetzter Fläche A , dargestellt in Abb. 5.28, verdeutlicht den qualitativen Vergleich der AFM-Aufnahmen. Auf dem AF 1600-Substrat zeigen sich Lochdichten, die um ein Vielfaches höher sind als bei einem spinodal entnetzenden Film vergleichbarer Dicke auf SiO₂-Substraten. Der Aufbruchmechanismus der thermischen Nukleation ist also nicht an das strukturierte Silan gebunden, sondern tritt auch bei anderen hydrophoben Substraten auf. Die Experimente auf DTS- und AF 1600-Substraten lassen sich hinsichtlich ihrer absoluten Lochdichten nicht direkt vergleichen, da beide Filme zwar laut AFM-Messungen nominell die gleiche Dicke aufwiesen, jedoch nicht von einem Film stammen.

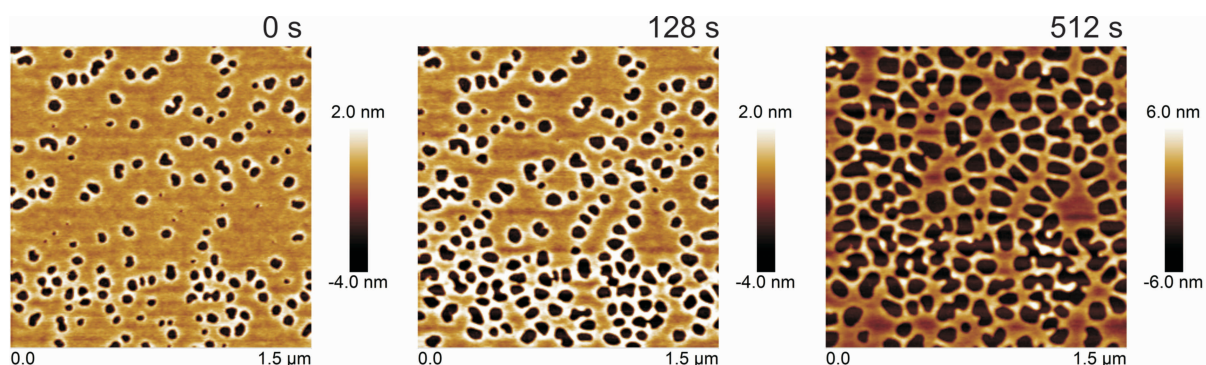


Abbildung 5.29.: AFM-Aufnahmen eines Entnetzungsprozesses eines 3,6(3) nm dicken 2,24 kg/mol Polystyrolfilms auf einem OTS-Substrat bei Raumtemperatur.

5.7.2. Experimente mit kleinerem Molekulargewicht

Alle bisher gezeigten Entnetzungsexperimente wurden mit Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 4,2 kg/mol durchgeführt. Es stellt sich die Frage, ob der beobachtete Aufbrechmechanismus der Löcher vom Molekulargewicht des Polymers abhängt. Aufgrund der sehr kleinen Filmdicken von 5 nm ist der Bereich der verwendbaren Molekulargewichte deutlich eingeschränkt. Je größer das Molekulargewicht, desto größer ist der Gyrationradius des Polymers. So hat z.B. Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 13,7 kg/mol einen Radius von 3,2 nm. Ein 5 nm dicker Film dieses Polymers liegt unter dem zweifachen Gyrationradius. Aus diesem Grund wurde statt 4,2 kg/mol 2,24 kg/mol als Molekulargewicht gewählt. Der Gyrationradius des 2,24 kg/mol PS ist um 30 % kleiner als bei 4,2 kg/mol Molekulargewicht (vgl. Gl. 5.8).

Abb. 5.29 zeigt ein Entnetzungsexperiment eines 3,6(3) nm dicken 2,24 kg/mol Polystyrols auf einem mit OTS beschichteten SiO₂-Substrat. Das Experiment wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Lochdichten, die auf den Aufnahmen zu erkennen sind, zeigen, dass es sich um den gleichen Aufbrechmechanismus der Löcher handelt, wie er bei 4,2 kg/mol zu beobachten ist. Eine quantitative Analyse wie bei den 4,2 kg/mol ist leider nicht möglich. Die Glasübergangstemperatur des PS-Films im Experiment lag unterhalb der Raumtemperatur. Der Entnetzungsprozess startete also bereits unmittelbar nach dem *float*-Prozess. Die Zeitangaben in der Abbildung beziehen sich auf die erste AFM-Aufnahme.

5.7.3. Messung der Glasübergangstemperatur

Beim Vergleich der Entnetzungsprozesse auf DTS- und SiO₂-Substraten fällt eine starke Diskrepanz der Entnetzungsdynamiken zwischen den beiden Substraten auf (vgl.

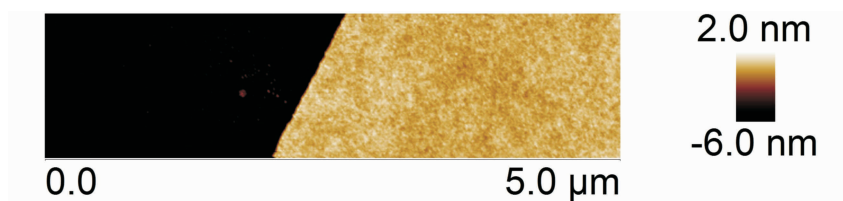


Abbildung 5.30.: AFM-Aufnahme einer Bruchkante in einem Polystyrolfilm der Dicke 6,0 nm auf einem DTS-Substrat bei 25 °C (unterhalb von T_G .)

Abb. 5.17). Das bedeutet, da in beiden Fällen PS-Filme mit einem Molekulargewicht von 4,2 kg/mol handelt, die Viskosität des Polymers bei der Entnetzung auf unterschiedlichen Substraten unterschiedlich sein muss. Diese unterschiedliche Viskosität kann auf eine unterschiedliche Glasübergangstemperatur zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, kann sich die Glasübergangstemperatur eines Polymerfilms verändern, je nachdem ob er freistehend ist oder sich auf einem Substrat befindet. Dies ist zu unterscheiden, von dem Phänomen, dass sich die Glasübergangstemperatur mit abnehmender Filmdicke verringert. Da sich in obigem Beispiel der dünnere Film (4,3(3) nm) auf der SiO_2 -Oberfläche befindet, wäre eine niedrige T_G eher auf SiO_2 zu erwarten als auf dem DTS-Substrat mit dem dickeren Film (5,3(3) nm). Das Gegenteil ist jedoch der Fall!

Eine oft verwendete Methode um die Glasübergangstemperatur eines dünnen Polymerfilms zu bestimmen ist Ellipsometrie [124, 131]. Für die in dieser Arbeit präsentierten PS-Filme auf hydrophoben Substraten ist dieses Verfahren jedoch nicht geeignet. Durch die Präparation über den *float*-Prozess entsteht kein deckender Film sondern Filmstücke, zwischen denen sich große Bereiche “freien” Substrats befinden. Bei einer ellipsometrischen Messung wird jedoch das Messsignal über einen größeren Oberflächenbereich gemittelt, was in obigem Fall zu einer Überlagerung aus PS-Film und Substrat führen würde. Eine Messung der Glasübergangstemperatur des PS-Films ist dann nicht mehr möglich.

Um zumindest eine obere Abschätzung der Glasübergangstemperatur zu erhalten, wurde eine andere Methode verwendet: Ein Polymerfilm kann nur entnetzen, wenn seine Temperatur oberhalb seiner Glasübergangstemperatur liegt. Die Beobachtung eines Entnetzungsprozess stellt also eine Möglichkeit dar, den Glasübergang abzuschätzen. Diese Methode ist natürlich mit einem großen Fehler behaftet, da die Viskosität des Polymers, die direkt die Dynamik der Entnetzung beeinflusst, exponentiell mit der Temperatur verläuft (vgl. Gl. 5.10). Daraus folgt, dass ein Entnetzungsprozess entsprechend langsam abläuft, wenn sich das Polymer bei einer Temperatur nahe T_G befindet und die Viskosität entsprechend hoch ist.

Die folgenden Experimente zur Abschätzung der Glasübergangstemperatur wurden an Bruchkanten der Polymerfilme (ähnlich der Filmdickenmessung (vgl. Abschnitt 5.4.1)), die durch den *float*-Prozess entstehen, durchgeführt. Dabei wurde die Topologie der Kan-

ten mittels AFM aufgezeichnet, während die Temperatur des Polymerfilms alle 30 min erhöht wurde. Setzt der Entnetzungsprozess ein, liegt die Temperatur also über T_G , wird sich an der Bruchkante ein Randwulst bilden, da der Film auf dem Substrat entnetzt. Abb. 5.30 zeigt die AFM-Aufnahme einer solchen Bruchkante eines PS-Films der Dicke 6,0(3) nm auf einem DTS-Substrat bei 25 °C.

Ein Vergleich der Glasübergangstemperaturen der Polymerfilme auf unterschiedlichen Substraten (siehe Abb. 5.31) zeigt, dass T_G auf SiO_2 deutlich höher liegt, als auf den hydrophoben Substraten AF 1600 und DTS. Hierzu wurde ein einziger PS-Film auf unterschiedliche Substrate aufgebracht, um eine identische Filmdicke zu gewährleisten (vgl. Abschnitt 5.4.1). Für den betrachteten 6,0(3) nm dicken Film kann eine Glasübergangstemperatur von 46(2) °C auf AF 1600, von 41(2) °C auf DTS und von 70(4) °C auf SiO_2 abgeschätzt werden. Der Wert für SiO_2 deckt sich mit einer Abschätzung von 72 °C aus Literaturwerten [145, 125], die auf der Annahme der Verringerung von T_G mit kleiner werdender Filmdicke beruhen.

Es stellt sich die Frage, wieso eine stärkere Erniedrigung von T_G auf den hydrophoben Substraten gemessen wird, die zusätzlich *slip* zeigen, gemessen wird, als auf hydrophilem SiO_2 , das ein *no slip*-Substrat ist. Diese Frage kann anhand der vorliegenden Datenlage nicht beantwortet werden. Es soll an dieser Stelle nur eine Hypothese aufgestellt werden:

Für freistehende Polymerfilme wurde eine stärkere Erniedrigung von T_G als für PS-Filme auf SiO_2 -Substraten gemessen [131]. Es besteht also die Möglichkeit, dass die hydrophoben Substrate ebenfalls eine Art freie Oberfläche darstellen, sich das Polymer an der Grenzfläche also ähnlich wie an einer Polymer/Luft-Grenzfläche verhält. Ob dies durch *Slip* oder den fehlenden Gleichgewichtsfilm verursacht wird und ob diese Eigenschaften überhaupt für derart dünne Filme voneinander getrennt werden können, lässt sich mit der momentanen Datenlage nicht zufriedenstellend beantworten. Weitere und vor allem genauere Messungen der Glasübergangstemperatur auf hydrophoben Substraten sind notwendig, um die aufgestellten Hypothese zu stützen oder zu widerlegen.

5.7.4. Einfluss der Randwulstgeometrie

Bei genauer Betrachtung späterer Stadien der Entnetzung eines PS-Films auf einer SiO_2 Oberfläche kann die Bildung von sogenannten Satellitenlöcher beobachtet werden (vgl. Abb. 5.32) [62, 151]. Diese Löcher entstehen nicht durch spinodale Entnetzung, sondern durch einen sekundären Prozess: Je größer der Randwulst um ein bestehendes Loch wird, desto ausgeprägter ist auf *no slip*-Substraten ein oszillatorischer Übergang des Randwulstes in den Restfilm [43]. Dieser Schwingungsbauch (“Unterschwinger”) direkt beim Übergang des Randwulsts in den Restfilm führt zur Ausbildung eines neuen Loches, das direkt an das Ursprungsloch grenzt. Mit fortschreitendem Wachstum des ursprünglichen Loches bildet sich ein Ring von Sekundärlöchern, die wiederum einen Randwulst ausbilden und wiederum Satellitenlöcher hervorrufen (vgl. Abb. 5.32).

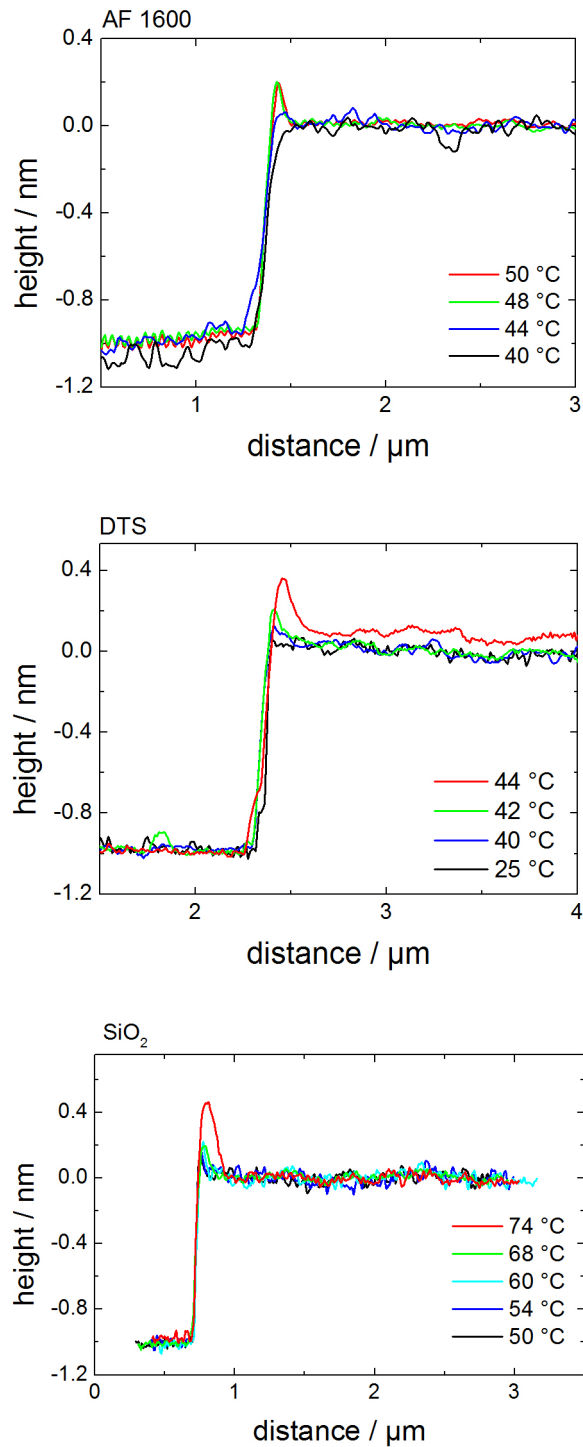


Abbildung 5.31.: Randwulstanalyse an Bruchkanten von 6.0(3) nm dicken PS-Filmen auf AF 1600-, DTS- und SiO₂-Substraten bei steigenden Entnetztemperaturen.

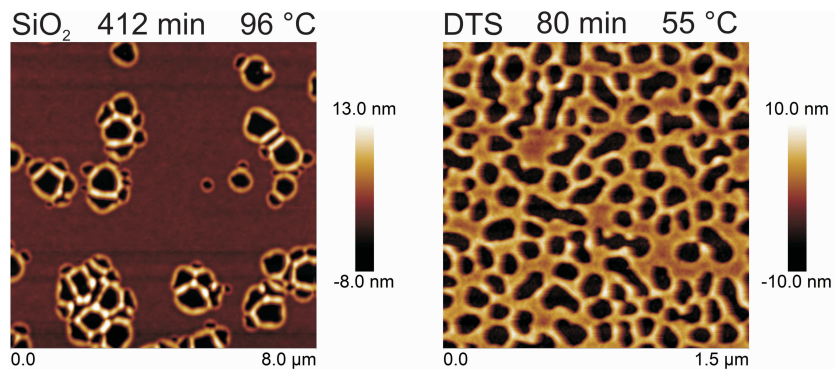


Abbildung 5.32.: AFM-Aufnahme eines 4,3(3) nm dicken PS-Films (4,2 kg/mol) auf SiO₂ und eines 5,3(3) nm dicken PS-Films auf einem DTS-Substrat.

Auf den hydrophoben Substraten konnte die Bildung von Satellitenlöcher nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 5.32). Dies kann durch die hohe Lochdichte bedingt sein. Die Löcher können nicht groß genug werden, um einen Randwulst ausreichender Größe auszubilden und folglich kommt es auch nicht zur Bildung eines Satellitenlochs.

Eine andere Erklärung wäre die Form des Randwulstes. DTS-Substrate zeigen starken *slip*. Dies führt zu einer Veränderung der Geometrie des Übergangs von Randwulst zu Restfilm [43] von einem oszillatorischen Profil für schwachen *slip* zu einem monotonen für starken *slip*. Bei einem monotonem Verlauf existiert kein Schwingungsbauch, der als Nukleationstelle für eine Loch dienen könnte.

5.8. Zusammenfassung und Ausblick

5.8.1. Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zur Entnetzung von ultradünnen Polymerfilmen basieren auf Arbeiten von Seemann, Becker und anderen [10, 62]. In diesen Arbeiten wurde die spinodale Entnetzung von Polystyrolfilmen auf hydrophilen SiO_2 -Substraten untersucht.

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Einfluss der Oberflächenenergie und der Fest/flüssig-Grenzflächenbedingung (*slip*-Randbedingung) auf den Aufbrechmechanismus der Entnetzungslöcher untersucht. Dazu wurden SiO_2 -Substrate, wie sie in den vorangegangenen Arbeiten verwendet wurden, mittels einer Alkylsilan-Monolage hydrophobisiert. Neben der verringerten Oberflächenenergie weisen diese Art von Substraten einen starken *Slip* auf [43]. Durch die Erniedrigung der Oberflächenenergie wurde das effektive Grenzflächenpotential des Systems Substrat/Polymerfilm/Luft dahingehend verändert, dass sich im Gegensatz zu den unbehandelten SiO_2 -Substraten vermutlich kein Gleichgewichtsfilm von Polystyrol mehr auf der Oberfläche ausbildet.

Ein direkter Vergleich der Entnetzungsexperimente auf SiO_2 und den Silan-Substraten zeigte starke Unterschiede. Während die Polymerfilme auf SiO_2 -Substraten, wie vorhergesehen, spinodal entnetzten, zeigten die Experimente auf den SAM-Substraten einen anderen Mechanismus für das Aufbrechen von Entnetzungslöchern. Dieser äußerte sich in einer wesentlich höheren Lochdichte als für spinodales Entnetzung zu erwarten ist.

Eine Überprüfung der Korrelation der Löcher mittels einer integralgeometrischen Methode, den Minkowski-Funktionalen, ergab, dass die Löcher auf den untersuchten hydrophoben Oberflächen zufällig verteilt sind. Damit konnte spinodales Verhalten ausgeschlossen werden.

Eine Hypothese für das Ausbleiben der spinodalen Entnetzung trotz gegebener experimenteller Voraussetzungen konnte unter Verwendung der theoretischen Arbeit von Rauscher *et. al.* [140] gefunden werden: In dieser Arbeit wird der Einfluss der Fest/flüssig-Grenzfläche, bei starkem *slip*, auf die spinodale Entnetzung beschrieben. Auf diesen Ergebnissen aufbauend konnte die Aufbrechzeit, die Zeit, die ein spinodal entnetzender Film benötigt, um erste Löcher zu formen, für starken *slip* abgeschätzt werden. Die Löcher, die in den Experimenten beobachtet wurden, tauchen jedoch vor dieser Zeit auf. Der beobachtete Prozess scheint also schneller als die spinodale Entnetzung abzulaufen.

Anstelle spinodaler Entnetzung zeigten die hydrophoben SAM-Substrate einen anderen Nukleationsmechanismus, der als thermische Nukleation bezeichnet wird. Dabei führt die thermische Energie, die dem Film beim Heizen zugeführt wird, zur Bildung von Löchern. Es handelt sich dabei um einen zufälligen Prozess, was die fehlende Korrelation der

Löcher untereinander erklärt. Ebenso zeigte sich ein Einfluss der Entnetzungstemperatur und der Filmdicke auf die Anzahl der auftretenden Löcher. Je höher die Temperatur und je geringer die Filmdicke, desto höhere Lochdichten konnten beobachtet werden.

Basierend auf einem Nukleationmodell für freistehende Polymerfilme von Croll *et. al.* [128], dem ein Boltzmann-Prozess zu Grunde liegt, konnte die Energiebarriere für die Nukleation von Löchern auf SAM-Oberflächen berechnet werden. Für thermische Nukleation sagt das Modell einen minimalen Lochradius voraus, den ein Loch aufweisen muss, um energetisch stabil zu sein. Das Auftreten dieses kleinsten Lochradius konnte in den Experimenten beobachtet werden.

Eine Analyse der Topologie der entnetzenden Polymerfilme zeigte die Existenz von sogenannten Vorstufenlöchern. Diese kegelförmigen Einbuchtungen, die nur bei Entnetzung auf hydrophoben Substraten zu finden waren, gehen den Löchern voraus. Sie entstehen während des gesamten Entnetzungsprozesses, sind dabei lateral stationär und weisen einen festen Radius an der Flüssig/Luft-Grenzfläche auf. Mit der Zeit vertiefen sie sich, während ihr Radius konstant bleibt, solange bis die Spitze des Kegels das Substrat erreicht. Dann verändern sie ihre Form zu der eines Zylinders und bilden ein Loch. Durch Berücksichtigung der Kegelform in der Berechnung der Energiebarriere für die Bildung eines Loches zeigte sich, dass die Barriere für die Ausbildung eines Loches im Bereich von wenigen hundert k_B , also im Bereich der zugeführten thermischen Energie, liegt.

Sobald das Vorstufenloch das Substrat erreicht hat, greift die Kapillarkraft an der neu entstandenen Dreiphasenkontaktlinie an und bringt das Loch auf Zylinderform. Der Prozess kann also durch die vorhandene thermische Energie ausgelöst werden.

Die Ergebnisse und theoretischen Überlegungen lassen die thermische Nukleation als den wahrscheinlichsten Aufbrechmechanismus von Entnetzungs Löchern auf hydrophoben Substraten erscheinen.

5.8.2. Ausblick

Die Ergebnisse eröffnen unterschiedliche Möglichkeiten für weitere Arbeiten. Eine Simulation des Entnetzungsprozess ähnlich zu den Arbeiten von Becker *et al.* [62] erscheint mit den bestehenden Methoden möglich. Zudem würde sie einen genaueren Einblick in die Entwicklung der Vorstufenlöcher und ihren Einfluss auf der Kapillarwellenspektrum erlauben, als es die Experimente aufgrund der Beschränkung durch die zeitliche und topographische Auflösung des AFMs ermöglicht. Ebenso wäre eine genauere Analyse des Einflusses von *slip* auf den beobachteten Prozess gegeben.

Es bietet sich die Möglichkeit das Kapillarwellenspektrum in Abhängigkeit von der Randbedingung der Grenzflächen (starker und schwacher *slip*) zu untersuchen.

Die starke Erniedrigung der Glasübergangstemperatur auf hydrophoben Substraten konnte im Zuge dieser Arbeit nur qualitativ gezeigt werden. Unter Verwendung von länger-kettigem Polystyrol und dickeren Filmen (10 nm und mehr) sollten Experimente, wie sie Bäumchen et al. [131] mit SiO_2 -Substraten und freistehenden Filmen durchgeführt haben, auch mit den hier verwendeten silanisierten Oberflächen möglich sein. Dieser direkte Vergleich zwischen hydrophoben Substraten und freistehenden Filmen würde einen tieferen Einblick in die Natur des Glasübergangs und die Rolle der Fest/flüssig-Grenzfläche bei diesem Übergang geben.

Zuletzt bietet sich noch die Möglichkeit den Einfluss des Randwulstes auf die Bildung von Satellitenlöcher zu untersuchen, auch mittels Simulationen, wie sie für SiO_2 -Substrate von Becker et al. [62] durchgeführt wurden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Einflüsse von Grenzflächeneigenschaften auf die Reibung an der Fest/fest- und der Fest/flüssig-Grenzfläche untersucht. Dabei wird die Einzelkontaktreibung, als experimentelles System der Reibung, an einer Fest/fest-Grenzfläche verwendet. Die Reibung an einer Fest/flüssig-Grenzfläche wurde anhand eines entnetzenden Polymerfilms untersucht.

Um die Grenzflächeneigenschaften zu beschreiben, wird das Modell des effektiven Grenzflächenpotentials genutzt. Das effektive Grenzflächenpotential fasst dabei die kurzreichweitigen und langreichweitigen Kräfte zusammen. Unter langreichweitigen Kräften werden dabei in dieser Arbeit van der Waals (vdW)-Wechselwirkungen verstanden.

Die **Ziele** dieser Arbeit sind:

Erstens den Einfluss der langreichweitigen vdW-Wechselwirkungen auf die Einzelkontaktreibung zu untersuchen.

Zweitens wird die Wirkung kurzreichweitiger Wechselwirkungen wie der Oberflächenenergie und des Grenzflächeneffekts *slip* auf das Entnetzungsverhalten dünner Polymerfilme zu untersucht. *slip* bezeichnet dabei das Rutschen des Polymerfilms ähnlich eines Festkörpers über eine Oberfläche.

Um sowohl kurz- als auch langreichweitige Wechselwirkungen unabhängig voneinander variieren zu können, kamen für alle Experimente spezielle Substrate auf Basis von Siliziumwafern zum Einsatz, deren Oberflächeneigenschaften hinreichend charakterisiert wurden.

Der **erste experimentelle Teil** der Arbeit nach der Charakterisierung der verwendeten Oberflächen besteht, wie oben erwähnt, darin den Einfluss von vdW-Wechselwirkungen auf die Reibung eines Einzelkontaktes zu untersuchen. Bei den vdW-Wechselwirkungen handelt es sich um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Sie können physikalische Vorgänge an Grenzflächen beeinflussen wie z.B. die Adhäsion von Bakterien oder die Adsorption von Proteinen.

Im Zuge dieser Arbeit wurde mittels **Rasterkraftmikroskopie** (AFM) die Einzelkontaktreibung der AFM-Sonde für Substrate mit unterschiedlichen vdW-Wechselwirkungen

zwischen Sonde und Oberflächen untersucht. Die vdW-Wechselwirkungen konnten durch eine geeignete Substratwahl variiert werden:

Die untersuchten **Substrate** besitzen einen Schichtaufbau: Als Basis dienen Si-Wafer mit unterschiedlich dicken SiO_2 -Schichten (1 nm und 150 nm), im Folgenden als *N*- (1 nm) und *T*-Typ (150 nm) bezeichnet. Die vdW-Wechselwirkungen zwischen Si und der AFM-Spitze aus Si_3N_4 sind attraktiv und stärker als zwischen SiO_2 und Si_3N_4 , da Si stärker polarisierbar ist als SiO_2 . Daraus ergibt sich die Hypothese, dass die Reibungskräfte, die die Spitze erfährt, auf den *N*-Typ Substraten größer als auf den *T*-Typ Substraten sind. Ein wichtiges Merkmal dieser Substratwahl ist die niedrige und die für beide Typen identische Oberflächenrauigkeit und -chemie der Substrate. Der mögliche Einfluss der vdW-Wechselwirkungen kann also von Einflüssen der Oberflächenrauigkeit, -chemie und Ähnlichem separiert werden.

Um einen Effekt der hohen Oberflächenenergie der SiO_2 -Substrate ausschließen zu können, wurden zusätzlich **hydrophobisierte SiO_2 -Substrate** untersucht. Diese verfügen über den gleichen Schichtaufbau aus SiO_2/Si mit unterschiedlich dicken SiO_2 -Schichten. Sie sind zur Reduzierung der Oberflächenenergie mit einer selbstorganisierten Monolage – bestehend aus Alkylsilanen – beschichtet. Da diese Beschichtung eine Dicke von etwa 2 nm hat, weisen auch diese Substrate unterschiedliche vdW-Wechselwirkungen zwischen *N*- und *T*-Typ Substraten auf. Ein möglicher Unterschied in den Reibungskräften für *N*- und *T*-Typ Substrate kann wiederum auf vdW-Wechselwirkung zurückgeführt werden, da sich die Substrate nicht in Oberflächenrauigkeit und Oberflächenenergie voneinander unterscheiden. Die Oberflächenrauigkeit der hydrophobisierten Substrate ist dabei mit der hydrophiler Substrate vergleichbar.

Die Experimente fanden unter Standardlaborbedingungen statt. Die Einzelkontaktreibungsmessungen wurden mit einem AFM durchgeführt, das im *Kontaktmodus* betrieben wurde. Der Radius der verwendeten Spitzen wurde mit einem standardisierten Verfahren vergrößert, um die Stabilität der Messungen zu verbessern.

Die **Ergebnisse** der Reibungsmessungen zeigen höhere Reibungskräfte auf *N*- als auf *T*-Substraten trotz gleicher Rauigkeit und Oberflächenenergie. Dies gilt sowohl für hydrophile SiO_2 -Oberflächen als auch für hydrophobisierte Substrate. Neben der Reibungskraft ist auch die Adhäsionsenergie auf den Oberflächen mit dünnem SiO_2 größer. Für die Experimente auf einer Substratgruppe (hydrophil und hydrophob) wurde jeweils eine AFM-Spitze verwendet. Dies garantiert eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Die experimentellen Daten sowohl auf hydrophilen als auch auf hydrophoben Substraten können sehr gut mit dem Kontaktmodell von Derjaguin, Müller und Toporov beschrieben werden.

Die **Ergebnisse** der Reibungsmessungen folgen damit den Erwartungen aus den Überlegungen zu den vdW-Wechselwirkungen. Die Reibungskräfte und die Adhäsionsenergie sind auf Oberflächen mit stärkeren van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Spitze

und Substrat größer. Die van der Waals-Wechselwirkungen beeinflussen also die Einzelkontaktreibung.

Dieser erste Teil der Arbeit zeigt den Einfluss den langreichweitige vdW-Wechselwirkungen auf die Reibung an der **Fest/fest-Grenzfläche** haben. Ein quantitativer Vergleich konnte durch eine geschickte Wahl der Substrate erreicht werden, die bei gleichen kurzreichweitigen Wechselwirkungen, angezeigt durch gleiche Oberflächenchemie und Oberflächenenergie, eine Variation der vdW-Wechselwirkungen erlaubte.

Der **zweite Teil der Arbeit** basiert auf einer Veränderung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen ohne die langreichweitigen vdW-Wechselwirkungen zu verändern. Dabei werden sowohl die Oberflächenenergie als auch die Grenzflächenrandbedingung verändert. Dies geschieht durch die Beschichtung der SiO₂-Substrate mit den vorher bereits beschriebenen Silan-Monolagen. Da diese zu keiner relevanten Veränderung der Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu einem nicht beschichteten SiO₂-Substrat führen, kann der Einfluss der kurzreichweitigen Wechselwirkung separiert betrachtet werden:

Der zweite experimentelle Teil der Arbeit zeigt den Einfluss der Oberflächenenergie und der Grenzflächenbedingung der Fest/Flüssig-Grenzfläche auf das Entnetzungsverhalten ultra-dünner Polymerfilme.

Die Experimente basieren auf Studien von Seemann *et. al.* [10, 11] und Becker *et. al.* [62]. In diesen Studien wird die spinodale Entnetzung von Polystyrolfilmen mit Filmdicken unter 10 nm untersucht. Spinodale Entnetzung bedeutet, dass von thermischen Fluktuationen angeregte Kapillarwellen an der Flüssig/Luft-Grenzfläche unter dem Einfluss von vdW-Wechselwirkungen zur Ausbildung von Entnetzungs Löchern führen. Der Film benötigt also keine externen Stimuli wie z.B. Staubpartikel als Nukleationskeime, um Löcher auszubilden. Diese Experimente wurden auf hydrophilen SiO₂-Substraten [10, 11] durchgeführt.

In einer theoretischen Arbeit konnten Rauscher *et. al.* [140] zeigen, dass die spinodale Entnetzung durch die Grenzflächenbedingung an der Fest/flüssig-Grenzfläche beeinflusst werden kann: Die SiO₂-Substrate aus den Studien von Seemann und Becker zeigen eine *no slip*-Grenzflächenbedingung. Werden die SiO₂-Substrate mittels einer selbstorganisierten Monolage aus Alkylsilanen beschichten, ändert sich diese Grenzflächenbedingung zu einer *slip*-Randbedingung. Das bedeutet, dass für *slip* die Fließgeschwindigkeit des Polymers an der Grenzfläche größer Null ist. Für *slip*-Oberflächen rutscht der Polymerfilm über das Substrat. Für den *no slip*-Fall verschwindet die Fließgeschwindigkeit des Polymers an der Grenzfläche. Dies konnten Studien von Fetzer *et. al.* [44, 43] zeigen. Daraus ergab sich die Motivation der Arbeit, die Resultate der spinodalen Entnetzung mit der veränderten Grenzflächenbedingung der silanisierten Substrate zu verbinden.

Eine erste **qualitative Analyse** der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass die Polystyrolfilme, die im gleichen Filmdickenbereich liegen wie die Experimente der vorangegangenen Studien [10, 11], auf den silanisierten Substraten entnetzen. Die beobachtete

Dichte der Entnetzungslöcher stimmt jedoch nicht mit den Erwartungen für spinodale Entnetzung überein. Die Lochdichte ist um drei Größenordnungen höher als bei Filmen vergleichbarer Dicke, die spinodal auf hydrophilen SiO_2 -Substraten entnetzen.

Eine **quantitative Analyse** der experimentellen Daten zeigt, dass die Entnetzungslöcher auf silanisierten Substraten nicht von spinodaler Entnetzung herrühren können. Dazu wurden **Minkowski-Analysen** zur Überprüfung der Korrelation der Entnetzungslöcher untereinander durchgeführt. Bei der Minkowski-Analyse handelt es sich um eine integralgeometrische Methode, mit der die Korrelation einer Lochverteilung untersucht werden kann. Die Löcher eines spinodal entnetzenden Polymerfilms sind miteinander korreliert. Die Löcher in den Filmen auf den silanisierten Substraten sind nicht miteinander korreliert, können also nicht durch einen spinodalen Entnetzungsprozess entstanden sein. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der spinodalen Entnetzung kann unter Verwendung der theoretischen Arbeiten von Rauscher *et. al.* [140] gegeben werden. Diese ermöglichen eine Abschätzung der Zeitspanne, die das System bei spinodaler Entnetzung für die Bildung eines Loches benötigt. Für die in den Experimenten verwendeten Parameter ergaben sich Zeiten, die länger sind, als die in den Experimenten beobachteten Zeiträume bis zum Auftauchen der ersten Löcher. Der auf DTS-Substraten beobachtete Mechanismus könnte also schneller ablaufen als spinodale Entnetzung.

Eine Antwort nach dem vorherrschenden Nukleationsmechanismus kann mit dem Konzept der **thermischen Nukleation** gegeben werden. Ähnlich zu einem von Croll *et. al.* [128] beobachteten Entnetzungsprozess für freistehende Filme, handelt es sich bei der thermischen Nukleation um einen thermisch aktivierten Prozess. Thermische Nukleation bedeutet, dass die thermische Energie durch das Heizen des Films ausreicht, um Löcher zu erzeugen. Eine theoretische Abschätzung der Barriere für diesen Prozess, basierend auf dem Kapillarmodell von Croll *et. al.* [128] zeigt, dass auf den hydrophoben Substraten die Energiebarriere niedrig genug ist, um bei den gewählten Entnetzungstemperaturen Löcher zu ermöglichen.

Im Falle der thermischen Nukleation ergeben sich **charakteristische Merkmale** für den Entnetzungsvorgang, die untersucht wurden: Die Anzahl der Löcher sollte mit steigender **Temperatur** zunehmen, da mehr thermische Energie zur Verfügung steht, um Löcher zu erzeugen. In Experimenten konnte ein solcher Zusammenhang nachgewiesen werden. Dies ist zudem ein weiterer Hinweis, dass es sich bei dem beobachteten Mechanismus nicht um spinodale Entnetzung handelt. Bei spinodaler Entnetzung ist die Anzahl der Löcher unabhängig von der Entnetzungstemperatur und nur bestimmt durch die vdW-Wechselwirkungen und die Filmdicke.

Ein weiteres Merkmal thermischer Nukleation ist die Abhängigkeit der Lochdichte von der **Filmdicke**. Je dicker der Polystyrolfilm ist, desto höher ist die Energiebarriere für die Bildung eines Loches. Also bilden sich mit zunehmender Filmdicke weniger Löcher. Dieser Zusammenhang zwischen Lochdichte und Filmdicke wurde in den Experimenten beobachtet.

Ein quantitative Auswertung hinsichtlich eines Vergleichs von absoluten Lochdichten ist aufgrund der starken Abhängigkeit der Lochdichte von der Filmdicke leider nur sehr schwer möglich.

Eine weitere Charakteristik thermischer Nukleation ist der **Minimalradius** von Entnetzungslöchern. Ein Loch, das durch thermische Nukleation entsteht, muss einen gewissen Mindestradius besitzen, damit die Energiebilanz seiner Erzeugung negativ ist. Der Mindestradius kann mit Hilfe des oben erwähnten Modells berechnet werden. Dieser theoretische Radius wurde in den Experimenten beobachtet.

Die **Ergebnisse** zeigen, dass für die Entnetzung von ultra-dünnen Polystyrolfilmen auf hydrophoben Substraten ein Nukleationsmechanismus, die thermische Nukleation, für Löcher beobachtet wurde, der bisher nur von freistehende Polymerfilmen bekannt ist. Spinodale Entnetzung ist aufgrund der *slip*-Grenzflächenbedingung an der Fest/flüssig-Grenzfläche extrem verlangsamt und konnte in den Experimenten nicht beobachtet werden.

6.2. Ausblick

Reibungsexperimente

Aufbauend auf den hier gezeigten Ergebnissen können weiterführende Experimente durchgeführt werden: Alle Experimente wurden bisher nur unter Standardlaborbedingungen durchgeführt. Eine Veränderung der **Umweltbedingung** wie beispielsweise die Luftfeuchte würde die Wasserschicht speziell auf den hydrophilen SiO_2 -Substraten und damit auch die vdW-Wechselwirkungen verändern.

Eine Studie der Abhängigkeit der Reibungskraft für verschiedene **hydrophobe Beschichtungen** wäre ebenfalls möglich. Die Ordnung (Verkipfungswinkel) der Silan-Monolagen ändert sich mit Länge der Silanmoleküle. Und mit AF 1600 stehen zudem hydrophobe Beschichtung zur Verfügung, die eine **amorphe Struktur** aufweisen.

Eine **Übertragung** der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, die Reibungskräfte mittels dickeren SiO_2 -Schichten zu reduzieren, könnten im Designprozess von MEMS-Bausteinen getestet werden.

Entnetzungsexperimente

Die Ergebnisse zum Entnetzungsverhalten bieten viele Möglichkeiten für weiterführende Experimente: Das bisherige theoretische Modell zur Beschreibung thermischer Nukleation kann weiter verfeinert werden. Speziell **Simulationen** ähnlich zu den Arbeiten von Becker *et. al.* [62] wären von großem Interesse.

Bisher wurden Entnetzungsexperimente auf silanisierten Substraten durchgeführt. Erste Experimente auf amorphen **AF 1600-Substraten** zeigten, dass thermische Nukleation nicht an die Silan-Monolage gebunden ist. Beide Substrate besitzen eine sehr niedrige Oberflächenenergie. Weitere Experimente auf AF 1600 im direkten Vergleich mit Silan-Substraten könnten jedoch den Einfluss des Rutschens auf die thermische Nukleation untersuchen.

Außerdem zeigte sich während der Entnetzungsexperimente ein Unterschied in der **Glasübergangstemperatur** für Polystyrolfilme auf hydrophilen SiO_2 -Oberflächen und hydrophoben Substraten. Weitere Studien könnten Erkenntnisse über die Natur des Glasübergangs bei Polymeren und die Reduzierung der Glasübergangstemperatur für dünne Filme liefern, die immer noch nicht vollständig verstanden ist.

Zudem besteht die Möglichkeit mit den Methoden der Minkowski-Analyse Zugang zum **Kapillarwellenspektrum** zu erlangen, das sich beim Heizen an der Flüssig/Luft-Grenzfläche ausbildet. Trotz des stark verlangsamten Wachstums der Spinodalwellenlänge existieren Kapillarwellen an der Fest/flüssig-Grenzfläche. Es bietet sich die Möglichkeit, die Einflüsse von Entnetzungstemperatur, Filmdicke und Grenzflächenbedingung auf das Kapillarwellenspektrum zu untersuchen.

A. Herleitungen

A.1. Herleitung der Aufbrechzeit für spinodale Entnetzung auf *slip*-Substraten (Gl. 5.22)

Die Basis der folgenden Überlegungen bilden die theoretischen Arbeiten von Rauscher *et. al.* [140] und Vrij [138]. Ausgehend von der Navier-Stokes-Gleichung 5.1 berechnen Rauscher *et. al.* und Vrij das Modenspektrum der Kapillarwellen eines dünnen Films auf einem Substrat. Im Falle von Vrij handelt es sich um ein *no slip*-Substrat während Rauscher *et. al.* eine *strong slip*-Randbedingung voraussetzen. Eine *strong slip*-Randbedingung bedeutet, dass die Sliplänge b viel größer als die eigentliche Filmdicke h ist. Für das Modenspektrum $\omega(q)$ der Kapillarwellen in letzterem Fall ergibt sich nach Rauscher *et. al.* [140]:

$$\omega(q) = \frac{bh^2q^2\left(-\frac{\delta^2\phi(h)}{\delta h} - \gamma q^2\right)}{\eta(1 + 4bhq^2)} \quad (\text{A.1})$$

Hierbei sind q die Wellenzahl, b die Sliplänge, $\phi(h)$ das effektive Grenzflächenpotential, γ die Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit (für PS wird 0,0308 N/m verwendet) und η die Viskosität des Films.

Analog zu Vrij kann die Aufbrechzeit als das Minimum von $\frac{1}{\omega(q)} = T$ berechnet werden. Für die Ableitung von T gilt:

$$\frac{\delta T}{\delta q} = \frac{2\eta\left(-\frac{\delta^2\phi(h)}{\delta h} + 2\gamma q^2 + 4bq^4\gamma\right)}{bh^2q^3\left(\frac{\delta^2\phi(h)}{\delta h} - 2\gamma q^2\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

Das Minimum zugleich die Aufbrechzeit τ ergibt sich dann zu:

$$\tau_{slip}(h) = \frac{8\pi h^3\eta\left(Ab + \pi\gamma h^3 + \sqrt{\pi}\gamma^2 h^7 \sqrt{\frac{2Ab + \pi\gamma h^3}{h^{11}\gamma^3}}\right)}{A^2b} \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist A die Hamakerkonstante des Systems.

B. Verwendete Chemikalien

- Wasserstoffperoxid (30 %, non-stabilized), CAS Nr.: 7722-84-1, Merck
- Schwefelsäure (96 %, Selectipur[®]), CAS Nr.:7664-93-9, BASF
- Bicyclohexan (99 %), CAS Nr.:92-51-3, Acros Organics
- Tetrachlorkohlenstoff, CAS Nr.:6-23-5, local supplier
- Chloroform (> 99.8 %, LiChrosolv[®]), CAS Nr.:67-66-3, Sigma-Aldrich
- Octadecyl-trichlorosilan (> 90 %), CAS Nr.:112-04-9, Sigma-Aldrich
- Hexadecyl-trichlorosilan (95 %), CAS Nr.:5894-60-0, ABCR
- Dodecyl-trichlorosilan (puriss. > 99 %),CAS Nr.:4484-72-4, Fluka
- Aceton (>99,9 %, AnalaR Normapur), CAS Nr.: 67-34-1,VWR Prolabo
- Ethanol (absolut puriss. p. a., $\geq 99\%$), CAS Nr.:64-17-5, Sigam-Aldrich
- Toluol ($\geq 99\%$, LiChrosolv), CAS Nr.:108-88-3, Merck
- AF1600 (Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)]-1,3-dioxide-co-tetrafluoroethylene, 469610-1G), CAS Nr.: 37626-13-4, Sigma-Aldrich
- FC-75[®] (97 %), CAS Nr.: 335-36-4, Acros Organics
- PS 4,2 kg/mol (Polydispersität <1,05), CAS-Nr.:9003-53-6, PSS polymer standard service
- PS 2,24 kg/mol, CAS-Nr.:9003-53-6, PSS polymer standard service

Literaturverzeichnis

- [1] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 1992.
- [2] V. A. Parsegian. *Van der Waals Forces*. Number 0-521-54778-4. Cambridge University Press, 2006.
- [3] H. Hähl, F. Evers, S. Grandthyll, M. Paulus, C. Sternemann, P. Loskill, M. Lessel, A. K. Hüsecken, T. Brenner, M. Tolan, and K. Jacobs. Subsurface influence on the structure of protein adsorbates revealed by in situ X-ray reflectivity. *Langmuir*, 28:7747–7756, 2012.
- [4] M. Rabe, D. Verdes, and S. Seeger. Understanding Cooperative Protein Adsorption Events at the Microscopic Scale: A Comparison between Experimental Data and Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 114(17):5862–5869, 2010.
- [5] P. Loskill, C. Zeitz, S. Grandthyll, N. Thewes, F. Müller, M. Bischoff, M. Herrmann, and K. Jacobs. Reduced adhesion of oral bacteria on hydroxyapatite by fluoride treatment. *Langmuir*, 29:5528–5533, 2013.
- [6] P. Loskill, H. Hähl, C. T. Kreis, N. Thewes, M. Bischoff, M. Herrmann, and K. Jacobs. The influence of the subsurface composition of a material on the adhesion of Staphylococci. *Langmuir*, 28:7242–7248, 2012.
- [7] L. S. Dorobantu, S. Bhattacharjee, J. M. Foght, and M. R. Gray. Analysis of force interactions between afm tips and hydrophobic bacteria using dlvo theory. *Langmuir*, 25(12):6968–6976, 2009.
- [8] S. Bayouhd, A. Othmane, L. Mora, and H. Ben Ouada. Assessing bacterial adhesion using {DLVO} and {XDLVO} theories and the jet impingement technique. *Colloids Surf. B*, 73(1):1–9, 2009.
- [9] U. Thiele. Open questions and promising new fields in dewetting. *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, 12(3):409–416, 2003.
- [10] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Dewetting Patterns and Molecular Forces. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5534–5537, 2001.

- [11] R. Seemann, S. Herminghaus, and K. Jacobs. Gaining control of pattern formation of dewetting liquid films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:4925–4938, 2001.
- [12] U. Thiele, M. G. Velarde, and K. Neuffer. Dewetting: Film Rupture by Nucleation in the Spinodal Regime. *Phys. Rev. Lett.*, 87:016104, Jun 2001.
- [13] P.G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827–863, 1985.
- [14] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [15] J. Tamayo and R. García. Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 73(20):2926–2928, 1998.
- [16] I. Szlufarska, M. Chandross, and R. W. Carpick. Recent advances in single-asperity nanotribology. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41:123001, 2008.
- [17] B. Bushan. *Springer Handbook of Nanotechnology 2nd edition*. 2007.
- [18] J. Daillant and A. Gibaud. *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications.*, volume 770. Springer Verlag, 2009.
- [19] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films.*, volume 148. 1999.
- [20] L. A. Girifalco and R. J. Good. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(7):904–909, 1957.
- [21] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, and W. A. Zisman. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. *J. Colloid. Sci.*, 1:513–538, 1946.
- [22] W. C. Bigelow, E. Glass, and W. A. Zisman. Oleophobic monolayers. II. Temperature effects and energy of adsorption. *J. Colloid. Sci.*, 2:563–591, 1947.
- [23] J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:92–98, 1980.
- [24] J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez. Silanization of Solid Substrates: A Step Toward Reproducibility. *Langmuir*, 10:4367–4373, 1994.
- [25] A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.*, 96:1533–1554, 1996.

- [26] F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in surface science*, 65(5):151–257, 2000.
- [27] J. N. Ding, P. L. Wong, and J. C. Yang. Friction and fracture properties of polysilicon coated with self-assembled monolayers. *Wear*, 260:209–214, 2006.
- [28] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe, and R. Maboudian. Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines. *J. Microelectromech. Syst.*, 7:252–260, 1998.
- [29] R. Helmy and A. Y. Fadeev. Self-Assembled Monolayers Supported on TiO_2 : Comparison of $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$), $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, and $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PO}(\text{OH})_2$. *Langmuir*, 18:8924–8928, 2002.
- [30] M. Lessel, O. Bäumchen, R. Fetzer, M. Klos, H. Hähl, R. Seemann, and K. Jacobs. Self-assembled silane monolayers: A step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces. <http://arxiv.org/abs/1212.0998>, 2012.
- [31] K. L. Prime and G. M. Whitesides. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. *Science*, 252:1164–1167, 1991.
- [32] K. L. Prime and G. M. Whitesides. Adsorption of proteins onto surfaces containing end-attached oligo(ethylene oxide): a model system using self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:10714–10721, 1993.
- [33] N. Faucheux, R. Schweiss, K. Lützow, C. Werner, and T. Groth. Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. *Biomaterials*, 25:2721–2730, 2004.
- [34] T. Cao, H. Tang, X. Liang, A. Wang, G. W. Auner, S. O. Salley, and K. Y. S. Ng. Nanoscale investigation on adhesion of e. coli to surface modified silicone using atomic force microscopy. *Biotechnol. Bioeng.*, 94:167–176, 2006.
- [35] H. Tang, T. Cao, A. Wang, X. Liang, S. O. Salley, J.P. McAllisterII, and K.Y.S. Ng. Effect of surface modification of siliconeon Staphylococcus epidermis adhesion and colonization. *J. Biomed. Mater Res.*, 80A:885–894, 2007.
- [36] E. E. Flater, W. R. Ashurst, and R. W. Carpick. Nanotribology of Octadecyltrichlorosilane Monolayers and Silicon: Self-Mated versus Unmated Interfaces and Local Pacing Density Effects. *Langmuir*, 23:9242–9252, 2007.
- [37] M. Chandross, C. D. Lorenz, M. J. Stevens, and G. S. Grest. Simulations of Nanotribology with Realistic Probe Tip Models. *Langmuir*, 24:1240–1246, 2008.

- [38] V.V. Tsukruk and V. N. Bliznyuk. Adhesive and Friction Forces between Chemically Modified Silicon and Silicon Nitride Surfaces. *Langmuir*, 14:446–455, 1998.
- [39] B. D. Booth, S. G. Vilt, J. B. Lewis, J. L. Rivera, E. A. Buehler, C. McCabe, and G. K. Jennings. Tribological Durability of Silane Monolayers on Silicon. *Langmuir*, 27:5909–5917, 2011.
- [40] R. Pit, H. Hervet, and L. Léger. Direct experimental evidence of slip in hexadecane: solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 85(5):980–983, 2000.
- [41] C. Cottin-Bizonne, S. Jurin, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, and É. Charlaix. Nanorheology: An investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *Eur. Phys. J. E.*, 9:47–53, 2002.
- [42] Z. Zhang, Z. Wang, R. Xing, and Y. Han. How to form regular polymer microstructures by surface-pattern-directed dewetting. *Surface Science*, 539:129–136, 2003.
- [43] R. Fetzer, M. Rauscher, A. Münch, B. A. Wagner, and K. Jacobs. Slip-controlled thin-film dynamics. *Europhys. Lett.*, 75:638–644, 2006.
- [44] R. Fetzer, K. Jacobs, A. Münch, B. Wagner, and T. P. Witelski. New slip regimes and the shape of dewetting thin liquid films. *Phys. Rev. Lett.*, 95:127801, 2005.
- [45] X. Zhu, H. Wang, Q. Liao, Y. D. Ding, and Y. B. Gu. Experiments and analysis on self-motion behaviors of liquid droplets on gradient surfaces. *Exp. Therm. Fluid. Sci.*, 33:947–954, 2009.
- [46] D. C. Tretheway and C.D. Meinhart. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Phys. Fluids*, 14:L9–L12, 2002.
- [47] D. C. Tretheway and C.D. Meinhart. A generating mechanism for apparent fluid slip in hydrophobic microchannels. *Phys. Fluids*, 16:1509–1515, 2004.
- [48] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 5:1074–1087, 1989.
- [49] R. Banga, J. Yarwood, B. Evans A. M. Morgan, and J. Kells. FTIR and AFM Studies of the Kinetics and Self-Assembly of Alkyltrichlorosilanes and (Perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto Glass and Silicon. *Langmuir*, 11:4393–4399, 1995.
- [50] K. Bierbaum, M. Grunze, A. A. Baski, L. F. Chi, W. Schrepp, and H. Fuchs. Growth of Self-Assembled n-Alkyltrichlorosilane Films on Si(100) Investigated by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 11:2143–2150, 1995.

- [51] R. D. Peters, P. F. Nealey, J. N. Crain, and F. J. Himpsel. A Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Investigation of the Structure of Self-Assembled Films of Octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 18:1250–1256, 2002.
- [52] C. P. Tripp and M. L. Hair. Direct Observation of the Surface Bonds between Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane and Silica Surfaces: A Low-Frequency IR Study at the Solid/Liquid Interface. *Langmuir*, 11:1215–1219, 1995.
- [53] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, and J. D. Axe. X-ray specular reflection studies of silicon coated by organic monolayers (alkylsiloxanes). *Phys. Rev. B*, 41:1111–1128, Jan 1990.
- [54] M. Mezger, S. Schöder, R. H. Reichert, H. Schröder, J. Okasinski, V. Honkimäki, J. Ralston, J. Bilgram, R. Roth, and H. Dosch. Water and ice in contact with octadecyl-trichlorosilane functionalized surfaces: A high resolution x-ray reflectivity study. *J. Chem. Phys.*, 128:244705, 2008.
- [55] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt. Gestaltung der Siliciumoxidoberfläche durch selbstorganisierte Monoschichten. *Angewandte Chemie*, 117(39):6438–6462, 2005.
- [56] A. Hildebrandt, A. K. Dehof, A. Rurainski, A. Bertsch, M. Schumann, N. Tous-saint, A. Moll, D. Stockel, S. Nickel, S. Mueller, H. P. Lenhof, and O. Kohlbacher. Ball - biochemical algorithms library 1.3. *BMC Bioinformatics*, 11:531, 2010.
- [57] J. Daillant and A. Gibaud. *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and App-lications*. Springer, 1999. ISBN: 3540885870.
- [58] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.*, 95(2):359–369, 1954.
- [59] D. R. Lide. DR 1995–1996 CRC Handbook of Chemistry and Physics.
- [60] B. W. Ewers and J. D. Batteas. Molecular Dynamics Simulations of Alkylsilane Monolayers on Silica Nanoasperities: Impact of Surface Curvature on Monolayer Structure and Pathways for Energy Dissipation in Tribological Contacts. *J. Pys. Chem. B*, 116(48):25165–25177, 2012.
- [61] M. Lessel, P. Loskill, F. Hausen, N. N. Gosvami, R. Bennewitz, and K. Jacobs. Impact of van der Waals interactions on single asperity friction. *Phys. Rev. Lett.*, (111), 2013.
- [62] J. Becker, G. Grün, R. Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K.R. Mecke, and R. Blossey. Complex dewetting scenarios captured by thin-film models. *Nature Mater.*, 2:59–63, 2003.

- [63] K. Jacobs, R. Seemann, and K. Mecke. *Dynamics of structure formation in thin liquid films: A special spatial analysis.*, volume Statistical Physics and Spatial Statistics. Springer, 2000. ISBN 3-540-67750-X.
- [64] R. J Adler. The geometry of random fields. *Chichester, New York*, 1981.
- [65] O. Bäumchen. *Fluidics of Thin Polymer Films - Boundary Conditions and Interfacial Phenomena.* PhD thesis, 2010.
- [66] L. Da Vinci and L. Reti. *Codices de la Biblioteca Nacional de Madrid: Tratado de estática y mechanica en italiano. BN signatura 8937. 2 h., 191 f. II. Codex Madrid II. Facsímil. Lleva por título: Tratados varios de fortificación estática y geometría, escritos en italiano. BN, signatura 8936. 2 h., 157 f. III. Estudio introductorio por Ladislao Reti. Traducción de A. Madinaveitia. 156 p. IV. Codex Madrid I. Transcripción de Ladislao Reti. Traducción de Fernando Chueca Goitia, Ladislao Reti, A. Madinaveitia. 532 p. V. Codex Madrid II. Transcripción de Ladislao Reti. Traducción de Fernando Chueca Goitia... 330 p.* Taurus Edic., 1974.
- [67] G. Amontons. Über den Widerstand in Maschinen. *Mémoires de V Académie Royale*, pages 203–222, 1699.
- [68] G. A. Tomlinson. A molecular theory of friction. *Phil. Mag.*, 7:905–939, 1929.
- [69] L. Prandtl. Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper. *Z. Ang. Math. Mech.*, 8:85–106, 1928.
- [70] R. W. Carpick and M. Salmeron. Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chem. Rev.*, 97:1163–1194, 1997.
- [71] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 324:301–313, 1971.
- [72] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov. Effect of contact deformation on the adhesion of particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 53:314–326, 1975.
- [73] H. Hertz. On the contact of elastic solids. *J. Reine Angew. Math.*, 92:156–171, 1881.
- [74] D. S. Grierson, E. E. Flater, and R. W. Carpick. Accounting for the JKR-DMT transition in adhesion und friction measurements with atomic force microscopy. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 19:294–311, 2005.
- [75] D. Maugis. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. *J. Colloid and Interface Sci.*, 150(1):243 – 269, 1992.

- [76] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 211:395–400, 1999.
- [77] J. D. van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoestand*. 1873.
- [78] F. London. The General Theory of Molecular Forces. *T. Faraday Soc.*, 33:8–26, 1937.
- [79] H. C. Hamaker. The London van der Waals attraction between spherical particles. *physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [80] E. M. Lifschitz. The theory of molecular attractive forces between solids. *Sov. Phys. JETP*, 2:73–83, 1956.
- [81] I. E. Dzyaloshinskii and E. M. Lifschitz. The general theory of van der Waals forces. *Adv. Phys.*, 10:165–209, 1961.
- [82] H. B. G. Casimir and D. Polder. The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces. *Phys. Rev.*, 73:360–372, 1948.
- [83] V. A. Parsegian and B. W. Ninham. Application of the Lifshitz theory to the calculation of Van der Waals forces across thin lipid films. *Nature*, 224:1197, 1969.
- [84] D. B. Hough and L. R. White. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 14(1):3–41, 1980.
- [85] D. Tabor and R. H. S. Winterton. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc. Roy. Soc. A.*, 312:435–450, 1969.
- [86] J. N. Israelachvili and D. Tabor. Measurement on van der Waals Dispersion Forces in the Range 1.4 to 130 nm. *Nature*, 236:106, 1972.
- [87] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738):463–477, 1924.
- [88] G. Overney, W. Q. Zhong, and D. Tomanek. THEORY OF ELASTIC TIP SURFACE INTERACTIONS IN ATOMIC FORCE MICROSCOPY. *JVSTB*, 9(2, Part 2):479–482, 1991.
- [89] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, and C. M. Lieber. Functional Group Imaging by Chemical Force Microscopy. *Science*, 265:2071–2074, 1994.

- [90] C. Lee, Q. Li, W. Kalb, L. Xin-Zhou, H. Berger, R. W. Carpick, and J. Hone. Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets. *Science*, 328:76, 2010.
- [91] U. D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, and R. Wiesendanger. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. I. Carbon compounds. *Phys. Rev. B*, 56:6987–6996, Sep 1997.
- [92] D. B Asay and S. H Kim. Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient. *J. Chem. Phys.*, 124:174712, 2006.
- [93] H. Liu, S. Imad-Uddin Ahmed, and M. Scherge. Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: A comparative study. *Thin Solid Films*, 381(1):135–142, 2001.
- [94] F. W. Delrio, M. P. De Boer, J. A. Knapp, E. D. Reedy Jr, P. J. Clews, and M. L. Dunn. The role of van der Waals forces in adhesion of micromachined surfaces. *Nature Mater.*, 4:62–634, 2005.
- [95] B. V. Derjaguin. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. USSR*, 14:633–662, 1941.
- [96] M. Daoud and E. W. Claudine. *Soft Matter Physics*. Number 978-3-540-64852-9. Springer Berlin, 1999.
- [97] D. F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain*. Number 978-0-471-24247-5. John Wiley and Sons, 1999.
- [98] H.D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Number 978-3-540-42547-2. Springer Berlin, 2002.
- [99] A. Quinn, H. Mantz, K. Jacobs, M. Bellion, and L. Santen. Protein adsorption kinetics in different surface potentials. *Europhys. Lett.*, 81(5):56003, 2008.
- [100] M. Bellion, L. Santen, H. Mantz, H. Hähl, A. Quinn, A. Nagel, C. Gilow, C. Weitenberg, Y. Schmitt, and K. Jacobs. Protein adsorption on tailored substrates: Long-range forces and conformational changes. *J. of Phys.: Cond. Mat.*, 20(40):404226, 2008.
- [101] P. Loskill, J. Puthoff, M. Wilkinson, K. Mecke, K. Jacobs, and K. Autumn. Macroscale adhesion of gecko setae reflects nanoscale differences in subsurface composition. *J. R. Soc. Interface*, 2012.

- [102] A. Opitz, S.I.-U. Ahmed, J. A. Schaefer, and M. Scherge. Friction of thin water films: a nanotribological study. *Surface Science*, 504:199–207, 2002.
- [103] T. Masuda, Y. Matsuki, and T. Shimoda. Spectral parameters and Hamaker constants of silicon hydride compounds and organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.*, 340(2):298–305, 2009.
- [104] V. A. Parsegian and G. H Weiss. Spectroscopic parameters for computation of van der Waals forces. *J. Colloid Interface Sci.*, 81(1):285–289, 1981.
- [105] T. J. Senden and C. J Drummond. Surface chemistry and tip-sample interactions in atomic force microscopy. *Colloids. Surf. A*, 94(1):29–51, 1995.
- [106] <http://www.brukerafmprobes.com>.
- [107] J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, and L. R. White. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.*, 66:3789–3796, 1995.
- [108] C. P. Green, H. Lioe, J. P. Cleveland, R. Proksch, P. Mulvaney, and et al. Normal and torsional spring constants of atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 75:1988–1996, 2004.
- [109] W. Maw, F. Stevens, S. C. Langford, and J. T. Dickinson. Single asperity tribochemical wear of silicon nitride studied by atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 92:5103–5109, 2002.
- [110] Aufnahmen wurden von F. Hausen angefertigt.
- [111] B. Bhushan and X. Li. Micromechanical and tribological characterization of doped single-crystal silicon and polysilicon films for micromechanical system devices. *J. Matter Res.*, 12:54–63, 1997.
- [112] M. T. Kim. Influence of substrates on the elastic reaction of films for the micro-indentation tests. *Thin Solid Films.*, 283:12–16, 1996.
- [113] D. Maugis. *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*. Number 3-540-66113-1. Springer, Berlin, 2000.
- [114] M. Rubenstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford Univ. Press: New York, 2003.
- [115] K. Jacobs, S. Herminghaus, and R. Seemann. *Stability and dewetting of thin liquid films*. World Scientific, 2008. ISBN 978-9-812-81881-2.
- [116] O. Bäumchen and K. Jacobs. Slip effects in polymer thin films. *J.Phys.: Condens. Matter*, 22:033102, 2010.

- [117] A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff. Long-scale evolution of thin liquid films. *Rev. Mod. Phys.*, 69:931–980, 1997.
- [118] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95:65–87, 1805.
- [119] Lord Rayleigh. XIX. On the instability of cylindrical fluid surfaces. *Philosophical Magazine Series 5*, 34(207):177–180, 1892.
- [120] W. Ostwald. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und über die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 34:495–503, 1901.
- [121] O. Bäumchen, R. Fetzer, and K. Jacobs. Reduced interfacial entanglements density affects the boundary conditions of polymer flow. *Phys. Rev. Lett.*, 103:247801, 2009.
- [122] M. Klos. Entnetzung von Polymerfilmens auf hydrophobisierten Oberflächen: Einfluss von Oberflächencharakteristika auf die Entnetzungsdynamik. Master’s thesis, Universität des Saarlandes, 2010.
- [123] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanism in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:3701–3707, 1955.
- [124] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *Europhys. Lett.*, 27(1):59, 1994.
- [125] S. Herminghaus, K. Jacobs, and R. Seemann. The glass transition of thin polymer films: Some questions, and a possible answer. *Eur. Phys. J. E Soft Matter*, 5(5):531–538, 2001.
- [126] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 77(10):2002–2005, 1996.
- [127] O. Bäumchen, J. D. McGraw, J. A. Forrest, and K. Dalnoki-Veress. Reduced Glass Transition Temperatures in Thin Polymer Films: Surface Effect or Artifact? *Phys. Rev. Lett.*, 109(5):055701, 2012.
- [128] A. Croll and K. Dalnoki-Veress. Hole nucleation in free-standing polymer membranes: The effects of varying the molecular architecture. *Soft Matter*, 6:5547–5553, 2010.
- [129] L. Bocquet and J.L. Barrat. Flow boundary conditions from nano- to micro-scales. *Soft Matter*, 3:685–693, 2007.

- [130] P. Gutfreund, O. Bäumchen, R. Fetzer, D. van der Grinten, M. Maccarini, K. Jacobs, Zabel. H., and M. Wolff. Solid surface structure affects liquid order at the polystyrene-self-assembled-monolayer interface. *Phys. Rev. E*, 87:012306, 2013.
- [131] O. Bäumchen, R. Fetzer, M. Klos, M. Lessel, L. Marquant, H. Hähl, and K. Jacobs. Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. *J. Phys.:Condens. Matter*, 24:325102, 2012.
- [132] R. Fetzer and K. Jacobs. Slippage of newtonian liquids: Influence on the dynamics of dewetting thin films. *Langmuir*, 23:11617–11622, 2007.
- [133] Karin Jacobs. *Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme*. PhD thesis, 1997.
- [134] R. Fetzer, A. Münch, B. Wagner, M. Rauscher, and K. Jacobs. Quantifying hydrodynamic slip: A comprehensive analysis of dewetting profiles. *Langmuir*, 23:10559–10566, 2007.
- [135] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, and R. A. Weiss. Spinodal Dewetting of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1251–1254, Aug 1998.
- [136] S. Herminghaus, K. Jacobs, G. Schatz, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, and S. Schlagowski. Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films. *Science*, 282:916–919, 1998.
- [137] H. I. Kim, C. M. Mate, K. A. Hannibal, and S. S. Perry. How Disjoining Pressure Drives the Dewetting of a Polymer Film on a Silicon Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3496–3499, Apr 1999.
- [138] A. Vrij. Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin Free Liquid Films. *Discuss. Faraday Soc.*, 42:23–33, 1966.
- [139] R. Fetzer, M. Rauscher, R. Seemann, K. Jacobs, and K. Mecke. Thermal noise influences fluid flow in thin films during spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 99:114503, 2007.
- [140] M. Rauscher, R. Blossey, A. Münch, and B. Wagner. Spinodal Dewetting of Thin Films with Large Interfacial Slip: Implications from the Dispersion Relation. *Langmuir*, 24:12290–12294, 2008.
- [141] H. Hadwiger. *Vorlesungen über Inhalt, Oberfläche und Isoperimetrie.*, volume 93. Springer, 1957.
- [142] K. Jacobs, S. Herminghaus, and K. Mecke. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, 14:965–969, 1998.

- [143] D. Podzimek, A. Saier, R. Seemann, K. Jacobs, and S. Herminghaus. A universal nucleation mechanism for solvent cast polymer film rupture. *arXiv:cond-mat/0105065v1*, 2001.
- [144] <http://probe.olympus-global.com>.
- [145] R. Seemann, K. Jacobs, K. Landfester, and S. Herminghaus. Freezing of polymer thin films and surfaces: The small molecular weight puzzle. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44(20):2968–2979, 2006.
- [146] D. Stoyan, W. S. Kendall, and J. Mecke. *Stochastic geometry and its applications.*, volume 31. 1996.
- [147] K. R. Mecke and D. Stoyan. Morphological characterization of point patterns. *Biometrical Journal*, 47:1–16, 2005.
- [148] F. Brochart Wyart and J. Daillant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Can. J. Phys.*, 68:1084–1088, 1990.
- [149] A. Münch, B. Wagner, and T. P. Witelski. Lubrication models with small to large slip lengths. *J. Eng. Math.*, 53:359–383, 2005.
- [150] J.L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82(23):4671–4674, 1999.
- [151] C. Neto, K. Jacobs, R. Seemann, R. Blossey, J. Becker, and G. Grün. Satellite hole formation during dewetting: experiment and simulation. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 15(19):3355, 2003.

Publikationen

- M. R. Koblischka, J. D. Wei, M. Kirsch, M. Lessel, R. Pfeifer, M. Brust, U. Hartmann, C. Richter, T. Sulzbach, Search for the optimally suited cantilaver type for high-frequency MFM, *J. Phys.: Conf. Ser.* 61, 596-600 (2007),
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/120>
- O. Bäumchen, M. Lessel, K. Jacobs. Sliding fluids: Dewetting experiments reveal the solid/liquid boundary condition. *J. Phys.: Conf. Ser.* 216, 012002 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/216/012002>
- H. Hähl, F. Evers, S. Grandthyll, M. Paulus, C. Sternemann, P. Loskill, M. Lessel, A. K. Hüsecken, T. Brenner, M. Tolan, and K. Jacobs. Subsurface influence on the structure of protein adsorbates revealed by in situ X-ray reflectivity. *Langmuir* 28, 7747-7756 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1021/la300850g>
- A. Uchugonova, M. Lessel, S. Nietzsche, C. Zeitz, K. Jacobs, C. Lemke, K. König. Nanosurgery of cells and chromosomes using near-infrared twelve-femtosecond laser pulses. *Journal of Biomed. Opt.* 17, 101502 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1117/1.JBO.17.10.101502>
- O. Bäumchen, R. Fetzner, M. Klos, M. Lessel, L. Marquant, H. Hähl, K. Jacobs. Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 325102 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/32/325102>
- F. Müller, S. Grandthyll, M. Lessel, S. Hüfner. Comment on 'SEM/EDX and XPS Studies of Niobium after Electropolishing' by T. Hryniewicz, K. Rokosz, H.R. Zschommler Sandim (*Appl. Surf. Sci.* 263(2012) 357-361). *Appl. Surf. Sci.* 265, 686-687 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.082>
- F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs S. Hüfner, S. Gsell, M. Weigl, M. Schreck. Enhanced wear resistance of a rhodium surface by interstitial alloying with boron. *Langmuir* 29, 4543-4550 (2013).
<http://dx.doi.org/10.1021/la400148h>
- M. Lessel, P. Loskill, F. Hausen, N. N. Gosvami, K. Jacobs, R. Bennewitz, Impact of van der Waals interactions on single asperity friction. *Phys. Rev. Lett.* 111,

035502 (2013).

<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.035502>

- F. Müller, S. Grandthyll, M. Lessel, S. Hufner, Comment on „Electrochemical behavior of different structural states of the alloy Ti60Ni40“ by S. Mathur et al. and related works. *Journal of non-Crystalline Solids* (in Press)
- M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, R. Seemann, K. Jacobs. Self-assembled silane monolayers: A step-by-step high speed recipe for high-quality, low energy surfaces. arXiv preprint (2012), arXiv:1212.0998
- E. M. Kavelius, F. M. Wissler, B. Feichtenschlager, M. Lessel, K. Jacobs, G. Kickelbick. Hybrid Janus nanoparticles formed by Surface-Initiated Polymerization. (submitted to *Angew. Chem. Int. Ed.*)
- M. Lessel, B. Bäumchen, M. Rauscher, K. Jacobs. Thermal nucleation in ultra-thin polymer films. (in preparation)
- J. D. McGraw, O. Bäumchen, M. Lessel, M. Klos, S. Haefner, K. Jacobs. Nanofluidics of thin polymer films: Linking the slip boundary condition of liquid layers to macroscopic pattern formation and microscopic interfacial properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* in preparation

Konferenzbeiträge

wissenschaftliche Vorträge

- Flow of thin polymer films on hydrophobized mesoporous substrates, *Feldberg Winterschool*, Feldberg (Deutschland), 2007.
- Flow of thin polymer films on mesoporous silicon substrates, *DPG Frühjahrstagung*, Berlin (Deutschland), 2008.
- Flow of thin polymer films on mesoporous silicon substrates, *PhD-Day*, Saarbrücken (Deutschland), 2008.
- Influence of composite surfaces on slippage, *Feldberg Winterschool*, Feldberg (Deutschland), 2008.
- Flow of thin polymer films on hydrophobized substrates, *PhD-Day*, Saarbrücken (Deutschland), 2009.
- Flow of thin polymer films over mesoporous silicon substrates, *5th Workshop Ellipsometry*, Zweibrücken (Deutschland), 2009.
- Altering the boundary conditions to influence flow dynamics of a liquid, *DPG Frühjahrstagung*, Dresden (Deutschland), 2009.
- Spinodal Dewetting of polymer films on hydrophilic and hydrophobic substrates, *Feldberg Winterschool*, Feldberg (Deutschland), 2009.
- The influence of thermal noise and slippage on the dynamics of spinodally dewetting polymer films, *DPG Frühjahrstagung*, Regensburg (Deutschland), 2010.
- AFM friction studies on composite substrates: New insights on the role of van der Waals forces, *Feldberg Winterschool*, Feldberg (Deutschland), 2010.
- Influence of the solid/liquid interface on the dewetting of ultra thin polymer films, *American Physical Society Spring Meeting*, Boston (USA), 2012.
- Influence of the solid/liquid interface on the dewetting of ultra thin polymer films, *Workshop of the Graduate College 1276*, Saarbrücken (Deutschland), 2012.

- Faster than spinodal dewetting: Ultra thin liquid polystyrene films on silanized Si wafers, *Feldberg Winterschool*, Feldberg (Deutschland), 2012.
- Faster than spinodal dewetting: Ultra thin liquid polystyrene films on silanized Si wafers , *IBM Research GmbH*, Zürich (Schweiz), 2012.

Poster

- Microfluidics: Fluid flow in confinend Geometrics, *JPK workshop scanning probe microscopy in life science*, Berlin (Deutschland), 2007.
- Flow of thin polymer films on mesoporous silicon surfaces, *Liquid Matter*, Lund (Schweden), 2008.
- Flow of thin polymer films on mesoporous silicon surfaces, *Workshop of the Priority Program „Mikro- und Nanofluidik“ 1164*, Bad Honnef (Deutschland), 2008.
- Flow of thin polymer films on hydrophobized substrates. *PolyFilm2008 Conference*, Sheffield (England), 2008.
- The influence of thermal noise and slippage on the dynamics of spinodally dewetting polymer films, *Workshop of the Priority Program „Mikro- und Nanofluidik“ 1164*, Bad Honnef (Deutschland), 2009.
- The influence of thermal noise and slippage on the dynamics of spinodally dewetting polymer films, *International Bunsen Discussion Talk Meeting on Polymer Interfaces: Science & Technology*, Darmstadt (Deutschland), 2009.
- Dewetting of thin films, *Workshop of the Graduate College 1276*, Saarbrücken (Deutschland), 2010.
- The influence of thermal noise and slippage on the dynamics of spinodally dewetting polymer films, *Workshop of the Priority Program „Mikro- und Nanofluidik“ 1164*, Norderney (Deutschland), 2010.
- Dewetting of thin films, *Workshop of the Graduate College 1276*, Saarbrücken (Deutschland), 2010.
- AFM friction studies on composite substrates: new insigths on the role van der Waals forces, *Friction and Adhesion in Nanomechanical Systems*, Saarbrücken (Deutschland), 2010.
- Fluidics of Confinend Liquid Films: Impact of Slippage on Spindal Dewetting, *DPG Frühjahrstagung*, Dresden (Deutschland), 2011.
- Fluidics of Confinend Liquid Films: Impact of Slippage on Spindal Dewetting, *Workshop of the Graduate College 1276*, Saarbrücken (Deutschland), 2011.

- Faster than spinodal dewetting: Ultra thin liquid polystyrene films on silanized Si wafers, *DPG Frühjahrstagung*, Regensburg (Deutschland), 2013.

Preise

- Posterpreis: *Workshop of the Graduate College 1276*, Saarbrücken, 2009.
- 2. Posterpreis: *Workshop of the Priority Program „Mikro- und Nanofluidik“ 1164*, Bad Honnef (Deutschland), 2009.
- Posterpreis: *DPG Frühjahrstagung*, Dresden (Deutschland), 2011.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich denen Dank sagen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben:

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Karin Jacobs für die Möglichkeit danken, diese Arbeit in ihrer Gruppe anfertigen zu können. Sie wusste immer weiter, wenn mal wieder Sand im Getriebe der Doktorarbeit war. Ich hatte die Möglichkeit viele nationale und internationale Konferenzen zu besuchen. Sie hatte immer den richtigen Rat bei der Hand und stellte auch die richtige, die wichtige Frage, wenn ich mal wieder im Regen stand. Ich habe in den vergangenen Jahren viel gelernt und dafür möchte ich mich bedanken.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Bennewitz für die Zusammenarbeit beim “Reibungsprojekt” und die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Markus Rauscher für die Diskussionen beim “Nukleationprojekt” bedanken.

Dank gebührt auch meinen Kollegen bei den langen Reibungsnächten, Dr. Nitya Nand Gosvami und Dr. Florian Hausen. Die AFM-Spitze wollte nie, wie wir wollten. Aber letztendlich haben wir es dann doch geschafft.

Auch die obere Etage im Gebäude E29 darf nicht vergessen werden. Judith für ihre unermüdlichen Appelle doch endlich zusammenzuschreiben. Und Monika, wenn mal wieder die neuen Reinstwasseranalge gewartet werden musste oder unvermittelt eine Reise nach Rostock anstand. Vielen Dank Euch beiden, wir hatten eine Menge Spaß.

Mein Leidensgenosse des Zusammenschreibens, Christian Zeitz, musste viel ertragen. Besonders wenn ich mal wieder als HB-Männchen auf meinem Stuhl herum hüpfte und unflätige Bemerkungen gegen den Allmächtigen ausstieß. In diesem Sinne: IÄ! IÄ! Cthulhu fhtagn!

Ich hatte auch die große Freude, die Diplomarbeiten von Mischa Klos und Sabrina Haefner zu betreuen. Es war immer schön die AFM-Probleme mit den Zauberhänden des Doktoranden lösen zu können. Inzwischen könnt ihr das aber sicher besser als ich.

This one is for you, Josh. It is great to have you here. Looking forward for more dewetting of polymer films and of beer on glassware.

Ebenso möchte ich mich bei den Festkörpern Dr. Frank Müller und Samuel Grandthyll bedanken. Wir hatten viel Spaß, Samuel. Und Frank: Du bist voll in Ordnung!

Ein großer Dank gebührt auch dem Ältestenrat Olli, Hendrik und Peter. Auch sie ertrugen mannigfaltige HB-Einlagen und waren immer da, wenn ich sie brauchte. Danke Freunde!

Das hier war nur ein kleiner Teil des FK-Jacobs. Zusammen habt ihr eine Atmosphäre geschaffen, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, die mich während der ganzen Zeit unterstützte.

Und zu guter Letzt: Danke, Anna. Du bist diejenige, die dem Ganzen überhaupt erst einen Sinn gibt.

Matthias

Erklärung

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

Saarbrücken, den 05.11.2013

Matthias Lessel