BENETZUNG NICHTTRIVIALER STATISCHER UND DYNAMISCHER OBERFLÄCHEN

Dissertation

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

von

STEFAN ROLAND BOMMER

Saarbrücken 2015

Dekan:

Uni.-Prof. Dr. Georg Frey

Mitglieder des

Prüfungsausschusses:

Uni.-Prof. Dr. Ralf Seemann Uni.-Prof. Dr. Christian Wagner Uni.-Prof. Dr. Rainer Birringer Dr. Hendrik Hähl "Now water can flow, or it can crash. Be water my friend!"

— Bruce Lee

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, 30. März 2015

Stefan Roland Bommer

In der vorliegenden Arbeit wurde das Benetzungsverhalten auf nichttrivialen Oberflächen untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Abrollverhalten eines Tropfens für verschiedene Flüssigkeiten und Oberflächen untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass sich die Dynamik des Kontaktwinkels unabhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche mit einer einheitlichen Theorie beschreiben lässt. Ferner wurde gezeigt, dass Tropfen schon vor Überwindung der Rückhaltekraft in Abhängigkeit von der Ausgangskonfiguration partiell entpinnen.

Im zweiten Teil wurde das Benetzungsverhalten in Trapezgräben in Abhängigkeit von Grabengeometrie und Kontaktwinkel experimentell und theoretisch studiert. Dabei wurden unterschiedliche, thermodynamische oder mechanisch stabile sowie mechanisch metastabile Morphologien vorgefunden und die Grenzen ihrer Stabilität bestimmt.

Der letzte Teil beschäftigt sich mit dem Entnetzungsverhalten auf flüssigen Substraten. Dazu wurde ein Protokoll zur Abbildung der entstehenden 3D Entnetzungsmorphologien entwickelt. Es zeigte sich, dass transiente Tropfenmorphologien unabhängig von ihrer Startkonfiguration nach einer charakteristischen Zeit synchronisieren, lange bevor sie ihren Endzustand erreichen. Für Form und Dynamik der Entnetzungsränder konnten das Verhältnis der Viskositäten und der Filmdicken als relevante Parameter identifiziert werden. Neben der heterogenen Nukleation konnte für sehr dünne Filme auch ein spinodales Aufbrechen des Films festgestellt werden. In the present study the wetting behavior on non-trivial surfaces was explored.

In the first part, the roll-off behavior of a drop was investigated for various liquids and surfaces. It was shown, that the dynamics of the contact angle can be described with an unified theory independently of the exact nature of the surface. It was also shown that drops partially depin depending on initial configuration before overcoming the restraining force.

In the second part, the wetting behavior in trapezoidal grooves was studied experimentally and theoretically depending on groove geometry and contact angle. Different thermodynamic or mechanically stable and mechanically metastable morphologies were found and their limits of stability determined.

The last part deals with the dewetting behavior on liquid substrates. A protocol for the analysis of 3d dewetting morphologies in a liquidliquid system was developed. It was found that transient drop morphologies synchronize after a characteristic time and become independent from their initial configuration, long time before they reach their final state. The shape and the dynamics of dewetting rims was found to depend crucially both on the ratio of the viscosities and the ratio of the film thicknesses. Besides heterogeneous nucleation, film rupture by spinodal dewetting could be identified for very thin liquid films.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EIN	EINLEITUNG		
2	THE	THEORETISCHE GRUNDLAGEN		
	2.1	1 Grundlagen der Be- und Entnetzung		5
		2.1.1 Der Young'sche Kontaktwinkel		5
		2.1.2	Der Spreitungskoeffizient	7
		2.1.3	Inhomogene Substrate - Der Pinning Effekt	8
		2.1.4	Raue Oberflächen - Die Wenzel Gleichung	9
		2.1.5	Das effektive Grenzflächenpotential	10
		2.1.6 Stabilität dünner Filme		11
	2.1.7 Grenzflächenphänomene bei Flüssigkeiten - S		Grenzflächenphänomene bei Flüssigkeiten - Schlup	f-
	effekte		effekte	12
	2.2 Eigenschaften von Polymeren		schaften von Polymeren	14
2.2.1 Strukturelle Eigenschaften		Strukturelle Eigenschaften	14	
		2.2.2	Glasübergänge und Viskosität	15
		2.2.3	Viskoelastische Eigenschaften - Die Weissenberg	
			Nummer	16
3	EXP	ERIME	NTELLE METHODEN UND PROBENPRÄPARA-	
	TIO	N		19
	3.1	Subst	rate	19
	3.1.1 Siliziumoberflächen		Siliziumoberflächen	19
			Topographische Substrate	20
3.1.3 Manipulation der Oberflächenche		3.1.3	Manipulation der Oberflächenchemie	21
	3.2 Präparation der Be- und Entnetzungsproben		ration der Be- und Entnetzungsproben	24
3.2.1 Herstellung dünner Polymerfilme - Spine		Herstellung dünner Polymerfilme - Spincoating .	24	
		3.2.2	Herstellung der flüssig-flüssig Schichtsysteme	26
3.2.3 Bene		3.2.3	Benetzung topographischer Substrate	27
	 3.3 Messmethoden		nethoden	28
			Optische Mikroskopie	28
			Kontaktwinkelmessungen	29
		3.3.3	Rasterkraftmikroskopie	32

4	KONTAKTWINKELDYNAMIK AUF SCHIEFEN EBENEN			35		
	4.1	Stand der Forschung				
	4.2	Kontaktwinkelmessungen unter dem Einfluss äußerer				
		Kräfte				
		4.2.1	Versuchsdurchführung	38		
		4.2.2	Analyse der Rückhaltekraft auf verschiedenen			
			Oberflächen	40		
		4.2.3	Evolution des Kontaktwinkels	41		
		4.2.4	Einfluss der initialen Situation auf die Kontakt-			
			winkeldynamik	45		
	4.3	Fazit .		50		
5	BEN	ETZUN	GSPHÄNOMENE AUF TOPOGRAPHISCHEN SUB-			
	STR	ATEN		51		
	5.1	Stand	der Forschung	51		
		5.1.1	Benetzungsstrukturen am unendlichen Spalt	52		
		5.1.2	Benetzungsmorphologien an einer Stufe	54		
		5.1.3	Benetzungsmorphologien in dreieckigen Gräben .	56		
		5.1.4	Benetzungsmorphologien in rechteckigen Gräben	59		
	5.2	Benetz	zungsexperimente auf trapezförmigen Topogra-			
		phien		61		
		5.2.1	Versuchsdurchführung	61		
		5.2.2	Erschließung des Morphologiediagramms	62		
		5.2.3	Experimentelle Erschließung des Morphologie-			
			diagramms	66		
		5.2.4	Fazit	69		
6	ENT	NETZU	NGSPHÄNOMENE IN FLÜSSIG-FLÜSSIG SYS-			
	TEM	IEN		71		
	6.1	Stand	der Forschung	72		
		6.1.1	Entnetzungsszenario	72		
		6.1.2	Der Kontaktwinkel nach Neumann	73		
		6.1.3	Entnetzungsdynamik in Abhängigkeit vom flüs-			
			sigen Substrat	75		
		6.1.4	Entnetzungsprofile im flüssig-flüssig System	76		
	6.2 Entnetzungsexperimente in flüssig-flüssig Systemen .		77			

	6.2.1	Versuchsdurchführung	78		
	6.2.2	Messung der Gleichgewichtskontaktwinkel	79		
	6.2.3 Messung der Polymerviskositäten				
	6.2.4 Der Weg ins Gleichgewicht		86		
	6.2.5	Linienspannung in flüssig-flüssig Systemen	93		
	6.2.6	Erste Experimente zur Entnetzungsdynamik	96		
	6.2.7	Aufbruchmechanismen in dünnen Filmen	102		
	6.2.8	Fazit	107		
7	ZUSAMME	ENFASSUNG UND AUSBLICK	109		
Α	ANHANG	Α	115		
В	ANHANG	В	131		
LITERATUR 133					
ABBILDUNGSVERZEICHNIS 141					
TABELLENVERZEICHNIS149					

EINLEITUNG

Benetzungsphänomene begegnen uns im Alltag täglich, sei es beim Braten mit Öl oder beim Schreiben mit einem Füller. Das bekannteste Beispiel ist wohl der sogenannte Lotus-Effekt, der die wasserabweisenden Eigenschaften der Lotuspflanzenblätter beschreibt.

Auch in der in den letzten Jahrzehnten in Forschung und Technik immer mehr an Bedeutung gewinnenden Miniaturisierung von Produktions- und Messmethoden spielen Benetzungseigenschaften eine große Rolle. In sogenannten "Lab-on-a-chip" Systemen wird die Funktionalität ganzer Labore auf die Größe einer Kreditkarte reduziert. Der Vorteil solcher Minilabore liegt auf der Hand: Zum einen kommen sie mit viel geringeren Mengen an Reaktionsmitteln aus als herkömmliche Labormethoden, zum anderen lassen sie sich kostengünstig in Massenproduktion herstellen. Deshalb kommen sie in vielen Bereichen der Messtechnik, der Chemie und Biologie zum Einsatz. Aber auch in der Medizin ermöglichen sie in der "Point-of-care-Diagnostic " Untersuchungen am Patienten direkt vor Ort, ohne den langwierigen Umweg über eine Laboreinrichtung gehen zu müssen. Eine fundamentale Fragestellung in diesem Bereich bleibt dabei die Schnittstelle zwischen der makroskopischen Welt und dem mikrofluidischen Apparat. Eine Lösungsmöglichkeit bieten hier sogenannte offene Mikrofluidiken, die in der Lage sind, in Abhängigkeit von ihrer

Struktur und der chemischen Beschaffenheit ihrer Oberfläche die zu untersuchenden Flüssigkeiten gezielt an den Ort der Analyse weiterzuleiten.

Diese neuen Anwendungsgebiete erfordern das Verständnis des Verhaltens von Flüssigkeiten auf kleinstem Raum. In diesen Skalen spielen neue Effekte eine Rolle, die in der klassischen Fluidmechanik oft vernachlässigt werden können. So dominieren auf kleinster Skala beispielsweise Kapillarkräfte über die Gravitationskräfte, auch Randeffekte wie etwa Schlupf kommen stärker zum Tragen. Außerdem sind die Reynold's Zahlen in diesem Bereich typischerweise sehr klein, was Probleme bei Anwendungen mit sich bringt, bei denen das Mischen verschiedener Flüssigkeiten nötig ist.

In der vorliegenden Arbeit soll deshalb das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf solchen nichttrivialen statischen Oberflächen untersucht werden. Zudem soll auch der Fall, dass es sich bei der zu benetzenden Oberfläche selbst um eine Flüssigkeit handelt, erforscht werden.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Be- und Entnetzung vorgestellt. Grundbegriffe wie Kontaktwinkel und Spreitungsparameter werden eingeführt und das Konzept des Pinnings erläutert. Auf Grundlage des effektiven Grenzflächenpotentials werden Stabilitätskriterien für dünne Filme abgeleitet und ein Blick auf Grenzflächeneffekte von Flüssigkeiten geworfen. Darüber hinaus werden die Eigenschaften der Polymere, die in dieser Arbeit als Modellsysteme für Flüssigkeiten verwendet werden, beschrieben.

Kapitel 3 behandelt die verwendeten Mess- und Präparationsmethoden. Zur Charakterisierung von flüssigen Morphologien kommt vor allem die Rasterkraftmikroskopie zur Anwendung, aber auch optische Mikroskopie und Kontaktwinkelmessungen werden genutzt. Die prinzipiellen Möglichkeiten zu Modifikation von Siliziumoberflächen und die Herstellung von flüssigen Schichtsystemen sind ebenfalls Bestandteil des Kapitels.

In Kapitel 4 werden die Experimente zur Kontaktwinkeldynamik auf schiefen Ebenen dargelegt. Die Abhängigkeit der Kontaktwinkeldynamik vom initialen Kontaktwinkel sowie die Bestimmung des Rückhalteparameters sind die hier zentralen Fragen.

Die Benetzungsexperimente auf topographischen Substraten sind das Thema von Kapitel 5. Ausgehend von Überlegungen zum Einfluss einfacher Geometrien auf das Benetzungsverhalten, wird ein Morphologiediagramm für die verwendeten trapezförmigen Gräben erstellt und experimentell verifiziert. Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem Entnetzungsverhalten von dünnen Filmen in flüssig-flüssig Systemen. Nachdem die wesentlichen Unterschiede zum fest-flüssig Szenario aufgezeigt sind, werden die beschreibenden Parameter des Systems bestimmt. Tropfenmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht werden untersucht. Darüber hinaus werden die Aufbruchmechanismen, die Dynamik und Form von Randprofilen studiert.

Die Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse befindet sich in Kapitel 7. Hier werden auch auf diesen Ergebnissen basierende weitere Fragestellungen und zukünftige Forschungsmöglichkeiten aufgezeigt.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 GRUNDLAGEN DER BE- UND ENTNETZUNG

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen der Be- und Entnetzung vorgestellt werden, welche zum Verständnis dieser Arbeit unerlässlich sind. Ausgehend vom einfachsten Fall glatter homogener Oberflächen, die sich durch die Young-Laplace Gleichung beschreiben lassen, wird die nötige Theorie für komplizierte Oberflächenkonfigurationen erläutert.

2.1.1 Der Young'sche Kontaktwinkel

Der grundlegende Mechanismus eines jeden Be- und Entnetzungsvorgangs ist das Bestreben eines Systems, seine Energie zu minimieren. Wassertropfen sind aus diesem Grund kugelförmig, da in dieser Konfiguration die Oberflächenenergie der Luft-Wasser Grenzfläche minimal ist.

Bringt man diesen Tropfen nun in Kontakt mit einer glatten homogenen Oberfläche, entsteht eine neue Grenzfläche und die Form des Tropfens verändert sich entsprechend. Die Linie, an der alle drei Phasen zusammentreffen, nennt sich Dreiphasenkontaktlinie. Der Winkel, den Flüssigkeit und Substrat einschließen, ist der Kontaktwinkel θ (vgl. Abbildung 1).

Thomas Young stellte erstmalig eine Verbindung zwischen diesem Winkel und dem Gleichgewicht der Grenzflächenenergien her [1]:



ABBILDUNG 1: Konstruktion des Young'schen Kontaktwinkels.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \tag{2.1}$$

Dabei steht σ_{sv} für die Oberflächenenergie an der fest-gasförmig Grenzfläche, σ_{lv} für die Oberflächenenergie an der flüssig-gasförmig Grenzfläche und σ_{sl} für die an der fest-flüssig Grenzfläche (vgl. Abbildung 1). Allgemein versteht man unter der Oberflächenenergie σ die Energie pro Fläche, die benötigt wird, um eine Grenzfläche zu vergrößern. Gleichung 2.1 ist allgemein als Young-Dupré Gleichung bekannt [2].

Die gesamte Form des Tropfens hängt nun maßgeblich von seiner Größe ab. Kleine Tropfen bilden unter dem Einfluss der Grenzflächenenergie Kugelkappen, bei großen Tropfen spielt zusätzlich der Einfluss der Gravitation eine wichtige Rolle. Das Kriterium, ob der Einfluss der Gravitation zu beachten ist, stellt die sogenannte Kapillarlänge *a* dar [3] :

$$a = \sqrt{\frac{3\sigma_{lv}}{2\rho \cdot g}} \tag{2.2}$$

Dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung. Ist der Radius *r* des Tropfens deutlich kleiner als *a*, lässt sich der Tropfen als ideale Kugelkappe approximieren. Der Druck im Inneren, der sogenannte Laplace-Druck p_L , kann dann über seine Krümmung beschrieben werden [3]:

$$p_L = \sigma_{lv}(\frac{2}{r}) \tag{2.3}$$

Handelt es sich um eine beliebige gekrümmte Fläche, wird er allgemein durch die Hauptkrümmungen R_1 und R_2 des Krümmungskreises beschrieben:

$$p_L = \sigma_{lv} (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}) \tag{2.4}$$

2.1.2 Der Spreitungskoeffizient

Benetzt eine Flüssigkeit eine Oberfläche, so gibt es drei mögliche Szenarien:

1. Die Flüssigkeit spreitet und bedeckt die Oberfläche vollkommen, der Kontaktwinkel ist $\theta = 0^{\circ}$. Man spricht von einem vollständig benetzenden System.

2. Der Kontaktwinkel ist $0^{\circ} < \theta < 180^{\circ}$. In diesem Fall spricht man von einem teilweise benetzenden System.

3. Die Flüssigkeit benetzt das Substrat nicht, der Kontaktwinkel ist $\theta = 180^{\circ}$. In diesem Fall spricht man von einem nicht benetzenden System.

Die drei Fälle sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Der Faktor, der entscheidet, um welches Benetzungssystem es sich handelt, ist der sogenannte Spreitungskoeffizient S [4]:

$$S = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv} = \sigma_{lv}(\cos\theta - 1)$$
(2.5)

Ist *S* positiv, so ist das System vollständig benetzend. Ist er hingegen negativ, so stellt sich ein endlicher Kontaktwinkel ein, das System ist teilweise benetzend.

7



ABBILDUNG 2: Skizze der verschiedenen möglichen Benetzungszustände

2.1.3 Inhomogene Substrate - Der Pinning Effekt

In der Realität sind Oberflächen natürlich nicht ideal glatt und homogen. In diesen Fällen reicht die Young-Dupré Gleichung zur Beschreibung der Situation nicht mehr aus. Abbildung 3 zeigt die Situation einer Flüssigkeitsfront an einer topographischen bzw. chemischen Stufe. Links und rechts der Stufe sind die Kontaktwinkel θ_l und θ_r eindeutig definiert und werden durch die Young-Dupré Gleichung beschrieben. Genau an der Stufe jedoch ist θ ungenügend definiert. Der Kontaktwinkel kann dort deshalb jeden Wert zwischen θ_l und θ_r annehmen. Erreicht die Flüssigkeitsfront nun eine solche Stufe, wird sie immobilisiert. Man spricht in diesem Fall von Pinning. Dieser Pinningeffekt hält solange an, bis die Front den Kontaktwinkel der anderen Seite der Stufe erreicht hat.

Pinning der Kontaktlinie eröffnet einen neuen Freiheitsgrad und ist damit der Grund für eine Vielzahl von unterschiedlichen Gleichgewichtsmorphologien auf topographisch oder chemisch strukturierten Substraten. Aber auch bei Entnetzungsprozessen spielt dieses Phänomen eine wichtige Rolle für die dynamischen Zwischenzustände und Endzustände [5].



ABBILDUNG 3: Die Abbildung zeigt eine topographische Stufe (links) sowie eine Stufe zwischen Bereichen verschiedener Benetzbarkeit (rechts). In beiden Fällen unterscheiden sich die Kontaktwinkel links und rechts der Stufe. Die gestrichelten Linien markieren den unzureichend definierten Bereich, in dem Pinning möglich ist.

2.1.4 Raue Oberflächen - Die Wenzel Gleichung

In der Realität reicht die Betrachtung einzelner Inhomogenitäten, an denen Pinning auftreten kann, nicht aus. Reale Oberflächen weisen meist eine hohe Rauigkeit auf. Da die Messung des Kontaktwinkels häufig mit optischen Methoden erfolgt, die diese Rauigkeiten nicht auflösen können, misst man hier nur einen scheinbaren Kontaktwinkel gegenüber der glatten Oberfläche. Wie sich dieser Umstand auf das Benetzungsverhalten auswirkt, wurde von Robert Wenzel untersucht [6]. Der von ihm gefundene Zusammenhang zwischen dem scheinbaren Kontaktwinkel θ^* und dem Materialkontaktwinkel θ ergibt sich zu:

$$\cos\theta^* = r \cdot \cos\theta. \tag{2.6}$$

Dabei ist der Rauigkeitsfaktor r das Verhältnis zwischen der gesamten rauen benetzten Oberfläche zu ihrer horizontalen Projektion. Er ist daher immer größer als eins. Als direkte Konsequenz dieser Tatsache haben raue Oberflächen für Materialkontaktwinkel $\theta < 90^{\circ}$ scheinbar einen kleineren Kontaktwinkel, für $\theta > 90^{\circ}$ scheinbar einen größeren.

2.1.5 Das effektive Grenzflächenpotential

Haben wir uns bisher mit der Physik einzelner Tropfen auf verschiedenen Substraten beschäftigt, wenden wir uns nun geschlossenen Filmen zu. Die Fragen, die sich hier sofort stellen, sind: Wann ist ein Film auf einem bestimmten Substrat stabil? Wann und auf welche Weise entnetzt er? Wie ist der Endzustand?

Der Schlüssel zur Beantwortung dieser Fragen ist das sogenannte effektive Grenzflächenpotential Φ . Unter diesem Potential versteht man die Überlagerung von kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungen an Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen. In der Modellvorstellung [7] sind die kurzreichweitigen Wechselwirkungen eine direkte Konsequenz sterischer Abstoßung. Die räumliche Ausdehnung einzelner Moleküle erlaubt keine Überlappung, es kommt zur Abstoßung, welche in diesem Fall mit r^{-12} skaliert. Dabei bezeichnet r den Abstand der Moleküle. Betrachtet man statt einzelner Moleküle zwei planare Substrate im Abstand h, integriert man in diesem Modell also über zwei Raumrichtungen, ist die Repulsion proportional zu h^{-8} . Der kurzreichweitige Term ist im Falle elektrisch neutraler, nicht magnetischer Grenzflächen durch die Van-der-Waals Wechselwirkung gegeben. Er ist attraktiv und für einzelne Moleküle proportional zu r^{-6} , für größere Flächen zu r^{-2} .

Das effektive Grenzflächenpotential für einen flüssigen Film auf einem festen oder flüssigen Substrat ergibt sich nun als Überlagerung dieser beiden Wechselwirkungen zu [8]:

$$\Phi = \frac{C}{h^8} - \frac{A}{12\pi h^2}$$
(2.7)

mit der Hamakarkonstante A [9] und einer Konstante C, die die Stärke der sterischen Repulsion beschreibt.



ABBILDUNG 4: Die Abbildung zeigt die möglichen Verläufe des effektiven Grenzflächenpotentials.

2.1.6 Stabilität dünner Filme

Das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Grenzflächenpotential ist das essentielle Kriterium, um zu entscheiden, ob ein Film stabil, instabil oder metastabil ist und damit auch, ob und auf welche Weise es zu einem Entnetzungsprozess kommt.

Abbildung 4 zeigt die möglichen Verläufe des effektiven Grenzflächenpotentials. Kurve a) stellt das Potential eines stabilen Films dar. Aufgrund des monotonen Verlaufs ist es nötig, Energie zuzuführen, um die Filmdicke zu verringern. Die Kurve c) zeigt einen instabilen Film. Das System kann hier Energie gewinnen, indem es seine Filmdicke bis zur Gleichgewichtsfilmdicke h^* verringert, d.h. indem es entnetzt. Kurve b) zeigt eine metastabile Konfiguration. Hier muss der Film eine Energiebarriere überschreiten, um entnetzen zu können. Die Gleichgewichtsfilmdicke h^* , welche dem Minimum des Potentialverlaufs entspricht, ist die Filmdicke, die nach dem Entnetzungsprozess zurückbleibt. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Moleküle der entnetzenden Flüssigkeit kleiner sind als h^* . Dies ist in Experimenten mit langkettigen Polymeren oft nicht der Fall, die Annahmen der Kontinuumstheorie brechen damit zusammen und der Film entnetzt bis auf das Substrat.

Die Tiefe des Potentialminimums $\Phi(h^*)$ hängt direkt mit dem Kontaktwinkel θ aus Gleichung 2.1 zusammen:

$$\Phi(h^*) = (\cos \theta - 1) \cdot \sigma_{lv} \tag{2.8}$$

und beschreibt damit die Dynamik des Prozesses.

Der genaue Prozess, wie ein geschlossener Film aufbricht und zu entnetzen beginnt, wird durch die zweite Ableitung des Potentials Φ'' bestimmt. Dort, wo die zweite Ableitung des Potentials negativ ist, ist der Film instabil gegenüber spinodaler Entnetzung [10, 11]. Dabei handelt es sich um einen Vorgang, der durch thermische Fluktuationen an der Oberfläche der Flüssigkeit verursacht werden kann. Diese Fluktuationen nennt man Kapillarwellen. Die Amplitude der dominanten Wellenlänge kann sich im flüssigen Film verstärken, bis das Substrat erreicht ist. Diese dominante Wellenlänge, auch spinodale Wellenlänge λ_s genannt, ist gegeben durch :

$$\lambda_s(h) = \sqrt{\frac{-8\pi^2\sigma}{\Phi''(h)}}$$
(2.9)

Ist $\Phi''(h) > 0$ und ist das Minimum von $\Phi < 0$, benötigt das System einen Nukleus wie zum Beispiel einen Staubpartikel, um die Potentialbarriere zu überwinden und zu entnetzen. Man spricht in diesem Fall von Entnetzung durch Nukleation .

2.1.7 Grenzflächenphänomene bei Flüssigkeiten - Schlupfeffekte

Beschäftigt man sich mit Filmen im Nanometerbereich, ist die Grenzfläche der Filme von besonderer Bedeutung, da sie in Relation zum



ABBILDUNG 5: Die Abbildung zeigt a) den Haft Fall, b) den voll-Schlupf Fall und c) den teil-Schlupf Fall mit endlicher Schlupflänge b

Volumen sehr groß ist. Der Grenzflächeneffekt, der für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, ist der sogenannte Schlupf. Abbildung 5 zeigt diesen Schlupfeffekt.

Allgemein geht man in der Hydrodynamik davon aus, dass die Geschwindigkeit von Flüssigkeiten an Grenzflächen Null wird. Man nennt dies Haftbedingung (vgl. Abbildung 5a). Navier jedoch postulierte die Möglichkeit, dass sich Flüssigkeiten auch mit endlicher Geschwindigkeit v_b entlang einer Grenzfläche bewegen können [12]:

$$v_b = b \frac{\partial v}{\partial z} \tag{2.10}$$

Dabei steht *b* für die sogenannte Schlupflänge und *v* für die Bulkgeschwindigkeit der Flüssigkeit. Bewegt sich die Flüssigkeit auch an der Grenzfläche mit *v*, spricht man von der sogenannten voll-Schlupf Randbedingung, auch Pfropfenströmung genannt (vgl. Abbildung 5b). Die Schlupflänge ist in diesem Fall natürlich $b = \infty$. Ist die Geschwindigkeit an der Grenzfläche endlich aber größer Null, spricht man von der teil-Schlupf Randbedingung (vgl. Abbildung 5c). Hier kann man *b* auch sehr anschaulich geometrisch, durch Extrapolation des Geschwindigkeitsprofils gegen Null, interpretieren. Schlupf hat einen großen Einfluss auf die Dynamik von Be- und Entnetzungsprozessen, wenn die Schlupflänge im Bereich der Filmdicke oder darüber liegt. Im Experiment kann *b* durch optische Messungen des Lochwachstums [13] oder auch durch Rasterkraftmikroskopiemessungen des Randwulstprofils eines aufbrechenden Films gewonnen werden [14, 15].

2.2 EIGENSCHAFTEN VON POLYMEREN

"Polymere sind Stoffe, deren Molekulargewichte bei gleicher prozentualer atomarer Zusammensetzung in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen und auch gleichen inneren Aufbau aufweisen. Dabei ist die gleiche innere Struktur über das ganze Makromolekül verteilt. Weiter umfasst die Definition eines Polymeres die Eigenschaft, dass ein Polymermolekül aus n Einheiten sich nicht von einem Polymermolekül aus n-1 oder n+1 Grundbausteinen unterscheiden lässt"[16]. In der vorliegenden Arbeit werden Polymere sowohl als beals auch entnetzende Flüssigkeit sowie als flüssiges Substrat benutzt. Deshalb soll im Folgenden genauer auf die Eigenschaften dieser Materialien eingegangen werden.

2.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Polymere sind aus einzelnen Teilen, den sogenannten Monomeren aufgebaut. Monomere bilden eine kovalent gebundene Kette, die Anzahl N bezeichnet man dabei als Polymerisationsgrad. Das Molekulargewicht M_n eines Polymers ergibt sich als Vielfaches des Monomergewichts M_{mo} :

$$M_n = N \cdot M_{mo} \tag{2.11}$$

Besteht eine Charge eines Polymers nur aus Ketten mit demselben Polymerisationsgrad, bezeichnet man sie als monodispers, sind unterschiedliche Polymerisationsgrade vorhanden als polydispers. Der Grad der Polydispersität wird üblicherweise als Quotient der gewichtsgemittelten Molmasse M_w und dem Molekulargewicht M_n angegeben.

Neben der Anzahl der Monomere spielt auch ihre Ausrichtung eine wichtige Rolle für die Eigenschaften des Polymers. Liegen alle Liganden an derselben Seite des Polymers, bezeichnet man es als isotaktisch, liegen sie abwechselnd auf beiden Seiten der Kette syndiotaktisch. Eine zufällige Anordnung bezeichnet man als ataktisch.

2.2.2 Glasübergänge und Viskosität

Ataktische Polymere wie die in dieser Arbeit verwendeten Polymere PS und PMMA gehen beim Abkühlen nicht vom flüssigen in den kristallinen Zustand über, sondern erstarren in einen amorphen Zustand. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, bezeichnet man als Glasübergangstemperatur T_g .

Oberhalb von T_g wird die Viskosität eines Polymers durch die Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung beschrieben [17]:

$$\frac{\eta(T)}{\eta_g(T_g)} = \exp\frac{B(T - T_g)}{f_g(T - T_\infty)}$$
(2.12)

B, η_g und f_g sind dabei Materialkonstanten [18], welche bei der experimentellen Bestimmung des funktionellen Zusammenhangs $\eta(T)$ meist als Anpassungsparameter dienen. T_{∞} bezeichnet man als die Vogel-Temperatur mit:

$$T_{\infty} = T_g - 48K \tag{2.13}$$

Beim Glasübergang handelt es sich um einen Pseudo-Phasenübergang zweiter Ordnung [5]. Die Übergangstemperatur T_g hängt dabei nicht

nur vom verwendeten Polymer ab sondern auch von dessen Kettenlänge [19]:

$$T_g(M_w) = T_g^\infty - \frac{K}{M_w}$$
(2.14)

Hierbei bezeichnet T_g^{∞} die Glasübergangstemperatur eines unendlich langen Polymers und *K* eine Materialkonstante, welche beide experimentell bestimmt werden.

2.2.3 Viskoelastische Eigenschaften - Die Weissenberg Nummer

Polymere werden in dieser Arbeit als Modelle für newtonsche Flüssigkeiten verwendet, d.h. für Flüssigkeiten mit linear viskosem Fließverhalten:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{2.15}$$

mit Scherspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Demgegenüber stehen nichtnewtonsche oder viskoelastische Flüssigkeiten.

Polymerschmelzen können nicht ohne Weiteres in eine dieser Kategorien eingeordnet werden. Ein Kriterium um zu entscheiden, ob sich das verwendete Polymer newtonsch verhält, oder ob auch elastische Eigenschaften eine Rolle spielen, ist die sogenannte Weissenberg Nummer [20]:

$$Wi = \dot{\gamma} \cdot \alpha \tag{2.16}$$

Die Relaxationszeit α ist dabei der Quotient der Viskosität und des Schermoduls *G* :

$$\alpha = \frac{\eta}{G} \tag{2.17}$$

Viskoelastische Eigenschaften werden für Weissenberg Nummern größer als 1 erwartet [21]. In den Experimenten in der vorliegenden Arbeit wurden nie Weissenberg Nummern größer als 0,1 erreicht, die

Polymerschmelzen können also in guter Näherung als newtonsch angesehen werden. Viskoelastische Effekte bleiben deshalb in dieser Arbeit unberücksichtigt.

EXPERIMENTELLE METHODEN UND PROBENPRÄPARATION

3.1 SUBSTRATE

In der vorliegenden Arbeit wurden Be- und Entnetzungsexperimente auf drei verschiedenen Arten von Oberflächen durchgeführt. Es handelt sich dabei um glatte Siliziumoberflächen, topographisch strukturierte Substrate und viskose Substrate. Im Folgenden wird nun die Präparation und Modifikation dieser unterschiedlichen Substrate im Detail ausgeführt.

3.1.1 Siliziumoberflächen

Für die nachfolgenden Experimente wurden Siliziumwafer (Crystec, Germany) als Unterlage gewählt, da sie die folgenden Kriterien erfüllen:

Extrem glatte Oberflächen: Um Pinning-Effekte, wie sie in Kapitel 2 beschrieben sind, zu vermeiden, müssen die gewählten Oberflächen eine sehr niedrige Rauigkeit aufweisen. Die gewählten Siliziumwafer weisen typischerweise eine Oberflächenrauigkeit von 0,2 nm RMS auf und sind damit bestens geeignet. Die Rauigkeitswerte wurden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie auf einer Fläche von $1\mu m^2$ bestimmt, welche später in diesem Kapitel vorgestellt wird.

Chemisch homogene Oberflächen: Die gewählten Wafer weisen eine

hohe chemische Homogenität auf. Chemische Inhomogenitäten würden einen entscheidenden Einfluss auf die Be- und Entnetzungseigenschaften haben, da sie die Oberflächenenergie und damit die antreibenden Kräfte beeinflussen, wie schon in Kapitel 2 beschrieben. Modifizierbarkeit der Oberflächenenergie: Für viele der im Folgenden vorgestellten Experimente ist es wichtig, die Oberflächenenergie zwischen benetzender Flüssigkeit und Substrat und damit den Kontaktwinkel genau einzustellen. Siliziumoberflächen lassen sich mit sogenannten SAMs (englisch für "self assembling monolayers") modifizieren und bieten damit eine ausgezeichnete Plattform für Experimente dieser Art. Der genaue Prozess wird später in diesem Kapitel vorgestellt.

3.1.2 Topographische Substrate

Für die Benetzungsexperimente auf topographischen Substraten wurden strukturierte Siliziumwafer (hergestellt durch IMS Chips Germany, Stuttgart) verwendet. Bei den Strukturen handelt es sich um trapezförmige Gräben, welche mit Hilfe von nasschemischen Verfahren in das Silizium geätzt werden [22, 23]. Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Topographien wird das sogenannte Aspektverhältnis X eingeführt, welches der Quotient aus Höhe h und Breite w der Gräben ist.

$$X = \frac{h}{w} \tag{3.1}$$

Abbildung 6 zeigt exemplarisch zwei Trapezgräben mit unterschiedlichem X. Der Winkel der Trapeze ist dabei durch die Kristallstruktur des Siliziums auf 54,7° festgelegt. Durch Variation von Breite und Höhe standen topographische Strukturen mit Aspektverhältnissen von X = 0,05 bis X = 0,7 zu Verfügung.



ABBILDUNG 6: AFM-Querschnitt zweier Topographien mit Aspektverhältnis X = 0.3 (links) und X = 0.2 (rechts)

3.1.3 Manipulation der Oberflächenchemie

Um Oberflächen mit verschiedenen Oberflächenenergien zu erhalten, wurden die Siliziumproben mit verschiedenen "self-assemblingmonolayer", kurz SAMs, beschichtet. Dabei handelt es sich um eine gängige Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen [24, 25, 26]. Die verbreitetsten Verfahren verwenden sogenannte Alkylsilane, die kovalent an die Siliziumunterlage angebunden werden. Die so beschichteten Oberflächen sind mechanisch und chemisch robust [27, 28] und weisen ähnliche Oberflächenrauigkeiten wie die nativen Siliziumwafer auf. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene SAMs verwendet, Octadecyltrichlorsilan (OTS), Hexadecyltrichlorsilan (HTS) und Heptadecafluorodimethyltrichlorsilan (HMS). Wie in Abbildung 7 dargestellt, unterscheiden sich diese Silanmoleküle vor allem durch die Länge ihrer Alkylgruppe. Die Art der Bindung an das Silizium ist jedoch bei allen gleich. Die Kopfgruppe bindet kovalent an das unterliegende SiO₂ sowie an die Nachbarmoleküle (vgl. Abbildung 8). Die Moleküle erreichen so eine sehr dichte Belegung der Oberfläche.

OTS wird durch ein nasschemisches, HTS und HMS dagegen werden durch ein trockenchemisches Verfahren aufgebracht. Für beide Methoden ist es unbedingt erforderlich, das Silizium von allen Verschmutzungen zu reinigen. Die einzelnen Schritte der Reinigung und Präparation sollen im Folgenden kurz beschrieben werden:



ABBILDUNG 7: Schematische Darstellung der verwendeten Silanmoleküle.

Als erster Schritt werden die benötigten Teflonbecher und Teflonpinzetten mit Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_4 , auch Piranhasäure genannt) gereinigt. Teflonwerkzeuge sind aufgrund der stark oxidierenden Wirkung der Piranhasäure notwendig. Nach der Reinigung in Piranhasäure werden die Werkzeuge dreimal mit 90° Celcius warmem Reinstwasser gespült.

Nachdem die Werkzeuge frei von Kontamination sind, müssen die Siliziumproben gereinigt werden. Hierfür werden drei voneinander unabhängige Reinigungsschritte angewandt. Zuerst werden die Proben mit Hilfe des sogenannten Snowjets von mechanischen Verschmutzungen gereinigt. Bei dem Snowjet handelt es sich um einen Strahl aus gefrorenen *CO*₂ Kristallen, der über eine Düse mit Überschallgeschwindigkeit auf die zu reinigende Fläche aufgebracht wird. Als nächster Schritt werden die Siliziumstücke im Ultraschallbad mit Ethanol, Aceton und Toluol für jeweils drei Minuten gereinigt. Zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln werden die Proben mit Stickstoffgas getrocknet. Als Letztes werden die Proben zusammen mit Piranhasäure in die Teflonbecher gegeben. Nach 30 Minuten in der Säure werden die Proben mehrfach mit heißem Reinstwasser gespült.



ABBILDUNG 8: Aufbau einer Silanmonolage auf einem Siliziumwafer

Nachdem die Oberflächen nun frei von Verschmutzungen sind, können die SAMs aufgebracht werden. Im Falle der OTS-Beschichtung werden die Substrate in eine Lösung aus Bicylohexane, Carbontetrachloride und OTS eingelegt [26]. Hierbei binden die Silanmoleküle mit dem Siliziumdioxid. Nach einigen Minuten werden die Proben aus der Lösung genommen und mit Chloroform gespült, wodurch kleinere Inseln der Monolage gelöst werden. Man erhält so wesentlich homogenere Beschichtungen. Diese Schritte werden mehrfach wiederholt.

Im Falle von HTS und HMS werden die gereinigten Substrate zusammen mit dem Silan in einen Exsikkator gebracht. Die Probe wird dabei so eingebaut, dass die zu beschichtende Seite direkt über dem Silan positioniert ist. Der Exsikkator wird danach evakuiert, um den Druck unter den Dampfdruck des Silans zu verringern. Nach ungefähr 20 Minuten fangen die Moleküle an, kovalent mit dem SiO_2 zu binden [29]. Nach einer Stunde werden die Proben aus dem Exsikkator entfernt und mit Chloroform gespült. Tabelle 1 zeigt den Einfluss der Beschichtung auf den Kontaktwinkel von Wasser beziehungswei-

	Wasserkontaktwinkel	Polystyrolkontaktwinkel
Silizium	$> 5^{\circ}$	$> 5^{\circ}$
OTS	$116\pm3^\circ$	$56\pm3^\circ$
HTS	$110\pm5^{\circ}$	$72\pm3^\circ$
HMS	$106\pm6^\circ$	$66\pm3^{\circ}$

TABELLE 1: Gemessene Kontaktwinkel von Wasser und Polysterol auf den verschiedenen verwendeten Substraten. Die Wasserkontaktwinkel wurden mit einem OCA 20 Kontaktwinkelmessgerät gemessen, die Polymerkontaktwinkel mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops.

se Polysterol. Die verwendeten Messmethoden werden in 3.3 genauer erläutert.

Der Kontaktwinkel kann nach der SAM Präparation noch weiter fein abgestimmt werden. Wird das beschichtete Substrat kurze Zeit einem Stickstoffplasma ausgesetzt, verkürzt sich die Schwanzgruppe des Silanmoleküls. Dies hat zur Folge, dass sich der Kontaktwinkel der Oberfläche reduziert. Ein Nachteil dieser Methode ist eine leicht erhöhte Oberflächenrauigkeit, welche auch eine erhöhte Kontaktwinkelhysterese ergibt. Abbildung 9 zeigt den Einfluss des Plasmas auf den Polymerkontaktwinkel.

3.2 PRÄPARATION DER BE- UND ENTNETZUNGSPROBEN

Topographisch und chemisch maßgeschneiderte Oberflächen sind nur der erste Schritt bei der Herstellung von Be- und Entnetzungsproben. Der zweite wichtige Schritt, welcher im folgenden Abschnitt beschrieben wird, ist die Applikation der Polymere, die, wie in Abschnitt 2.2 eingeführt, als Modellsystem für newtonsche Flüssigkeiten dienen.

3.2.1 Herstellung dünner Polymerfilme - Spincoating

Ausgangspunkt für die Herstellung von flüssig-flüssig Entnetzungssystemen sowie von flüssigen Morphologien auf topographischen


ABBILDUNG 9: Einfluss des Sauerstoffplasmas auf den Kontaktwinkel von Polysterol auf verschiedenen Substraten.

Substraten ist die Herstellung dünner Polymerfilme. Die Polymere, die in dieser Arbeit benutzt wurden, sind Polymethylmethacrylate (PMMA) und Polystyrol (PS) mit Molekulargewichten zwischen $M_w = 2 \text{ kg/Mol}$ und $M_w = 6 \text{ kg/Mol}$ und Polydispersitäten von weniger als $M_w/M_n \leq 1,04$. Beide wurden von Polymer Standards Service (Mainz, Germany) durch anionische Polymerisation hergestellt und liegen nativ in Pulverform vor. Zur Herstellung dünner Schichten muss das Pulver zuerst in Toluol gelöst werden. Anschließend wird ein Tropfen der Lösung auf Silizium pipettiert, welcher mit Hilfe einer Lackschleuder auf der Unterlage gespreitet wird. Bei einer Lackschleuder handelt es sich im Wesentlichen um eine motorisierte Scheibe, welche mit klar definierter Geschwindigkeit rotiert werden kann. In Abhängigkeit von Rotationsgeschwindigkeit ω und der Konzetration *c* der Polymerlösung stellt sich eine wohldefinierte Filmdicke h_f ein. Der empirische Zusammenhang ist hierbei [30]:

$$h_f \propto \omega^{\frac{1}{2}} \cdot c$$
 (3.2)

Der genaue Proportionalitätsfaktor hängt hierbei von vielen Materialeigenschaften des Polymers ab und ist normalerweise nicht bekannt. Nach Herstellung einer Schicht und Messung der Filmdicke h_f lassen sich mit Formel 3.2 jedoch leicht die Parameter für jede beliebige Filmdicke für dasselbe Polymer errechnen.

3.2.2 Herstellung der flüssig-flüssig Schichtsysteme

Für die Entnetzungsexperimente in Kapitel 6 ist es nötig, ein Schichtsystem aus dünnen Polymerfilmen zu präparieren. Das obere Polymer ist in dieser Arbeit immer PS, im Folgenden auch als entnetzende Flüssigkeit bezeichnet. Die untere Schicht besteht immer aus PMMA, im Folgenden auch als flüssiges Substrat bezeichnet.

Es ist jedoch nicht möglich, einen zweiten Film auf die in Abschnitt 3.2.1 beschriebene Weise auf den ersten aufzuschleudern. Das Auftragen der zweiten Toluol-Polymerlösung würde die bereits bestehende Schicht lösen. Andere Lösungsmittel ergaben keine befriedigende Oberflächenqualität. Daher ist es nötig, den oberen Film auf einer separaten Unterlage zu präparieren. Als Material für diese Unterlage wird üblicherweise Glimmer verwendet. Frisch gespaltener Glimmer weist eine atomar glatte Oberfläche auf und ist zudem frei von Verschmutzungen. Auf das Glimmerplättchen wird ein PS-Film aufgeschleudert, welcher danach in ein Wasserbad aus Reinstwasser getaucht wird. Aufgrund der hydrophilen Eigenschaften des Glimmers löst sich der Polymerfilm und schwimmt danach auf der Wasseroberfläche. Er kann problemlos mit dem auf dem Silizium befindlichen PMMA Substrat aufgenommen werden. Der komplette Prozess ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt.



ABBILDUNG 10: Schematische Darstellung der Präparation von Polymerdoppelschichten.

3.2.3 Benetzung topographischer Substrate

Bei den Benetzungsexperimenten auf topographischen Substraten sollten Gleichgewichtsmorphologien untersucht werden. Dafür ist es erforderlich, die Modellflüssigkeit auf das Substrat aufzudampfen. Die Probe wurde dazu in einer Kondensationskammer, wie sie in Abbildung 11 dargestellt ist, einer übersättigten Atmosphäre aus kurzkettigen Polymeren ausgesetzt. Hierzu wird in der Kammer PS mit $M_w = 2 \text{ kg/Mol}$ auf $T = 180^\circ$ erhitzt. Über dem Film befindet sich, durch ein Peltierelement gekühlt, das zu benetzende topographische Substrat. Der entstehende Polymerdampf schlägt nun auf der Probe nieder und bildet die zu untersuchenden flüssigen Morphologien. Um Kontamination und Oxidation der Polymerketten zu vermeiden, kann die Kondensationskammer evakuiert oder mit einer Schutzatmosphäre geflutet werden. Langkettige Polymere brechen bei dieser Technik und sind für Kondensationsexposition ungeeignet. Durch unterschiedliche Länge des Aufdampfens lässt sich die Menge des abgelagerten Polymers kontrollieren. So lassen sich die unterschiedlichen zu untersuchenden flüssigen Morphologien kreieren, die an-



ABBILDUNG 11: Schematische Darstellung der verwendeten Kondensationskammer zur Herstellung von flüssigen Morphologien.

schließend mit optischer und Rasterkraftmikroskopie untersucht werden (vgl. Kapitel 5).

3.3 MESSMETHODEN

Im folgenden Abschnitt sollen die verwendeten Messmethoden und Instrumente vorgestellt werden, mit denen die im Vorangegangenen beschriebenen Proben charakterisiert und analysiert wurden: Kontaktwinkelmessung, optische Mikroskopie und vor allem die Rasterkraftmikroskopie.

3.3.1 *Optische Mikroskopie*

Die optische Mikroskopie ist in vielen Bereichen der Naturwissenschaft eine Standardmethode. In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich ein aufrecht stehendes Auflichtmikroskop der Firma Carl Zeiss (Jena, Germany) mit einem Objektiv mit zehnfacher Vergrößerung verwendet, um die Reinheit und Qualität der Proben zu beurteilen. Darüber hinaus wurden im Kapitel 4 zwei Optem Objektive (Qioptiq, Paris) verwendet, die nach demselben Prinzip funktionieren.

Auflichtmikroskopie beruht darauf, dass Licht aus einer Lichtquelle, dem sogenannten Lichthaus, mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels durch das Objektiv geleitet wird. Von diesem wird es auf die Probe fokussiert, welche das Licht reflektiert. Das zurückgeworfene Licht passiert erneut das Objektiv und trifft auf der anderen Seite des halbdurchlässigen Spiegels auf das Okkular, wo es vom Beobachter vergrößert wahrgenommen werden kann.

Zur Aufnahme der Mikroskopiebilder wurden zwei verschiedene CCD Kameras benutzt, die 12-bit CCD Kamera PixelFly QE (PCO, Germany, Auflösung 1360 X 1024 pixel) sowie die 14-bit CCD Kamera PCO 1600 (PCO, Germany, Auflösung 1600 X 1200 pixel). Zur Kamerasteuerung und Bildbearbeitung wurde die Open Source Software ImageJ genutzt.

3.3.2 Kontaktwinkelmessungen

Zur Messung des Wasserkontaktwinkels auf den verschiedenen Substraten wurde ein Kontaktwinkelmessgerät des Typs OCA 20 (Dataphysics, Germany) benutzt, wie es in Abbildung 12 zu sehen ist. Das Gerät besteht aus einem Probentisch, welcher sich in alle drei Raumrichtungen bewegen lässt. Die zu messende Flüssigkeit wird mittels einer Spritzenpumpe von oben durch eine Kanüle dosiert. Die Motoren der Spritzenpumpe erlauben eine genaue Dosierung der Flüssigkeit. Der Tropfen wird mittels einer LED Beleuchtung ausgeleuchtet. Gegenüber der Lichtquelle befindet sich eine CCD-Kamera (768 X 576 Pixel), welche den Tropfen abbildet. Wichtig ist dabei, die Konturen des Tropfens und den Kontrast möglichst gut einzustellen, damit die Bilderkennungssoftware den Tropfen erkennen kann. Die von der Ka-



ABBILDUNG 12: Bild des verwendeten OCA 20. Die Abbildung ist [31] entnommen.

mera aufgenommenen Bilder werden direkt an den Messrechner weitergeleitet und dort von der Werkssoftware analysiert.

Das OCA 20 hat verschiedene Betriebsmodi. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der sogenannte "sessile drop" Modus verwendet. Dabei wird mittels der Spritzenpumpe eine vorgegebene Menge an Flüssigkeit auf das Substrat gegeben und mit derselben Geschwindigkeit wieder entfernt. Die Software analysiert dabei, nach manueller Vorgabe der Position von Substrat und Kanüle, kontinuierlich die Form des Tropfens, indem sie eine Kugelkappe an die Kontur des Tropfens anpasst (vgl. Abbildung 13). Aus dem Schnitt von Kugelkappe und Substratlinie, wird daraufhin der Kontaktwinkel errechnet. Analysiert man nun kontinuierlich den Kontaktwinkel, während über die Spritzenpumpen Flüssigkeit zugeführt oder abgepumpt wird, erhält man aus den Plateauwerten den voranschreitenden Kontaktwinkel θ_{adv} , den rückschreitenden Kontaktwinkel θ_{rec} und die Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}$. Eine solche dynamische Messung wird in Abbildung 14 gezeigt. Die Kontaktwinkelhysterese ist ein wichtiges Kriterium, um die Qualität und Homogenität der präparierten Oberflächen zu testen.



ABBILDUNG 13: Prinzip der Kontaktwinkelanalyse durch die OCA Software. Die Abbildung ist [32] entnommen.



ABBILDUNG 14: Dynamische Kontaktwinkelmessung mit Wasser auf einem OTS beschichteten Siliziumwafer. Die Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ ist gekennzeichnet. Die Abbildung ist [31] entnommen.

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie

Das wichtigste Instrument zur Charakterisierung und Analyse in der vorliegenden Arbeit ist das Rasterkraftmikroskop, kurz AFM (englisch: atomic force microscope). Rasterkraftmikroskopie ist eine weit verbreitete Technik zur Vermessung kleiner Oberflächen. Darüber hinaus können jedoch auch verschiedene Eigenschaften von Materialien gemessen werden, wie z.B. Elastizität, Adhäsion oder Leitfähigkeit.

Das grundsätzliche Prinzip ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Mittels eines Kantilevers, der typischerweise aus Silizium besteht, wird die Probe abgerastert. Die Steuerung in x-,y-Richtung erfolgt durch Piezostellelemente mit sub -Nanometer Präzision. Verbiegungen des Kantilevers werden durch das Lichtzeigerprinzip mit Hilfe eines Lasers und einer Photodiode detektiert und je nach Abbildungsmodus in ein entsprechendes Messsignal übersetzt.

Die Kräfte, die zur Abbildung benutzt werden, hängen maßgeblich von der verwendeten Probe ab. Für elektrisch neutrale nicht magnetische Proben, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurden, sind die van der Waals Kräfte die bestimmende langreichweitige Kraft, während die sterische Abstoßung die bestimmende kurzreichweitige Kraft ist (vgl. Abbildung 16).

Ein AFM verfügt über viele verschiedene Betriebsmodi. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschliesslich der sogenannte "Tapping Modus" benutzt, der es erlaubt, sogar flüssige Polymeroberflächen beschädigungsfrei abzubilden. Dabei oszilliert der Kantilever mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz über die zu vermessende Oberfläche. Ist die anregende Frequenz größer als die Resonanzfrequenz, sorgt die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe dafür, dass die Amplitude der Oszillation abnimmt, wenn der Abstand zur Oberfläche kleiner wird. Ebenso wird die Amplitude größer, wenn der Abstand zunimmt. Ist die anregende Frequenz kleiner als die Resonanzfrequenz, sind die Abhängigkeiten umgekehrt. Eine Feedbackschleife sorgt dafür, die Amplitude und damit den Abstand konstant zu halten. Rastert man die Probe nun mit einer vorgegebenen Auflösung



ABBILDUNG 15: Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops. Die Kraft, die auf die Messspitze wirkt, führt zu einer Verbiegung des Kantilevers, welche wiederum mit einer Photodiode aufgezeichnet wird [33].



Abbildung 16: Skizze der verschiedenen Kräfte zwischen Spitze und Oberflächen [33]

ab, erhält man auf diese Weise die topographische Beschaffenheit der Probe.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskop handelt es sich um das Fastscan der Firma Bruker (Santa Barbara, Vereinigte Staaten). Im Vergleich zu üblichen AFMs zeichnet es sich besonders durch seine hohe Abbildungsgeschwindigkeit mit Zeilenfrequenzen von bis zu 50 hz aus, womit auch schnelle Polymerdynamiken abgebildet werden können. Darüber hinaus erlaubt ein beheizbarer Probenteller in-situ Messungen an be- und entnetzenden Polymeren in Temperaturbereichen bis zu 140° C.

4

KONTAKTWINKELDYNAMIK AUF SCHIEFEN Ebenen

Bevor wir uns komplexeren Be- und Entnetzungsszenarien zuwenden, wollen wir uns erst mit dem simpleren Fall eines einzelnen Tropfens unter dem Einfluss einer äußeren Kraft beschäftigen. Die Stabilität und Dynamik eines einzelnen Tropfens auf einer Oberfläche beschäftigt die Wissenschaft aufgrund ihrer Bedeutung für viele biologische und technische Anwendungen seit Jahrzehnten. Das Entfernen von Tropfen von Oberflächen wie Windschutzscheiben und Solarzellen, aber auch von Lotusblättern oder Insektenflügeln ist auch heute noch von wesentlichem Interesse in Physik, Biologie und Ingenieurwissenschaften [34, 35]. Während die Gleichgewichtskonfigurationen von Tropfen auf idealen Oberflächen mittlerweile gut verstanden sind, gibt es immer noch offene Fragen zur Dynamik von Tropfen auf realen Oberflächen unter dem Einfluss externer Kräfte. Das nachfolgende Kapitel soll versuchen, einige dieser Fragen zu beantworten.

4.1 STAND DER FORSCHUNG

Platziert man einen Tropfen mit Radius *R* auf einer perfekt glatten, homogenen Oberfläche, wird seine Form, wie in Kapitel 2 erläutert, durch die Young-Dupré Gleichung beschrieben. Betrachten wir stattdessen allerdings eine reale Oberfläche mit mikroskopischen Unebenheiten und chemischen Heterogenitäten, spielen die beschriebenen Pinning-Effekte eine wichtige Rolle. Es kommt zu einer Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ zwischen dem voranschreitenden Kontaktwinkel θ_{adv} und dem rückschreitenden Kontaktwinkel θ_{rec} [36]. Wirkt auf den



Abbildung zeigt einen Tropfen auf einer schiefen Ebene kurz vor Erreichen des kritischen Winkels α_c .

Tropfen nun eine externe Kraft, wie zum Beispiel die Gravitation auf einer schiefen Oberfläche, verliert der Tropfen seine symmetrische Form. Der Kontaktwinkel an der Vorderseite θ_{front} wird größer, der Kontaktwinkel an der Rückseite θ_{rear} wird kleiner. Die Situation ist in Abbildung 17 dargestellt. Diese Kontaktwinkelhysterese wirkt dem Abrutschen des Tropfens entgegen. Das Kräftegleichgewicht entlang der schiefen Ebene mit Neigungswinkel α kann wie folgt beschrieben werden:

$$F_{ext} = mg\sin\alpha = \sigma_{lv}Rk(\cos\theta_{front} - \cos\theta_{rear})$$
(4.1)

mit der Masse m der Flüssigkeit und der Erdbeschleunigung g. Der dimensionslose Faktor k beschreibt den Einfluss der Form des Tropfens.

Die rechte Seite von Gleichung 4.1 wird in der Literatur allgemein als Rückhaltekraft bezeichnet [37]. Sie erreicht ihr Maximum F_{max}

37

beim kritischen Neigungswinkel α_c , wenn die maximalen Winkel $\theta_{front} = \theta_{adv}$ und $\theta_{rear} = \theta_{rec}$ erreicht sind:

$$F_{max} = \sigma_{lv} Rk(\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec}) \tag{4.2}$$

Wird der Neigungswinkel größer als α_c , übersteigt die Gravitation die Rückhaltekraft. Der Tropfen beginnt, die Ebene herunterzurutschen. Verschiedene Studien zeigen, dass Tropfen auch teilweise entpinnen können, bevor der Tropfen als Ganzes zu gleiten beginnt [38, 39]. An welcher Seite des Tropfens dieses Depinning beginnt, hängt maßgeblich von dem präparierten Anfangskontaktwinkel θ_{in} ab. Chou et al. [39] stellten fest, sobald man einen Winkel θ_{in} nahe an dem voranschreitenden Kontaktwinkel präpariert, startet das Depinning an der Vorderseite, sobald $\theta_{front} = \theta_{adv}$, während die Rückseite immobil bleibt. Santos et al. [38] zeigten, dass der Tropfen keine einseitige Bewegung zeigt, falls $\theta_{in} = \frac{\theta_{front} - \theta_{rear}}{2}$. Eine genaue Analyse der Evolution des Kontaktwinkels oder eine Variation der benetzten Oberfläche bieten diese Studien allerdings nicht. Darüber hinaus enthielten diese Studien Simulationen mit der Software "Surface Evolver", welche vor allem zur Simulation von statischen Benetzungszuständen geeignet ist. Im Nachfolgenden sollen deshalb die Kontaktwinkeldynamik für verschiedene Flüssigkeiten auf verschiedenen Oberflächen (neutral benetzend, hydrophil und topographisch strukturiert) untersucht werden. Unterstützt werden diese Experimente durch Simulationen mit der "Lattice-Boltzmann-Methode"(LBMs) der Gruppe von Nishith Verma vom Indian Institute of Technology (Kanpur, Indien). Mit Hilfe der LBMs können dann numerisch auch Situationen untersucht werden, die experimentell nicht realisiert werden können.

4.2 KONTAKTWINKELMESSUNGEN UNTER DEM EINFLUSS ÄU-SSERER KRÄFTE

Im folgenden Abschnitt wird die Kontaktwinkeldynamik verschiedener Flüssigkeiten in Abhängigkeit von ihrem initialen Kontaktwinkel und der topographischen Beschaffenheit des Substrates unter dem Einfluss einer externen Kraft untersucht.

4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden mit drei unterschiedlichen Flüssigkeiten durchgeführt: Ethylenglykol mit einer Reinheit von 98, 3%, Glyzerin mit einer Reinheit von 99,5% und ultrareines Wasser. Diese Flüssigkeiten besitzen unterschiedliche Polaritäten sowie unterschiedliche Oberflächenspannungen. Als Substrat wurde Silizium verwendet, welches, wie in Kapitel 3 beschrieben, gereinigt wurde. Die Substrate wurden anschließend mit OTS beschichtet. Für Wasser resultierte diese Beschichtung in einem Kontaktwinkel von $114^{\circ} \pm 9^{\circ}$, für Glyzerin in einem Kontaktwinkel von $91^{\circ} \pm 6^{\circ}$ und $81^{\circ} \pm 8^{\circ}$ für Ethylenglykol. Diese Substrate werden im weiteren Verlauf als neutral benetzende Substrate zusammengefasst.

Um hydrophile Proben zu erhalten, wurde ein Teil der mit OTS beschichteten Substrate mit Stickstoffplasma behandelt (vgl. Kapitel 3). So wurde für Wasser ein Kontaktwinkel von $49^\circ \pm 8^\circ$ erreicht, für Glyzerin ein Kontaktwinkel von $46^\circ \pm 12^\circ$ und $31^\circ \pm 6^\circ$ für Ethylenglykol. Diese Proben werden im Folgenden als hydrophile Substrate bezeichnet.

Um den Einfluss rauer Oberflächen auf die Kontaktwinkeldynamik zu untersuchen, wurde eine dritte Art von Substraten verwendet. Diese Oberflächen bestehen aus strukturiertem Silizium mit parallel angeordneten Dreieckgräben. Die Gräben sind 3 μm tief und 4,2 μm breit. Die Dreiecksubstrate wurden wie die neutral benetzenden Substrate gereinigt. Das Pinning (vgl. Kapitel 2) an den Kanten der Dreiecke resultierte in einer großen Kontaktwinkelhysterese, nämlich 117° ± 45° bei Wasser, für Glyzerin 104° ± 56° und 102° ± 53° für Ethylenglykol. Wir bezeichnen diese Proben als topographische Substrate.

Um das Verhalten der abrutschenden Tropfen zu untersuchen, wurde ein motorisiertes Goniometer (Multiscope, Optrel) benutzt. Die Probe



ABBILDUNG 18: Auswertung des voranschreitenden Kontaktwinkels θ_{adv} (links) und des rückschreitenden Kontaktwinkels θ_{rec} (rechts) mit Hilfe der Matlabroutine.

wurde im Rotationszentrum platziert. Anschließend wurden Tropfen mit einem Volumen von 50, 20, 10 oder 5 μl mit Hilfe einer Mikroliterpräzisionspipette (Gilson, USA) auf die Probe aufgesetzt. Senkrecht und parallel zur Rotationsachse des Goniometers wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Kameras und Objektive platziert, welche die Position und Form des Tropfens während einer kontinuierlichen Drehung mit 0,114°/s aufzeichnen. Die aus der Seitenansicht gewonnenen Bilder wurden mit Hilfe einer selbstgeschriebenen Matlabroutine (vgl. Anhang A) ausgewertet. Dieses Routine ermittelt die Kontur des Tropfens sowie die Position des Substrates und passt anschließend eine elliptische Kurve an die rechte und linke Flanke des Tropfens an. Als stabiles Kriterium für die Länge dieser Kurve wurde 85% der Tropfenhöhe ermittelt. Aus dem Schnitt von Ellipse und Substratlinie wurde danach der voran- beziehungsweise rückschreitende Kontaktwinkel mit subpixel-Präzision ermittelt. Diese Prozedur ist exemplarisch in Abbildung 18 wiedergegeben. Die so erhaltenen Winkel wurden danach als Funktion des Drehwinkels α in eine Datei geschrieben. Anzumerken bleibt, dass das Programm auf diese Weise auf topographischen Substraten den sogenannten Wenzel-Kontaktwinkel [39] misst, also den Winkel relativ zur Substratlinie.

Die Bilder, die aus der Draufsicht gewonnen wurden, wurden hauptsächlich zur Kontrolle der Tropfenform genutzt, um eine symmetrische Form während des Rotationsvorgangs zu garantieren.



ABBILDUNG 19: Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der maximalen Rückhaltekraft vom kritischen Neigungswinkel α_c . Gleichung 4.4 wurde an die Daten angepasst(rote Linie) mit k als einzigem Anpassungsparameter. Die grünen Linien zeigen die experimentelle Unsicherheit.

4.2.2 Analyse der Rückhaltekraft auf verschiedenen Oberflächen

In der aktuellen Forschung existieren viele Untersuchungen über den Formfaktor k [40, 41, 42, 43, 44] sowohl auf theoretischer als auch auf experimenteller Ebene. Die gefundenen Werte unterscheiden sich jedoch erheblich und reichen von k = 1 bis $k = \pi$. Diese Unterschiede lassen sich teilweise durch verschiedene geometrische Annahmen über die Form des Tropfens erklären, aber auch identische Annahmen zeigen Abweichungen im gefundenen Wert. Auch findet man keine systematische Untersuchung über die Abhängigkeit der verwendeten Flüssigkeit beziehungsweise Oberfläche. Dies soll an dieser Stelle nun nachgeholt werden. Abbildung 19 zeigt die maximale Rückhaltekraft F_{max} , als Funktion des kritischen Neigungswinkels α_c , normiert mit der Gravitationskraft F_g . Ausgehend von:

$$F_{max} = \sigma_{lv} Rk(\cos \theta_{adv} - \cos \theta_{rec}) = F_g \cdot \sin(\alpha_c)$$
(4.3)

führt dies zu:

$$\frac{\sigma_{lv}R(\cos\theta_{adv} - \cos\theta_{rec})}{F_g} = \frac{1}{k}\sin(\alpha_c) \tag{4.4}$$

Auf diese Weise erhält man direkten Zugang zum dimensionslosen Rückhaltekraftfaktor k. Alle experimentellen Daten für die drei verschiedenen Flüssigkeiten auf drei verschiedenen Oberflächen sind in Abbildung 19 auf diese Weise aufgetragen. Als Radius R wurde dabei die halbe Breite des Tropfens senkrecht zur Bewegungsrichtung definiert (vgl. Abbildung 20). Alle Daten lassen sich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit einem einzelnen Formfaktor $k = 1,85 \pm 0,11$ beschreiben. Dies ist umso erstaunlicher, da die Tropfenform auf den verschiedenen Substraten sehr unterschiedlich ist, wie in Abbildung 20 gezeigt, sich aber dennoch mit einheitlich definiertem Radius R beschreiben lässt. Außerdem wurde für die Daten auf topographischen Substraten, wie bereits erwähnt, der Wenzelkontaktwinkel statt des Materialkontaktwinkels gemessen. Die Daten liegen damit in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen von Brown et al. [40] und El Sherinini et al. [41]. Andere Untersuchungen weichen mit Werten von $k = 1, k = \frac{\pi}{4}$ oder $k = \pi$ erheblich von den hier gemessenen Werten ab, obwohl sie ähnliche Annahmen über die Form des Tropfens zu Grunde legen, wie sie in dieser Arbeit gemacht wurden [42, 43, 44].

4.2.3 Evolution des Kontaktwinkels

Untersucht wurde die Kontaktwinkeldynamik von drei verschiedenen Flüssigkeiten unterschiedlicher Volumina auf drei verschiedenen Oberflächen. Die gesamte Übersicht der Messdaten ist in Anhang B zu finden. Abbildung 20 zeigt exemplarisch die experimentellen Daten des vorderen und hinteren Kontaktwinkels als Funktion des Drehwinkels.

Die initialen Kontaktwinkel in 20 a) und b) liegen näher am voranschreitenden Kontaktwinkel θ_{adv} , während er in 20 c) näher am rückschreitenden Kontaktwinkel θ_{rec} liegt. Mit steigendem Neigungswinkel α nähern sich nun sowohl θ_{front} als auch θ_{rear} ihren finalen Winkeln θ_{adv} beziehungsweise θ_{rec} an. Offensichtlich erreicht in den Fällen a) und b) θ_{front} zuerst diesen Grenzwert, in Fall c) zuerst θ_{rear} und die Kontaktlinie fängt an, sich an der entsprechenden Seite in Bewegung zu setzen. Die jeweils andere Kontaktlinie bleibt weiterhin immobilisiert, bis auch der zweite Kontaktwinkel seinen Grenzwert erreicht hat. Erst dann setzt sich der Tropfen als Ganzes in Bewegung. Abbildung 21 zeigt dieses Verhalten für die drei ausgewählten Fälle. Bemerkenswert bleibt der experimentelle Befund, dass beim Loslaufen einer Kontaktlinie auf einem strukturierten Substrat der Kontaktwinkel relativ zur Substratlinie nahezu konstant bleibt. Der Materialkontaktwinkel kann sich jedoch aufgrund des Pinning-Effekts (vgl. Kapitel 2) nur schrittweise bewegen.

In den durchgeführten Experimenten war der initiale Kontaktwinkel auf nicht strukturierten Substraten stets näher an θ_{adv} , im Fall der strukturierten Substrate jedoch stets näher an θ_{rec} . Eine systematische Analyse der Abhängigkeit der Kontaktwinkeldynamik von der anfänglichen Situation war deshalb auf experimenteller Ebene nicht möglich. Die Experimente liefern jedoch die Grundlage für die numerischen Simulationen der Gruppe Verma et al. vom Indian Institute of Technology (Kanpur, Indien). Das Wechselspiel zwischen Experiment und Numerik und die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden später in diesem Kapitel diskutiert. Zwei generelle Trends lassen sich aus den experimentellen Daten (vgl. Anhang B) jedoch ablesen: Die Kontaktwinkelhysterese ist auf neutral benetzenden Substraten kleiner als auf hydrophilen, auf topographischen Substraten ist sie am größten. Als direkte Konsequenz daraus wird der kritische Neigungswinkel α_c mit zunehmenden Tropfenvolumen größer(vgl. Abbildung 22).



ABBILDUNG 20: Die Abbildung zeigt die Kontaktwinkeldynamik von θ_{front} und θ_{rear} als Funktion des Drehwinkels α . Die Daten zeigen den Verlauf vom initialen Zeitpunkt bis zum Erreichen des kritischen Drehwinkels α_c , bei dem der Tropfen zu rutschen beginnt, am Beispiel von 50 μl Glyzerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μl Ethylenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzenden Substrat sowie 50 μl Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch strukturiertem Substrat. Die Pfeile zeigen die Kontaktlinie an, welche sich zuerst in Bewegung setzt. Zusätzlich zeigt die Abbildung optische Aufnahmen der Tropfen zum Zeitpunkt $\alpha = \alpha_c$.



ABBILDUNG 21: Die Abbildung zeigt die Position der vorderen (schwarz) und hinteren Kontaktlinie (rot) am Beispiel von 50 μl Glyzerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μl Ethylenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzenden Substrat sowie 50 μl Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch strukturiertem Substrat. Die grüne Linie kennzeichnet den Punkt, an dem der erste Kontaktwinkel seinen Grenzwert erreicht und die erste Kontaktlinie immobilisiert wird. Die blaue Linie kennzeichnet α_c , an dem der Tropfen zu rutschen beginnt.



ABBILDUNG 22: Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des kritischen Neigungswinkels vom Volumen des Tropfens.

4.2.4 Einfluss der initialen Situation auf die Kontaktwinkeldynamik

Das Konzept der Rückhaltekraft und die Bewegung der Kontaktlinie wurde in dem vorangegangenen Kapitel erklärt. Ob der kritische Neigungswinkel jedoch vom initialen Kontaktwinkel abhängt, konnte nicht geklärt werden. Diese Fragestellung soll nun mit Hilfe der numerischen Simulationen untersucht werden.

Auf die genauen Details der Lattice-Boltzmann-Methode, wie sie von der Gruppe Verma et al. benutzt wurde, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Diese können in der gemeinsamen Veröffentlichung der Gruppe Verma et al. nachgelesen werden. [45].

Abbildung 23 zeigt die Anpassung der Simulationen an die experimentelle Situation. Die Simulation ist in der Lage, mit denselben Parametern für die verschiedenen Oberflächen und Flüssigkeiten, die wesentlichen Merkmale der Experimente nachzustellen. Bei gleichen Startbedingungen wurden dieselben Grenzwinkel für θ_{front} und θ_{rear}



ABBILDUNG 23: Die Abbildung zeigt die Anpassung der Simulationen an die experimentellen Daten am Beispiel von 50 μ l Glyzerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μ l Ethylenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzenden Substrat sowie 50 μ l Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch strukturiertem Substrat.



ABBILDUNG 24: Die Abbildung zeigt den Vergleich der Tropfenform in Experiment (oben) und Simulation (unten) für einen 50 μl Wassertropfen auf einem topographischen Substrat.

erreicht. Auch das asynchrone Loslaufen der vorderen und hinteren Kontaktlinien wurde korrekt wiedergegeben.

Ebenso wurde die Form des Tropfens während des Neigungsvorgangs genau verglichen. Abbildung 24 zeigt einen Vergleich der Tropfenformen. Auch hier zeigt sich die Stabilität der Gegenüberstellung. Die Form des initialen Tropfens (24 a), die transienten Tropfen und das partielle Loslaufen der hinteren Kontaktlinie (24 b) sowie die Situation bei $\alpha = \alpha_c$ (24 c) werden korrekt wiedergegeben. Leichte Abweichungen bei der Form der transienten Tropfen rühren von der Größe des Simulationsnetzes ab, welches nicht feinmaschig genug war, um die Größe der Gräben im Experiment zu erfassen. Die Gräben in der Simulation waren deshalb etwas größer als im Experiment.

Nachdem die Simulation nun mit Hilfe der experimentellen Daten kalibriert war, wurde eine detaillierte Studie der Abhängigkeit der Kontaktwinkeldynamik von θ_{in} durchgeführt, wie sie in Abbildung 25 zu sehen ist. Der initiale Kontaktwinkel wurde kontinuierlich zwischen θ_{adv} und θ_{rec} variiert. Für nicht strukturierte Substrate zeigt diese Studie (25 a und b), dass die Kontaktlinien immobilisiert bleiben bis einer der Winkel seinen Grenzwert erreicht. An dieser Seite beginnt nun die Bewegung mit konstantem Kontaktwinkel, während die gegenüberliegende Linie weiter stillsteht. Entscheidend dafür, an welcher Seite die



ABBILDUNG 25: Die Abbildung zeigt die exemplarische Parameterstudie für 50 μl Glyzerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μl Ethylenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzenden Substrat sowie 50 μl Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch strukturiertem Substrat.

Bewegung beginnt, ist einzig, ob θ_{in} näher an θ_{adv} oder an θ_{rec} liegt. Gleichzeitiges Loslaufen beider Kontaktlinien ist nur zu beobachten, wenn der initiale Kontaktwinkel $\theta_{in} = \frac{\theta_{adv} + \theta_{rec}}{2}$ ist, was mit den Ergebnissen von [38] übereinstimmt. Weiterhin zeigt die Studie, dass für diese Substrate der kritische Neigungswinkel unabhängig von der gewählten Ausgangssituation ist.

Für die topographischen Substrate zeigte sich ein sehr ähnliches Verhalten. Auch hier hängt das Verhalten lediglich von der Wahl von θ_{in} ab. Der experimentelle Befund, dass der Wenzelwinkel nach dem Entpinnen konstant bleibt, wurde ebenfalls in der Simulation beobachtet. Als wesentlicher Unterschied zwischen strukturierten und nicht strukturierten Substraten stellte sich das Verhalten der Kontaktwinkel während des Neigungsvorgangs heraus. Auf flachen Substraten zeigt sich ein nichtlinearer Verlauf der Kontaktwinkelvariation. Die Winkel nähern sich asymptotisch ihren Grenzwerten an. Für strukturierten Gberflächen ist der Verlauf jedoch annähernd linear.

4.3 FAZIT

Untersucht wurde das Verhalten des Kontaktwinkels eines Tropfens auf verschiedenen Oberflächen unter dem Einfluss der Gravitation. Der kritische Neigungswinkel und die maximale Rückhaltekraft wurden bestimmt und liegen in guter Übereinstimmung mit ihrer analytischen Herleitung. Gemessen wurde ein universeller Formfaktor $k = 1,85 \pm 0,11$ für alle verwendeten Kombinationen aus Flüssigkeit und Oberfläche.

Während des Neigungsvorgangs wurde ein partielles Loslaufen der vorderen beziehungsweise hinteren Kontaktlinie beobachtet, je nach Wahl des intialen Kontaktwinkels. Gleichzeitiges Loslaufen ist nur möglich, wenn $\theta_{in} = \frac{\theta_{adv} + \theta_{rec}}{2}$. Es wurde kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten auf flachen und strukturierten Substraten festgestellt, solange die Strukturen klein gegenüber der Tropfengröße waren. Dies ist erstaunlich, da sich die Kontaktlinie auf strukturierten Oberflächen nicht frei bewegen kann, sondern an den Kanten der Strukturen immobilisiert wird und sich deshalb nur schrittweise bewegt. Sowohl im Experiment als auch in der Simulation blieb der Wenzelwinkel während dieser Bewegung jedoch konstant.

5

BENETZUNGSPHÄNOMENE AUF TOPOGRAPHISCHEN SUBSTRATEN

5.1 STAND DER FORSCHUNG

Miniaturisierung spielt heute eine große Rolle in vielen Anwendungen in Physik, Chemie, Biologie und Ingenieurswissenschaften. In sogenannten "Lab-on-a-chip" Elementen werden die Funktionalitäten ganzer Labore mit Hilfe von mikrofluidischen Systemen auf die Größe einer Kreditkarte verkleinert [46, 47].

Eine fundamentale Fragestellung in diesem Bereich bleibt dabei die Schnittstelle zwischen der makroskopischen Welt und dem mikrofluidischen Apparat, oder besser: Wie ist es möglich, kleinste Mengen an Flüssigkeiten gezielt an die Stellen zu führen, an denen sie im miniaturisierten Labor benötigt werden? In der Praxis gibt es dafür zwei grundsätzliche Lösungsansätze. Die erste Möglichkeit stellen glatte Oberflächen mit Strukturen unterschiedlicher Benetzbarkeit dar [48, 49, 50, 51]. Ein grundsätzlicher Nachteil dieser Methode ist, dass Gleichgewichtsstrukturen auf solchen glatten Oberflächen stets einen positiven Laplace-Druck haben (vgl. Kapitel 2). Die Flüssigkeiten können in diesem Fall nicht von kleineren Strukturen aufgenommen werden, die einen höheren Laplace-Druck haben. Sie müssen daher auf andere Weise vom Reservoir zum Zielort geführt werden. Eine zweite Möglichkeit bieten daher sogenannte offene mikrofluidische Systeme. Der Flüssigkeit wird dabei eine strukturierte Oberfläche angeboten [52, 53]. Flüssigkeiten tendieren dazu, Ecken zu benetzen anstatt glatter Oberflächen, falls der Kontaktwinkel klein genug ist. In Abhängigkeit von Kontrollparametern wie Kontaktwinkel und Geometrie der

Struktur finden sich eine Vielzahl unterschiedlicher Benetzungsmorphologien. Diese sollen im folgenden Kapitel vorgestellt werden, bevor sich den durchgeführten Experimenten mit trapezförmigen Strukturen zugewandt wird.

5.1.1 Benetzungsstrukturen am unendlichen Spalt

Betrachten wir zunächst die einfachste denkbare Topographie mit nur einer Kante: ein unendlicher Spalt mit Öffnungswinkel α (vgl. Abbildung 26). Dieses System wird allein durch den Kontaktwinkel θ und den Öffnungswinkel α bestimmt. Hat eine Flüssigkeit einen kleinen Kontaktwinkel $\theta < (90^\circ - \alpha/2)$, so wird sich eine Struktur mit negativer Krümmung, also mit negativem Laplace-Druck, ausbilden. Man nennt diese Morphologie Eckkeil (Abkürzung W, vom englischen "wedge").

Ist hingegen $\theta > (90^\circ - \alpha/2)$, so wird sich die Flüssigkeit in eine Morphologie mit positivem Laplace-Druck begeben. Diese Struktur wird als Ecktropfen bezeichnet (Abkürzung cD, vom englischen "corner drop").

Diese beiden Morphologien sind die einzigen, die in einem unendlichen Spalt zu erwarten sind. Das entsprechende Morphologiediagramm ist in Abbildung 27 zu sehen. In der oberen Region erwartet man die Tropfenstruktur, in der unteren die Keilstruktur. Die durchgezogene Linie entspricht gerade einem Laplace-Druck von Null bei $(90^{\circ} - \alpha/2)$.



ABBILDUNG 26: Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsszenarien am unendlichen Spalt. Bild a) zeigt den Öffnungswinkel α und den Grenzwinkel 90° – (α /2)). Abbildung b) und c) zeigen die möglichen Morphologien Eckkeil mit negativem Laplace-Druck, bzw. Ecktropfen mit positivem Laplace-Druck.



ABBILDUNG 27: Die Abbildung zeigt das Morphologiediagramm für Morphologien am unendlichen Spalt in Abhängigkeit von Öffnungswinkel und Kontaktwinkel.



ABBILDUNG 28: Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsformen an der Stufe. Abbildung a) zeigt die bestimmenden Parameter α und h, b) und c) die schon vom Spalt bekannten Morphologien. Abbildung d) und e) zeigen den Querschnitt eines flüssigen Zylinders beziehungsweise den flüssigen Klecks.

5.1.2 Benetzungsmorphologien an einer Stufe

Fügt man der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Topographie eine weitere Kante hinzu, so erhält man eine Stufe. Eine solche Stufe wird durch ihren Stufenwinkel α und durch die Stufenhöhe *h* beschrieben (vgl. Abbildung 28).

Für kleine Volumina erhalten wir an einer solchen Stufe dieselben Morphologien, wie sie am Spalt vorgefunden wurden, da die Flüssigkeit die Endlichkeit der Stufe noch nicht spürt. Dies geschieht erst, wenn das Volumen der Flüssigkeit hinreichend groß ist, um die obere Kante der Stufe zu erreichen. Die Dreiphasenkontaktlinie wird dann dort gepinnt. Vergrößert man das Volumen weiterhin, läuft die Flüssigkeit nicht etwa, wie man zuerst erwarten würde, über die Stufe hinaus. Stattdessen entstehen in Abhängigkeit von α und θ zwei neue mögliche Morphologien. Zum einen ein langes Filament mit homoge-



ABBILDUNG 29: Numerische Simulationen einer flüssigen Zigarre (links) und eines flüssigen Klecks (rechts). Die Abbildung ist [52] entnommen (with kind permission from Springer Science and Business Media).

nem Querschnitt, in der Literatur als flüssige Zigarre (vgl. Abbildung 3 d) bezeichnet. Zum anderen ein örtlich konzentrierter Tropfen, in der Literatur als flüssiger Klecks bezeichnet (vgl. Abbildung 28 e) . Abbildung 29 zeigt numerische Simulationen einer flüssigen Zigarre und eines flüssigen Klecks, die von Brinkmann et al. mit der Software "Surface Evolver" durchgeführt wurden [52].



ABBILDUNG 30: Morphologiediagramm für eine Stufe bei festem Stufenwinkel $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Die durchgezogene Linie zeigt den Übergang zwischen Zigarren- und Klecksmorphologie. Im Bereich zwischen den gestrichelten Linien sind beide Morphologien möglich. Die Abbildung ist [52] entnommen (with kind permission from Springer Science and Business Media).

Außer dem Kontaktwinkel und dem Stufenwinkel kommt für hinreichend große Kontaktwinkel, im Gegensatz zum Spalt, an einer Stufe das normierte Volumen $V_r = \frac{V}{h^3}$ als Parameter hinzu. Er bildet das Kriterium, ob lediglich die Spaltstrukturen zu erwarten sind, oder ob sich die beiden neuen Morphologien ausbilden können. In Abbildung 30 ist das Morphologiediagramm für eine Stufe bei festem Stufenwinkel $\alpha = \frac{\pi}{2}$ zu sehen, wie es von Brinkmann et al. erschlossen wurde [52].

5.1.3 Benetzungsmorphologien in dreieckigen Gräben

Beim Erweitern der Topographie um eine weitere Kante erhält man einen Dreieckgraben. Diese Strukturen wurden von Krishnacharya Kare für den Fall von symmetrischen Gräben studiert [32]. Charakterisiert werden solche Gräben über ihren Öffnungswinkel α beziehungsweise ihren Kantenwinkel $\psi = 90^{\circ} - (\alpha/2)$ (vgl. Abbildung 31). Reicht das Volumen der Flüssigkeit nicht aus, um die Kanten der Topographie zu erreichen, ist die Situation identisch mit dem Spalt. Wieder entstehen Eckkeil und Ecktropfen, die in Abbildung 31 sowohl schematisch als auch in Form einer Rasterkraftmikroskopieaufnahme gezeigt werden.

Vergrößert man nun das Volumen soweit, dass die Flüssigkeit die Kanten des Grabens erreicht, setzt wieder der Pinning-Effekt ein. Drei neue mögliche Strukturen sind die Folge, in Abhängigkeit von Kontaktwinkel und Kantenwinkel. Der Kantenwinkel jedoch ist im betrachteten Experiment durch die Kristallstruktur von Silizium fest vorgegeben.

Für kleine Kontaktwinkel bildet sich ein Filament mit negativer Krümmung, also negativem Laplace-Druck, aus (F^-). Diese erstrecken sich über die ganze Länge des Grabens. Erhöht man den Kontaktwinkel bei gleichbleibendem Kantenwinkel, sind endliche Filamente mit positivem Laplace-Druck die Folge (F^+). Für große Kontaktwinkel kann die Flüssigkeit das Pinning überwinden und bildet eine den Graben überspannende Tropfenstruktur. Man spricht in diesem Fall vom überlaufenden Tropfen (D). Diese Fälle sind in Abbildung 32 präsentiert.



ABBILDUNG 31: Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungszustände in Dreieckgräben für den Fall kleiner Volumina. Bild a) ist die schematische Darstellung der Topographie, b) und c) zeigen schematisch Keil beziehungsweise Tropfen. Die Bilder d) bis e) zeigen jeweils die reale Situation für diese Fälle, abgebildet mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie. Die Abbildung ist [32] entnommen.



ABBILDUNG 32: Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungszustände in Dreieckgräben für den Fall großer Volumina. Die Benetzungszustände negatives Filament, positives Filament und überlaufender Tropfen sind sowohl schematisch (Bild a bis c) als auch mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (Bild d bis e) dargestellt. Die Abbildung ist [32] entnommen.



ABBILDUNG 33: Morphologiediagramm in Dreieckgräben mit Kantenwinkel ϕ für große Volumina. Die Abbildung ist [32] entnommen.

Abbildung 33 zeigt das Morphologiediagramm für den Fall der Dreieckgräben. In der unteren, violetten Region findet man Filamente mit negativer Krümmung über die Länge des Grabens. In der oberen, grünen Region findet man die überlaufenden Tropfen. In der mittleren Region koexistieren sowohl Filamente mit positivem Laplace-Druck als auch Tropfenmorphologien. Bei den positiven Filamenten handelt es sich um eine metastabile Gleichgewichtsstruktur. Welche dieser beiden Strukturen sich in dieser Region ausbildet, hängt daher von der Vorgeschichte der Probe ab. Startet man mit Flüssigkeit in Form eines Tropfens und verringert den Kontaktwinkel, so findet man auch Tropfen in der mittleren Region. Startet die Morphologie jedoch als negatives Filament und man erhöht den Kontaktwinkel, wird sich die Flüssigkeit zu einem Filament mit positiver Krümmung zusammenziehen. Tropfen erhält man in diesem Fall nur bei weiterer Erhöhung des Kontaktwinkels in der grünen Region.

5.1.4 Benetzungsmorphologien in rechteckigen Gräben

Die nächste logische Erweiterung der Oberflächentopographie um eine weitere Kante führt uns zu viereckigen Gräben. Diese wurden für den Spezialfall von Rechteckgräben von Seemann et al. [53] untersucht. Charakterisiert wird ein solcher Graben durch sein Aspektverhältnis X = h/w, also dem Verhältnis zwischen Breite w und Höhe h des Grabens. Die Untersuchung zeigte, dass der Kontaktwinkel die möglichen Morphologien in zwei unterschiedliche Regime teilt. Für Kontaktwinkel $\theta > 45^{\circ}$ erhält man die drei schon von den Dreieckgräben bekannten Morphologien, also negative und positive Filamente sowie überlaufende Tropfen.

Um die Strukturen für $\theta < 45^{\circ}$ zu verstehen, muss man sich bewusst werden, dass sowohl die linke als auch die rechte Seite eines Rechteckgrabens jeweils einen Spalt darstellen. Wie bereits dargelegt, findet man an Spalten für $\theta < (90^{\circ} - \alpha/2)$ in rechteckigen Topographien also $\theta < 45^{\circ}$ Eckkeile als mögliche Morphologie vor. Diese wurden auch von Seeman et al. in Koexistenz mit den Tropfen beziehungsweise Filamenten vorgefunden. Abbildung 34 zeigt Rastermikroskopiebilder der beschriebenen Flüssigkeitsformen.

In Abbildung 35 ist das zugehörige Morphologiediagramm zu sehen, welches in diesem Fall in Abhängigkeit von θ und X aus sieben unterschiedlichen Regionen besteht. Oberhalb von $\theta = 45^{\circ}$, dargestellt durch die gepunktete Linie, finden sich Tropfen (hellgrün), positive (hellblau) und negative Filamente (hellrot). Unterhalb dieses Bereichs befinden sich Tropfen und Filamente in Koexistenz mit den Eckkeilen, durch die jeweils dunklere Farbe illustriert. Einen weiteren Übergang fanden Seemann et al. zwischen gepinnten und nicht gepinnten Eckkeilen. Ist das Aspektverhältnis der Gräben klein, sind die Gräben also flach, reicht das Volumen der Keile aus, um die obere Kante zu erreichen und der Keil wird gepinnt. Für tiefe Gräben jedoch liegen ungepinnte Keile vor. Dieser Übergang ist im Morphologiediagramm durch die gestrichelte Linie eingezeichnet.



ABBILDUNG 34: Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsmorphologien in Rechteckgräben. Die Bilder a bis c zeigen die drei Morphologien für $\theta > 45^{\circ}$, während d bis e die Strukturen in Koexistenz mit den Eckkeilen für $\theta < 45^{\circ}$ zeigen. Die Abbildung ist [53] entnommen.Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A..



ABBILDUNG 35: Morphologiediagramm für rechteckige Gräben. Die durchgezogenen Linien stellen die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien, die weißen Rechtecke die zugehörigen experimentellen Daten, dar. Die Abbildung ist [53] entnommen.Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A.
5.2 BENETZUNGSEXPERIMENTE AUF TRAPEZFÖRMIGEN TOPO-GRAPHIEN

Was passiert nun, wenn wir uns Topographien zuwenden, die sowohl Merkmale von Dreieck- als auch von Rechteckgräben vereinen? Dies sollte in der vorliegenden Arbeit anhand von trapezförmigen Strukturen untersucht werden. Im Folgenden sollen die durchgeführten Benetzungsexperimente vorgestellt und mit einem, auf grundsätzlichen Überlegungen zur Stabilität flüssiger Filamente beruhenden, Morphologiediagramm verglichen werden.

5.2.1 Versuchsdurchführung

Um die möglichen Benetzungsmorphologien in trapezförmigen Topographien in Abhängigkeit von Oberflächengeometrie und Kontaktwinkel zu untersuchen, wurden strukturierte Siliziumwafer verwendet. Die Strukturen wurden mit der Software "AutoCad" selbst entworfen und von der Firma IMS Chips (Mainz, Deutschland) hergestellt. Bei den Strukturen handelte es sich um durch nasschemische Verfahren in das Silizium geätzte Trapezgräben. Dieses Herstellungsverfahren gewährleistet die glattest möglichen Oberflächen. Aufgrund des Kristallwinkels von Silizium haben die entstehenden Trapezgräben einen Kantenwinkel von $\psi = 54, 7^{\circ}$. Durch Variation der Grabenbreiten wurden Aspektverhältnisse von X = 0,05 bis X = 0,7 (vgl. Kapitel 3) erreicht, die typische Grabentiefe von h = 540 nm blieb dabei konstant. Der strukturierte Wafer bestand aus einer Vielzahl von einzelnen Proben. Auf jeder Probe mit einer Fläche von ungefähr $1 cm^2$ befanden sich sechs Felder parallel verlaufender Trapezgräben mit ansteigendem Aspektverhältnis. Mit Hilfe der in Kapitel 3 beschriebenen Silanisierungsmethoden wurden die Oberflächenenergien des Siliziums eingestellt. Mit Hilfe der Beschichtungen erreichten die Proben Materialkontaktwinkel zwischen $\theta = 0^{\circ}$ und $\theta = 82^{\circ}$ für Polystyrol. Das Probendesign ermöglichte es somit, jeweils 6 Aspektverhältnisse mit identischem Kontaktwinkel zu versehen. Insgesamt umfasste der Wafer drei verschiedene Probentypen, also 18 unterschiedliche Aspektverhältnisse. Die Tatsache, dass es im Fertigungsprozess zu leichten Abweichungen abhängig von der genauen Position der Probe auf dem Wafer kommt, erhöhte diese Anzahl weiter. Gleichzeitig bedeutet dies aber, dass das Aspektverhältnis jeder Probe vor Verwendung mit dem Rasterkraftmikroskop charakterisiert werden musste. Als benetzende Flüssigkeit wurde PS mit einem Molekulargewicht von $M_n = 2 \text{ kg/Mol}$ benutzt. Dieses wurde in Toluol gelöst und anschließend auf einen gereinigten Objektträger aufgeschleudert. Der enstandene Polymerfilm wurde in einer Kondensationskammer auf $T = 180^{\circ}$ erhitzt und aus der Gasphase auf die topographische Oberfläche abgeschieden. Die zu benetzende Probe hing dabei kopfüber über dem Polystyrol. Um die Kondensationsrate zu erhöhen, wurde die Probe dabei mit Hilfe eines Peltierelements auf $T = 10^{\circ}$ gekühlt. Die Menge an abgeschiedenem Polymer konnte über die Verweildauer in der Kammer eingestellt werden. Die benetzte Probe wurde anschließend aus der Kammer entfernt und die entstandenen Morphologien wurden bei Raumtemperatur in ihrem glassartigen Zustand unter dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Tatsache, dass jede Probe neben den strukturierten auch glatte Bereiche aufwies, auf denen sich ebenfalls Polystyrol ansammelte, ermöglichte es, auf derselben Probe auch den freien Kontaktwinkel mit dem AFM zu überprüfen.

5.2.2 Erschließung des Morphologiediagramms

Das Morphologiediagramm für trapezförmige Gräben wurde zusammen mit Dominik Michler im Rahmen seiner Diplomarbeit erstellt (vgl. [54]).

Den Berechnungen liegt die Tatsache zu Grunde, dass eine flüssige Morphologie stets versucht, ihre Gesamtenergie zu minimieren. Im thermodynamischen Gleichgewicht setzt sich diese Gesamtenergie zusammen aus der freien Grenzflächenenergie $E_f = \sigma \cdot A$ und der Volumenarbeit $E_v = p \cdot V$, die nötig ist, um eine Grenzfläche zu vergrößern beziehungsweise zu verkleinern. Hierbei bezeichnen σ die Oberflächenspannung, A die Fläche der Grenzflächen, V das Volumen der flüssigen Morphologien und p den in der Flüssigkeit vorherrschenden Druck. Die Gesamtenergie E_g schreibt sich also als:

$$E_g = E_f + E_v \tag{5.1}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht muss diese Energie ihr Minimum erreichen. Die notwendige Bedingung hierfür ist, dass die erste Variation der Gesamtenergie verschwindet :

$$\delta E_g = 0 \tag{5.2}$$

beziehungsweise

$$\delta E_f = \delta E_g. \tag{5.3}$$

Die hinreichende Bedingung für ein Minimum ist natürlich:

$$\delta^2 E_g > 0, \tag{5.4}$$

was sich dank des verschwindenden Anteils der Volumenarbeit schreiben lässt als

$$\delta^2 E_f > 0. \tag{5.5}$$

Führt man eine solche Stabilitätsanalyse für ein sich im Gleichgewicht befindliches, gepinntes Filament durch, ist anzunehmen, dass im Inneren der Morphologie ein konstanter Laplace-Druck herrscht. Dies ermöglicht es, die Analyse auf den zweidimensionalen Querschnitt zu reduzieren, indem man die Energien mit der Filamentlänge *H* reskaliert. Wir bezeichnen diese reskalierten Energien im Folgenden mit \hat{E}_g , \hat{E}_f und \hat{E}_v , den reskalierten Druck mit \hat{P} und das reskalierte Volumen mit \hat{V} . Führen wird diese Analyse nun speziell für den Fall tra-



ABBILDUNG 36: Schematische Darstellung eines Trapezgrabens mit flüssigem Filament. In der Abbildung sind die charakterisierenden Größen β , ψ , δ , w und l_p eingezeichnet.

pezförmiger Gräben mit Höhe h = 1, Breite w, Kantenwinkel ψ und Pinningwinkel β durch (vgl. Abbildung 36), so lässt sich \hat{E}_f schreiben als:

$$\hat{E}_f = 2\frac{\beta}{\hat{P}} - (w + \frac{2}{\sin\psi})\cos\psi, \qquad (5.6)$$

wobei

$$\hat{P} = \frac{2\sin\beta}{w + \frac{2}{\tan\psi}}.$$
(5.7)

Das auf die Filamentlänge H normierte Volumen errechnet sich zu :

$$\hat{V} = \frac{\beta - \cos\beta\sin\beta}{\hat{P}^2} + w + \frac{1}{\tan\psi}.$$
(5.8)

Mit den Bedingungen 5.3 und 5.4 lässt sich nun berechnen, wann ein solches Filament instabil wird. Dabei sind die Kriterien für die verschiedenen Übergänge vorzugeben.

Aus Kapitel 2 ist bekannt, dass der Übergang zwischen gepinntem Filament und Tropfenmorphologie gerade dann stattfindet, wenn der Pinningwinkel β so groß ist wie der Kontaktwinkel θ . In diesem Mo-



ABBILDUNG 37: Morphologiediagramm für trapezförmige Gräben mit Kantenwinkel $\psi = 54,7^{\circ}$. Die durchgezogenen Linien stellen die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien dar. D bezeichnet den Bereich, in dem nur überlaufende Tropfen vorgefunden werden, F+ und F- die Filamente mit positiver beziehungsweise negativer Krümmung. Die gestrichelte Linie zeigt den Bereich $\theta < (90^{\circ} - \alpha/2) = 27,35^{\circ}$, in dem die Koexistenz mit gepinnten (\pw) und ungepinnten Eckkeilen (\cw) möglich ist.

ment wird die Kontaktlinie wieder mobilisiert und die Morphologie kann den Graben verlassen. Für diesen Übergang sind also

$$\delta \hat{E}_f(\beta = \theta) = \delta \hat{E}_g(\beta = \theta) \tag{5.9}$$

und

$$\delta^2 \hat{E}_f(\beta = \theta) > 0. \tag{5.10}$$

zu lösen.

Der Übergang zwischen Filamenten mit positiver Krümmung zu Filamenten mit negativer Krümmung findet sich offensichtlich dort wieder, wo die Krümmung und damit der Laplace-Druck

$$\hat{P} = 0 \tag{5.11}$$

ist. Wie bereits bei den Rechteckgräben gezeigt, können auch bei den

hier untersuchten Trapezstrukturen flüssige Morphologien im Gleichgewicht mit Kantenbenetzung vorliegen, falls $\theta < (90^\circ - \alpha/2) =$ 27,35° ist. Dies ist jedoch nur möglich, falls ihr Laplace-Druck

$$\hat{P} = 2\sin\theta - 90^{\circ}\frac{\sin\psi/2}{l_w}$$
(5.12)

gleich dem der Filamentmorphologie ist. Dabei bezeichnet l_w die Höhe des Filaments im Trapezgraben.

Den Übergang zwischen Filamenten mit gepinnten und ungepinnten Eckmorphologien schließlich findet man an der Stelle, an der der Laplace-Druck einer ungepinnten ($l_p < 1$) gleich der einer gepinnten Eckmorphologie ($l_p = 1$) ist.

Abbildung 37 zeigt das auf diese Weise entstandene Morphologiediagramm für Trapezgräben mit einem Kantenwinkel $\psi = 54,7^{\circ}$.

5.2.3 Experimentelle Erschließung des Morphologiediagramms

Die theoretisch vorhergesagten Benetzungsstrukturen und Übergänge wurden ebenfalls experimentell untersucht. Abbildung 38 zeigt Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der gefundenen Flüssigkeitsmorphologien. Es wurden überlaufende Tropfen sowie negative und positive Filamente, des Weiteren negative Filamente mit gepinnten und ungepinnten Eckkeilen gefunden. Tropfen und positive Filamente mit gepinnten Eckkeilen, wie sie theoretisch vorhergesagt wurden, konnten nicht identifiziert werden, da die verwendeten experimentellen Grabengeometrien nur bis zu Aspektverhältnissen von X = 0,05 herunterreichten. Die fehlenden Morphologien werden allerdings für kleinere Werte von X erwartet (vgl. Abbildung 37).

Um die Position der Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen zu bestimmen, wurde der Morphologieraum in Abhängigkeit von X und θ kartographiert. Dafür wurden Proben mit Kontaktwinkeln zwischen $\theta = 0^{\circ}$ und $\theta = 82^{\circ}$ und Aspektverhältnissen zwischen X = 0,05 bis X = 0,5 benetzt und die enstehenden Morphologien abgebildet. Um den Ort der Übergänge zu bestimmen, wurde anschlie-



Abbildung 38: Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der vorhergesagten Morphologien für verschiedene Werte von θ und X

ßend zwischen den Positionen benachbarter, aber unterschiedlicher Morphologien gemittelt. Abbildung 39 zeigt das Ergebnis dieser Prozedur. Wie zu erkennen ist, stimmen die experimentell ermittelten Übergänge mit großer Präzision mit den theoretisch vorhergesagten Übergängen überein.

Betrachten wir nun das entstandene Morphologiediagramm. Bei den vorgefundenen Strukturen handelt es sich um überlaufende Tropfen (D), Filamente mit positiver und negativer Krümmung (F+) und (F-). Alle drei können für Kontaktwinkel $\theta < 27,35^{\circ}$ in Koexistenz mit gepinnten Eckmorphologien vorliegen (D\pw,F+\pw,F-\pw). Für sehr hohe Gräben, also für große Aspektverhältnisse *X*, können die Eckmorphologien das obere Ende des Grabens nicht mehr erreichen. Sie befinden sich deshalb in diesem Bereich im ungepinnten Zustand in Koexistenz mit negativen Filamenten (F-\cw). Trapezgräben stellen damit einen generalisierten Fall der Rechteckgräben dar. Die vorgefundenen Strukturen in beiden Topographien sind identisch. Vergleicht man die Diagramme genauer, fällt auf, dass der Koexistenzbereich bei Trapezgräben aufgrund des von $\psi = 90^{\circ}$ auf $\psi = 54, 7^{\circ}$ redu-



ABBILDUNG 39: Morphologiediagramm für trapezförmige Gräben mit Kantenwinkel $\psi = 54, 7^{\circ}$. Die durchgezogenen Linien stellen die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien dar. Die Messwerte zeigen die gemittelten experimentellen Daten zwischen verschiedenen Benetzungszuständen. Die Fehlerbalken entsprechen den Abständen der verschiedenen Strukturen auf beiden Seiten des Übergangs.

zierten Kantenwinkels wesentlich kleiner ist. Gleichzeitig nehmen die überlaufenden Tropfen mehr Raum im Morphologiediagramm ein, wodurch der Existenzbereich von Filamenten eingeschränkt wird. Dieser Trend wird bei Trapezgräben mit kleinerem Kantenwinkel weiter anhalten, bis für den Grenzfall $\psi = 0^\circ$, also einem flachen Substrat, nur noch Tropfen möglich sind.

Nur sehr enge Trapezgräben, also Gräben mit großem Aspektverhältnis, verhalten sich annähernd wie Dreieckgräben. Für diese Verhältnisse sind keine ausgeprägten Stufenmorphologien mehr möglich, da diese sich sonst berühren und zu Filamenten verschmelzen würden. Die Position des Übergangs zwischen (F+) und (F-), beziehungweise (F+) und (D), strebt daher für den Grenzwert X gegen ∞ asymptotisch gegen die Werte eines Dreieckgrabens mit Kantenwinkel $\psi = 54,7^{\circ}$ (vgl. Abbildung 33).

Für eine offene Mikrofluidik, die die Schnittstelle zu einem "Lab-ona-chip"-System darstellen soll, benötigt man Filamente, egal ob mit positiver oder negativer Krümmung, welche die Flüssigkeit weiterleiten. Koexistenz mit Stufenmorphologien wäre bei dieser Anwendung ebenfalls unerwünscht. Eine solches Interface sollte also im Filamentbereich des Morphologiediagramms konzipiert werden, wobei $\theta = 27,35^{\circ}$ eine weitere zusätzliche Vorgabe darstellt.

5.2.4 *Fazit*

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Benetzungsmorphologien in trapezförmigen Gräben untersucht. Ausgehend von den Forschungsergebnissen von Seemann et al. [53] und Khare et al. [32] an rechteckigen beziehungsweise dreieckigen Gräben stellte sich die Frage, wie sich eine Oberflächentopographie verhält, die Merkmale beider Geometrien enthält.

Zu diesem Zweck wurden Benetzungsexperimente an Trapezgräben in Abhängigkeit von Kontaktwinkel und Aspektverhältnis durchgeführt und verschiedene flüssige Morphologien identifiziert. Ausgehend vom Kapillarmodell wurde ein Morphologiediagramm erschlossen, welches die Übergänge zwischen den verschiedenen Strukturen vorhersagt. Anschließend wurden diese Übergänge, sofern sie von ihrem Aspektverhältnis zugänglich waren, experimentell mit großer Übereinstimmung verifiziert.

Die Untersuchung zeigte weiterhin, dass die verwendeten trapezförmigen Gräben nicht, wie zuerst angenommen, Merkmale von Dreieckgräben und Rechteckgräben vereinen. Die vorgefundenen Morphologien sind mit denen der Rechteckgräben identisch, lediglich die Positionen der Übergänge und die Größe der einzelnen Bereiche ändern sich aufgrund der unterschiedlichen Kantenwinkel. Erst für sehr große Aspektverhältnisse nähert sich das Verhalten der Trapezgräben asymptotisch dem Verhalten der Dreieckgräben an.

6

ENTNETZUNGSPHÄNOMENE IN FLÜSSIG-FLÜSSIG SYSTEMEN

Nachdem wir uns bisher ausschließlich Benetzungsszenarien auf festen Substraten zugewandt haben, wollen wir im Folgenden der Frage nachgehen: Was passiert, wenn auch das unterliegende Substrat eine Flüssigkeit ist und sich daher beim Entnetzungsvorgang auch deformiert?

Das Verständnis von Be- und Entnetzungsvorgängen in Schichtsystemen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten ist von großer Bedeutung für viele Anwendungen vom Flüssigkeitsfilm im menschlichen Auge [55] bis hin zur Fabrikation von Solarzellen [56]. Im Vergleich zu den Vorgängen auf festen Substraten fehlen immer noch viele grundsätzliche Bausteine zum Verständnis der Vorgänge an der flüssig-flüssig Grenzfläche. Zwar existieren zu diesem Thema einige wichtige Untersuchungen über die flüssigen Morphologien, die bei einem Entnetzungsvorgang auf einem flüssigen Substrat entstehen, sowohl auf experimenteller [57, 58, 59, 60] als auch auf theoretischer Seite [61, 62, 63]. Die Parameter sind aber zu unterschiedlich, um einen ernsthaften Vergleich anzustreben. Auch das Aufbrechen eines Flüssigkeitsfilms auf einer Flüssigkeit ist Bestandteil aktueller Forschung [64, 65, 66, 67], der Einfluss auf die spätere Entnetzungsdynamik wird dabei aber außer Acht gelassen.

Ziel des folgenden Kapitels ist nun, ein gesamtheitliches Bild über den Entnetzungsvorgang zwischen zwei Flüssigkeiten vom ersten Aufbrechen bis hin zu den Gleichgewichtsmorphologien zu erhalten. Zusammen mit der Gruppe von Wagner et al. (TU Berlin, Deutschland) wurde diese Fragestellung sowohl auf experimenteller als auch theoretischer Seite mit identischen Parametern studiert. Von theoretischer



Abbildung 40: Zeitserie eines PS 10k Films, der von einem PMMA 10k bei 140° C entnetzt.

Seite wurde das Problem mit Hilfe der sogenannten Dünnfilmnäherung studiert [68].

6.1 STAND DER FORSCHUNG

Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen soll zunächst der Vorgang der Entnetzung vorgestellt werden.

6.1.1 Entnetzungsszenario

Zwingt man eine Flüssigkeit mit negativem Spreitungsparameter in einen glatten homogenen Film, wird sie nicht in dieser Form verweilen (vgl. Kapitel 2). Stattdessen wird die Flüssigkeit versuchen, ihre Grenzflächenenergie zu minimieren und in ihre Gleichgewichtskonfiguration überzugehen. Abbildung 40 zeigt eine Zeitserie von Rasterkraftmikroskopieaufnahmen eines 20 nm dicken PS-Films, der von einem PMMA-Film mit einer Dicke von 700 nm entnetzt. Wie man erkennt, bricht der zunächst geschlossene PS-Film an mehreren Stellen auf, es bilden sich Löcher, welche immer weiter anwachsen. Dabei wird das entnetzende Material in Form eines sogenannten Randwulstes im Film transportiert. Treffen sich die Ränder mehrerer Löcher, wird der gemeinsame Rand instabil und zerfällt in einzelne Tropfen, welche die metastabile Gleichgewichtskonfiguration darstellen.

6.1.2 Der Kontaktwinkel nach Neumann

Um eine gesamtheitliche Untersuchung auf theoretischer und experimenteller Ebene durchzuführen, ist es wichtig, die wesentlichen Parameter des Systems, wie Viskosität, Oberflächenspannung und vor allem den Gleichgewichtskontaktwinkel zu bestimmen. Da sich beim Entnetzungsvorgang in einem flüssig-flüssig System nicht nur der obere Film sondern auch das flüssige Substrat verformt, reicht im Gegensatz zur Gleichgewichtssituation auf festen Substraten der Young'schen Kontaktwinkel zur Beschreibung nicht mehr aus. An der Dreiphasenkontaktlinie müssen hier sowohl die horizontalen als auch die vertikalen Komponenten der Kapillarkräfte ausgeglichen werden (vgl. Abbildung 41). Die geometrische Konstruktion dieses Kräftegleichgewichts wird als Neumannkonstruktion bezeichnet [69]. Das Kräftegleichgewicht führt zu

$$\sigma_a = \sigma_b \theta_t + \sigma_{ab} \theta_b \tag{6.1}$$

und

$$\sigma_b \sin \theta_t = \sigma_{ab} \sin \theta_b. \tag{6.2}$$

Hierbei bezeichnen θ_t und θ_b den oberen bzw. unteren Winkel bezüglich des horizontalen ungestörten Substrats.



ABBILDUNG 41: Konstruktion des Kontaktwinkels auf einem verformbarem Substrat nach Neumann.

Ausgehend von diesem Ansatz entwickelten Wyart et al. [61] eine Theorie für das Entnetzungsverhalten Newtonscher Flüssigkeiten in einem flüssig-flüssig System. Sie sagten eine Linsenform für die Randprofile während der Entnetzung voraus, wie sie in Abbildung 41 zu sehen ist, ähnlich dem Entnetzungsvorgang auf einem festen Substrat. Darüber hinaus unterteilten sie die Entnetzungsgeschwindigkeit in einem solchen System in zwei Regime. Für den Fall, dass die Viskosität der Flüssigkeit η_a viel kleiner ist als die des flüssigen Substrats η_b , sagten sie eine konstante Entnetzungsgeschwindigkeit unabhängig von der Viskosität des Substrats voraus:

$$v = \frac{\sigma_{ab}\theta^3}{12\ln(\sqrt{2})\eta_a} \tag{6.3}$$

Im Gegensatz dazu ist die Entnetzungsgeschwindigkeit im zweiten Regime $\frac{\eta_a}{\sigma} \gg \eta_b$ eine Funktion der Substratviskosität

$$v = \frac{\sigma_{ab}\theta^2}{12\eta_b} \tag{6.4}$$



ABBILDUNG 42: Entnetzungsraten von PS 64k (a) und PS 17.4k (b) auf PMMA mit verschiedenen Molekulargewichten. Die Abbildung ist [33] entnommen.

6.1.3 Entnetzungsdynamik in Abhängigkeit vom flüssigen Substrat

Ausgehend von diesen Überlegungen und den Arbeiten von Lambooy et al. [57] untersuchte Konstantina Kostourou im Rahmen ihrer Doktorarbeit die Entnetzungsgeschwindigkeit von PS auf PMMA in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des flüssigen Substrats [33]. Abbildung 42 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Kostourou konnte zeigen, dass für die Entnetzungsgeschwindigkeit, also die Geschwindigkeit, mit der ein im Polystyrol aufbrechendes Loch anwächst, nicht etwa, wie man zuerst erwarten würde, monoton mit der Substratviskosität abnimmt. Stattdessen stellte sie ein Minimum fest, dessen genaue Position vom Molekulargewicht des oberen Films abhängt.

Sowohl der monotone Abfall der Entnetzungsgeschwindigkeit für niedrige Molekulargewichte als auch der konstante Anteil für hohe Molekulargewichte liegen im Einklang mit den Voraussagen von Wyart et al.. Für das Minimum im Verlauf liefert die Theorie jedoch keine Erklärung. Sie stellt eher eine Dimensionsabschätzung für die Bereiche $\frac{\eta_a}{\sigma} \gg \eta_b$ und $\frac{\eta_a}{\sigma} \ll \eta_b$ dar als eine exakte analytische Formel.

6.1.4 Entnetzungsprofile im flüssig-flüssig System

Neben der Entnetzungsgeschwindigkeit untersuchte Kostourou ebenfalls die Form der beim Entnetzen entstehenden Profile. Abbildung 43 zeigt exemplarisch zwei dieser Messungen. Zu sehen ist ein radialer Querschnitt durch den Rand eines Loches in einem entnetzenden Film. Die durchgezogene braune Linie ist dabei die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft, die grüne Linie die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und flüssigem Substrat. Wie direkt zu erkennen ist, unterscheidet sich die Form der entnetzenden Flüssigkeit drastisch von der vorhergesagten Linsenform. Vielmehr beschreibt die flüssig-Luft Grenzfläche die Form einer gedämpften Schwingung, deren Ausprägung abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit ist. Auch die laterale Ausdehnung des Lochrandes ist wesentlich kleiner als erwartet.

Neben dieser offensichtlichen Diskrepanz zwischen experimentellem Befund und theoretischer Voraussage erkennt man, dass auch die entnetzende Flüssigkeit Einfluss auf die Form der flüssig-flüssig Grenzfläche hat. Betrachtet man die linke Seite von Abbildung 43, so fällt auf, dass sich der Verlauf der flüssig-flüssig Grenzfläche nahe der Kontaktlinie für niedrigviskose Flüssigkeiten stark vom Verlauf für den hochviskosen Fall unterscheidet. Für große Viskositäten scheint die Grenzfläche eine Schwingung durchzuführen, deren Minimum unterhalb der ungestörten flüssig-flüssig Grenzfläche liegt. Für niedrige Viskositäten hingegen fällt die Deformation monoton zum ungestörten Film hin ab.



ABBILDUNG 43: Zu sehen sind Querschnitte der Entnetzungsprofile für PS 17.4k auf PMMA 62k (a) und PS 100k auf PMMA 62k (b). Die rechte Abbildung zeigt jeweils den kompletten Querschnitt, die linke eine Vergrößerung des Bereichs nahe der Dreiphasenkontaktlinie. Die Abbildung ist [33] entnommen.

6.2 ENTNETZUNGSEXPERIMENTE IN FLÜSSIG-FLÜSSIG SYSTE-MEN

Aufgrund der aufgezeigten Unstimmigkeiten bei Entnetzungsvorgängen in flüssig-flüssig Systemen wurde in dieser Arbeit, zusammen mit der Gruppe von Barbara Wagner (TU Berlin), eine gemeinsame theoretische sowie experimentelle Studie des Problems angestrebt. Der komplette Entnetzungsvorgang sollte vom Aufbrechen der ersten Löcher bis hin zur Gleichgewichtskonfiguration erschlossen werden. Um diese Gegenüberstellung physikalisch sinnvoll zu gestalten, mussten dafür zuerst die für die Simulation nötigen Eingangsgrößen bestimmt werden. Neben den leicht zu bestimmenden Parametern wie Filmdicke und Temperatur sind dies die Polymerviskositäten sowie das ef-



ABBILDUNG 44: Dreidimensionale Abbildung einer Entnetzungsstruktur. Zu sehen ist in Grün und Rot die Polymer-Luft Grenzfläche, in Hellblau die separat gemessene Polymer-Polymer Grenzfläche. In Dunkelblau ist die Position des Siliziums angedeutet.

fektive Grenzflächenpotential des PS/PMMA Systems. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, liegt der experimentelle Zugang zum Grenzflächenpotential in den Gleichgewichtskontaktwinkeln. Die folgenden Untersuchungen starten also am Ende des Entnetzungsvorgangs, an dem sich die Tropfen im Gleichgewicht befinden.

6.2.1 Versuchsdurchführung

Für die Experimente wurden, wie in Kapitel 2 beschrieben, dünne PS-Filme auf Glimmer präpariert. Als flüssiges Substrat wurde PM-MA aus der Lösung auf gereinigtes Silizium aufgeschleudert, wobei die Dicke des Films durch die Konzentration der Toluollösung und die Drehgeschwindigkeit bestimmt wird. Danach wurden die entstandenen Filmdicken beider Filme mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops kontrolliert. Hatten die Schichten die gewünschte Dicke, wurde der Polystyrolfilm zuerst vom Glimmer auf Reinstwasser (MilliporeTM) und von dort auf das PMMA Substrat übertragen.

Um den Entnetzungsvorgang zu starten, wurde das flüssig-flüssig System mit Hilfe der im Rasterkraftmikroskop befindlichen Heizplatte auf $T = 140^{\circ}$ C geheizt. Diese Temperatur liegt über der Glasübergangstemperatur beider Polymere und sie befinden sich daher im flüssigen Zustand. Der Entnetzungsvorgang wurde danach in-situ mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet. Um die Polymer-Polymer Grenzfläche ebenfalls mit dem Rasterkraftmikroskop abzubilden, wurden die Proben zum gewünschten Zeitpunkt auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bei dieser Temperatur sind beide Polymere wieder glasartig und die Probe kann leicht gelagert oder gehandhabt werden. Die obere Schicht, also das Polystyrol, wurde danach mit Hilfe des selektiven Lösungsmittels Cyclohexan abgelöst und vollständig entfernt. Die neue PMMA-Luft Grenze, die dabei zum Vorschein kommt, entspricht gerade der ehemaligen PS-PMMA Grenzfläche und kann danach in einem zweiten Schritt abgebildet werden. Durch die Kombination beider Messungen erhält man das volle dreidimensionale Profil der Entnetzungsstrukturen. Abbildung 44 zeigt eine mit dieser Methode erhaltene Abbildung.

Bei der beschriebenen Methode kann der Entnetzungsvorgang nach dem Ablösen des oberen Films nicht fortgesetzt werden. Zur Erstellung von Zeitserien, die die Informationen aller Grenzflächen beinhalten, müssen daher viele Proben mit denselben Parametern hergestellt werden und diese zu verschiedenen Zeitpunkten gestoppt und abgebildet werden. Dies bedeutet einen erhöhten experimentellen Aufwand.

6.2.2 Messung der Gleichgewichtskontaktwinkel

Ziel dieses Abschnitts ist es, den Gleichgewichtskontaktwinkel und die Oberflächenspannung des PS-PMMA-Luft Systems zu bestimmen,



ABBILDUNG 45: Die Abbildung zeigt die in-situ Rasterkraftmikroskopiemessung der Form der Polystyrol-Luft Grenzfläche in Abhängigkeit der Temperatur von $T = 145^{\circ}$ C bis $T = 25^{\circ}$ C.

indem die auf dem PMMA schwimmenden Polysteroltropfen untersucht werden. Die existierenden Werte in der Literatur [70, 71] sind nicht genau genug, um mit ihrer Hilfe exakte Vorhersagen zu treffen. Wie bereits erwähnt, wurden die PS-Luft Grenzfläche im flüssigen Zustand bei $T = 140^{\circ}$ C untersucht, die PMMA-PS Grenzfläche jedoch im glasartigen Zustand bei $T = 25^{\circ}$ C. Abbildung 45 zeigt, dass die PS-Luft Grenze sich beim Abkühlen verändert. Ein Tropfen zum Beispiel, der sich bei $T = 140^{\circ}$ C noch 12 nm über dem Substrat erhebt, hat bei $T = 25^{\circ}$ C nur eine Höhe von 4 nm. Bevor also die Kontaktwinkel aus den Tropfenkonturen ermittelt werden können, muss sichergestellt werden, ob und wie sich die Polymer-Polymer Grenzfläche beim Abkühlen verändert, um zu gewährleisten, dass die aus den kombinierten Profilen gewonnenen Kontaktwinkel auch der realen Situation entsprechen.

Die obere Abbildung 46 zeigt, dass sich der Radius des Tropfens während des Abkühlvorgangs innerhalb der experimentellen Genauigkeiten nicht verändert. Die beobachtete Änderung der Tropfenhöhe ist



ABBILDUNG 46: Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Radius (oben) und der Höhe (unten) eines Polysteroltropfens von der Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf der Höhenänderung, der alleine durch thermische Expansion verursacht wird. Der grau schattierte Bereich gibt dabei die experimentelle Unsicherheit der Expansionskoeffizienten an.

komplett reversibel und ist, genau wie der konstante Radius, unabhängig von der verwendeten Heiz- beziehungsweise Kühlrate. Die Raten wurden von Millisekunden bis hin zu mehreren Stunden variiert. Diese beiden Befunde legen nahe, dass sich der Winkel zwischen der ungestörten Substratoberfläche und der PS-PMMA Grenzfläche θ_b nicht ändert. Für eine solche Änderung wäre ein Fluss auf großer lateraler Längenskala nötig. Ein solcher Stofftransport wäre aber aufgrund der hohen Viskositäten der Flüssigkeiten nur für sehr große Zeiten möglich. Die Unabhängigkeit von der getesteten Zeitskala ist also ein Indiz dafür, dass die beobachtete Änderung der Tropfenhöhe allein durch die thermale Expansion des Polymers verursacht wird. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde der experimentelle Verlauf der Höhenänderung aufgetragen und mit dem berechneten Verlauf der Höhenänderung aufgrund der thermischen Expansion verglichen. Diese Berechnung ist in der unteren Abbildung 46 als gestrichelte blaue Linie zu sehen. Die Annahme, dass es keinen lateralen Fluss im PMMA gibt, impliziert, dass sich die Änderung der Höhe des PMMA mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten berechnen lässt. Zur Berechnung der Anderung des PS hingegen wurde der Volumenausdehnungskoeffizient benutzt. Alle verwendeten Ausdehnungskoeffizienten wurden [72, 73] entnommen, ihre Unsicherheit ist in der unteren Abbildung 46 als grau schattierter Bereich illustriert.

Bei Raumtemperatur sind beide Polymere glasartig, und der Expansionskoeffizient des PMMA $\alpha_{PMMA(T < T_G)} = (2, 6 \pm 0, 3) \cdot 10^{-4}$ ist ungefähr 40 % größer als der des PS $\alpha_{PS(T < T_G)} = (1, 9 \pm 0, 2) \cdot 10^{-4}$. Die Höhe des Polysteroltropfens bleibt in diesem Regime also nahezu unverändert. Erreichen wir die Glasübergangstemperatur des PS bei $T = 90^{\circ}$ C, erhöht sich $\alpha_{PS(T>T_{C})} = (5, 5 \pm 0, 4) \cdot 10^{-4}$ fast um einen Faktor drei und dehnt sich fast doppelt so schnell aus wie das immer noch glasartige PMMA. Dies erklärt den ersten Knick im Höhenverlauf des Tropfens bei $T = 90^{\circ}$ C, der sowohl in den Messung als auch in der theoretischen Berechnung zu sehen ist. Erreicht das System schließlich die Glasübergangstemperatur des PMMA bei $T = 120^{\circ}$ C, wird $\alpha_{PMMA(T>T_G)} = (5,6\pm0,2)\cdot10^{-4}$ und die Ausdehnung der beiden Polymere ist wieder vergleichbar. Die Höhenänderung, die immer noch durch den Unterschied der linearen Ausdehnung des Substrats und der Volumenausdehnung der Flüssigkeit berechnet wird, reduziert sich leicht, was durch einen zweiten Knick bei $T = 120^{\circ}$ C wiedergegeben wird. Die große Übereinstimmung von experimentellen Daten und errechnetem Höhenverlauf bestätigt, dass die thermische Expansion der Grund für die Höhenänderung an der PS-Luft Grenz-

82

fläche ist. Die Veränderung der Gleichgewichtsmorphologie lässt sich also alleine durch die thermische Expansion der Polymere erklären, was bedeutet, dass sich die Form der flüssig-flüssig Grenzfläche beim Abkühlen nicht wesentlich verändert. Basierend auf diesem Ergebnis können wir schlussfolgern, dass durch die Kombination der Messungen der Oberseite bei $T = 140^{\circ}$ C und der Unterseite bei $T = 25^{\circ}$ C die korrekte dreidimensionale Struktur des Tropfens abgebildet wird. Das Einfrieren der Gleichgewichtsmorphologien sollte damit keinen wesentlichen Einfluss auf die Messung der Gleichgewichtskontaktwinkel haben.

Aus den so gemessenen Profilen wurden anschließend die Krümmungen H_1 und H_2 der PS-Luft und der PS-PMMA Kugelkappe extrahiert. Wie in der oberen Abbildung 47 gezeigt, wurden dafür an die Kontour der PS-Luft beziehungsweise PMMA-PS Grenzfläche Kugelkappen angepasst. Diese Krümmungen wurden für eine große Anzahl an Tropfen und für zwei verschiedene Substratdicken, nämlich 700 *nm* und 400 *nm* gemessen. Die untere Abbildung 47 zeigt das Ergebnis dieser Analyse.

Die so gemessenen Tropfenprofile dienten nun dazu, die Kontaktwinkel und Oberflächenspannungen des Systems zu extrahieren.

Die Kontaktwinkel θ_t und θ_b ergeben sich aus den so erhaltenen Krümmungen als

$$\theta_t = \arctan \frac{a}{\sqrt{H_2^{-2} - a^2}} \tag{6.5}$$

beziehungsweise

$$\theta_b = \arctan \frac{a}{\sqrt{H_1^{-2} - a^2}}.$$
(6.6)

Gemittelt über alle gemessenen Tropfen erhält man als Werte für die Kontaktwinkel $\theta_t = (1.98 \pm 0, 07)^\circ$ und $\theta_b = (64 \pm 2)^\circ$. Setzt man diese Werte in Gleichung 6.1 und 6.2 ein, errechnen sich die Oberflächen-



ABBILDUNG 47: In den oberen Abbildungen sieht man die Extraktion der Krümmungsradien der PS-Luft Grenzfläche (links) und der PS-PMMA Grenzfläche (rechts). In den unteren Abbildungen sind die Statistiken der jeweiligen Krümmungen als Funktion der Tropfenbreite *a* aufgetragen. Die unteren Abbildungen sind [74] entnommen (with kind permission of The European Physical Journal (EPJ)).

spannungen unter Vorgabe von $\sigma_{PMMA/Luft} = 32 \frac{mN}{m}$ bei $T = 140^{\circ}$ C [71] zu

$$\sigma_{PS/PMMA} = (1, 22 \pm 0, 07) \cdot 10^{-3} \, \frac{N}{m} \tag{6.7}$$

und

$$\sigma_{PS/Luft} = (31, 49 \pm 0, 03) \cdot 10^{-3} \, \frac{N}{m}.\tag{6.8}$$

Nachdem die Oberflächenspannungen damit bekannt sind, lässt sich der in Kapitel 2 eingeführte Spreitungsparameter *S* mit Gleichung 2.5 bestimmen:

$$S = -(0,7\pm0,1)\cdot10^{-3}\,\frac{N}{m}.\tag{6.9}$$

6.2.3 Messung der Polymerviskositäten

Nachdem aus der Messung von Tropfenmorphologien im Gleichgewicht die Gleichgewichtskontaktwinkel und die Oberflächenspannungen als erste wichtige Eingangsgrößen für die numerischen Simulationen gewonnen wurden, soll in diesem Abschnitt auf die Messung der Polymerviskositäten eingegangen werden.

Prinzipiell können die Viskositäten von Polymeren auf Grundlage bekannter Viskositätswerte mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten WLF-Gleichungen extrapoliert werden. Die dieser Extrapolation zugrunde liegenden Daten wurden [75] entnommen. Für die verwendeten Polymere PS mit Molekulargewicht $M_w = 9,6$ kg/Mol und PMMA $M_w = 9,9$ kg/Mol ergeben sich so bei $T = 140^\circ$ die Viskositätswerte von $\eta_{PS} = 2$ kPas und $\eta_{PMMA} = 675$ kPas.

Da solche Extrapolationen aber große Unsicherheiten aufweisen, wurden Messungen nach der Methode von McGraw et al. durchgeführt. Diese Methode kann in [76, 77] nachvollzogen werden und wird hier nur kurz beschrieben werden. Für die Viskositätsmessung wird eine Stufe aus zwei Schichten des gleichen Polymers mit bekannter Dicke präpariert. Die so entstandene Stufe wird danach auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Da flüssige Oberflächen mit nicht konstanter Krümmung nicht stabil sind, wird die zuvor scharfe Stufe langsam zu einer glatten Oberfläche relaxieren. Die Evolution des relaxierenden Profils ist dabei selbstähnlich. Das Stufenprofil kann nun zu zwei verschiedenen Zeiten t_1 und t_2 in-situ gemessen werden. Die Methode macht sich nun die Selbstähnlichkeit der Profile zu beiden Zeitpunkten zu Nutze. Die Profile können nach der Messung zur Deckung gebracht werden, wobei der einzige Anpassungsparameter der Quotient aus Oberflächenspannung und Viskosität σ/η ist.

Abbildung 48 zeigt das Ergebnis einer solchen Analyse. Mit den im vorangegangenen Kapitel ausgeloteten Werten für $\sigma_{PS/Luft}$ und $\sigma_{PMMA/Luft}$ konnten $\eta_{PS} = 2,5 \pm 0,3$ kPas und $\eta_{PMMA} = 672 \pm 38$ kPas bestimmt werden, was die zuvor mit den WLF-Gleichungen bestimmten Werte mit überzeugender Präzision bestätigt.



ABBILDUNG 48: Die Abbildung zeigt das selbstähnliche Profil eines PS $M_w = 9,6$ kg/Mol Stufensystems (rote Linie) in Übereinstimmung mit dem experimentell gemessenen Profil bei $T = 140^{\circ}$ C (schwarze Datenpunkte). Der Anpassungsparameter σ/η beträgt in diesem Fall $\frac{\sigma}{\eta} = 0,0013 \frac{\text{min}}{\mu m}$.

6.2.4 Der Weg ins Gleichgewicht

Nachdem nun die essentiellen Eingabeparameter für die numerischen Simulationen bestimmt worden sind, stellt sich die Frage, ob die auf diesen Parametern basierende theoretische Beschreibung die experimentellen Resultate reproduzieren kann. Auf die genauen Details der Numerik mit Hilfe des Dünnfilmmodells, mit der die Gruppe von Barbara Wagner die Simulationen durchgeführt hat, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Sie können in der gemeinsamen Veröffentlichung [74] nachgelesen werden. Für diesen ersten Vergleich wurden die transienten Tropfenmorphologien untersucht, da hier die analytische Form der Gleichgewichtsmorphologie bekannt ist. Betrachten wir einen kleinen Zylinder aus PS auf PMMA auf seinem Weg ins



ABBILDUNG 49: Tropfenmorphologie auf ihrem Weg ins Gleichgewicht nach t = 0,75 h Entnetzungszeit (links) und t = 67 h Entnetzungszeit (rechts).



ABBILDUNG 50: Die Abbildung zeigt zwei Flüssigkeitsmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht. Trotz vergleichbarem Volumen und Entnetzungszeit ist die momentane Konfiguration sehr unterschiedlich.

Gleichgewicht, so wird dieser an den Rändern zu entnetzen beginnen (vgl. Abbildung 49). An der Polymer-Luft Grenzfläche bilden sich die charakteristischen Randwulste aus, welche sich im Verlaufe der Entnetzung annähern und zu einer Kugelkappe verschmelzen. An der Polymer-Polymer Grenzfläche beginnen sich oszillatorische Deformationen auszubilden. Diese Deformationen laufen zuerst in ein Minimum unterhalb der ungestörten Grenzfläche, danach in ihr Maximum oberhalb derselben und klingen schließlich auf Höhe des ungestörten Films ab. Zum Zeitpunkt, an dem sich an der Polymer-Luft Grenzfläche schon die Kugelkappenkonfiguration ausgebildet hat, ist die Polymer-Polymer Grenzfläche noch weit von dieser entfernt. Erst wenn die Maxima beider Oszillationen schließlich verschmelzen, beginnt die Polymer-Polymer Grenzfläche, welche zu diesem Zeitpunkt die Form einer Glocke aufweist, sich langsam abzusenken. Diese Substratglocke erreicht schließlich, insofern es die Dicke des Substrats zulässt, ebenfalls Kugelkappenkonfiguration.

Abbildung 50 zeigt zwei Rasterkraftmikroskopieaufnahmen transienter Tropfen mit vergleichbarem Volumen zu vergleichbaren Entnetzungszeitpunkten. Beim Betrachten dieser Morphologien wird klar, dass die genaue Form einer solchen Struktur von ihrer Startkonfiguration abhängt. Da insbesondere in den experimentellen Untersuchungen die Startkonfiguration kaum beeinflusst werden kann, stellt sich die Frage, ob und wie ein Vergleich mit den numerischen Untersuchungen vor diesem Hintergrund möglich ist.

Um diese Frage zu beantworten, wurden dreidimensionale Simulationen verschiedener Volumina mit unterschiedlichen Startkonfigurationen durchgeführt (vgl. Abbildung 51). Jede Zeile in der Abbildung stellt dabei eine Zeitserie mit zwei unterschiedlichen Startkonfiguration dar. Beide Startkonfigurationen, in der Abbildung rot und schwarz gekennzeichnet, starten als flüssiger dreidimensionaler Zylinder mit demselben Volumen. Dabei ist die Höhe des schwarzen Zylinders wesentlich größer als die des roten Zylinders. Beide Konfiguration beginnen nun zu entnetzen, es bilden sich die charakteristischen Randwulste, welche nach andauernder Entnetzungszeit zur Kugelkappenform verschmelzen. Im Falle der schwarzen Entnetzungskonfiguration geschieht dies natürlich zuerst. Verfolgt man den Entnetzungsvorgang jedoch weiter, wird deutlich, dass die sehr unterschiedlichen Morphologien nicht etwa asymptotisch gegen dieselbe Form streben. Stattdessen synchronisieren sich beide schon nach einer vom Volumen abhängigen Zeit $t^*(V)$ und sind ab diesem Zeitpunkt nicht mehr zu unterscheiden. Je kleiner das initiale Volumen des Tropfens ist, desto schneller erreichen die Tropfen Synchronität. In den hier gezeigten Beispielen erreichen die Tropfen Deckungsgleichheit nach 45 min für große Volumina und nach 5 min für kleine Volumina.



ABBILDUNG 51: Die Abbildung zeigt numerische Simulationen transienter Tropfenmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht. Jede Reihe stellt dabei eine eigene Zeitserie dar und unterscheidet sich nur im anfänglichen Volumen. Jede Zeitserie umfasst zwei unterschiedliche Startkonfigurationen, in der ersten Spalte als roter beziehungsweise schwarzer Zylinder zu sehen. Beide Zylinder haben jedoch das gleiche Volumen. Bereits lange vor Eintritt ins Gleichgewicht erreichen die beiden Zylinder zum Zeitpunkt $t^*(V)$ deckungsgleiche Konfigurationen. Die Abbildung ist [74] entnommen (with kind permission of The European Physical Journal (EPJ)).

Auf Grundlage dieser Erkenntnis lässt sich schlussfolgern, dass ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu Zeitpunkten $t > t^*$ unabhängig von der Ausgangssituation möglich ist. Die Abbildungen 52 und 53 zeigen diese Vergleiche für Entnetzungszeiten von t = 45min beziehungsweise t = 67 h. Man erkennt sofort die gute Übereinstimmung der transienten Tropfenform und der Zeitskala. Dies unterstreicht zusätzlich die Qualität der Viskositäts- und Oberflächenspannungsdaten.

Leichte qualitative Abweichungen sind bei großen Tropfen für kurze Zeiten (vgl. oberste Reihe Abbildung 52) zu erkennen. In diesen Fällen zeigt die flüssig-flüssig Grenzfläche der numerischen Daten einen etwas stärkeren Anstieg nach Erreichen des Minimums, der so nicht im Experiment vorgefunden wird. Auch erreichen die numerischen Tropfen ihre Gleichgewichtskontaktwinkel schon in den ersten Stadien der transienten Form, während die experimentell ermittelten Winkel zu Beginn des Entnetzungsvorgangs noch kleiner als die Gleichgewichtswinkel sind. Die gute Übereinstimmung in der Breite und Höhe der Tropfen legt jedoch nahe, dass die exakte Kenntnis der zeitlichen Entwicklung des Kontaktwinkels nicht entscheidend ist und die Dünnfilmnäherung, welche streng genommen für große Kontaktwinkel ihre Gültigkeit verliert, in der Lage ist, das Problem adäquat zu beschreiben.

Quantitative Unterschiede treten ebenfalls in Erscheinung, wenn die flüssig-flüssig Grenzfläche die Nähe der Siliziumunterlage erreicht. Die minimale Filmhöhe unter dem Polysteroltropfen ist in den numerischen Resultaten kleiner als 10 nm, während die Substratglocke als Ganzes höher ist als im Experiment. Dies legt den Schluss nahe, dass die Mobilität des Substrats im Experiment leicht größer ist als in der Simulation. Dies könnte ein Hinweis auf effektive Schlupfeffekte an der PMMA-Silizium Grenzfläche sein. Schlupflängen in der Größenordnung von einigen Nanometern wurden in ähnlichen Systemen nachgewiesen [78, 79].

Abschließend bleibt festzustellen, dass mit Hilfe der experimentell extrahierten Eingabeparameter die transienten Tropfenformen mit sehr guter Präzision mit Hilfe des verwendeten Dünnfilmmodells beschrieben werden können. Damit wurde ein Werkzeug geschaffen, das nicht nur einen Einblick in die Entwicklung der transienten Tropfenmorphologien gewährt, sondern das darüber hinaus genutzt werden kann, um in den folgenden Kapiteln und in zukünftigen Arbeiten die Anfangsstadien eines Entnetzungsprozesses zu untersuchen.



ABBILDUNG 52: PS 9,6k Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat nach t = 67h Entnetzungszeit bei $T = 140^{\circ}$ C. Die initialen Filmdicken betrugen 20 nm für die Flüssigkeit und 80 nm für das Substrat. In der linken Spalte sind die Simulationen zu sehen, in der rechten Spalte die experimentellen Daten. Die Volumina der Tropfen betragen (1,31/0,55/0,09/0,017) μm^3 von obersten zum untersten sortiert. Die Abbildung ist [74] entnommen (with kind permission of The European Physical Journal (EPJ)).



ABBILDUNG 53: PS 9,6k Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat nach t = 67 h Entnetzungszeit bei $T = 140^{\circ}$ C. Die initialen Filmdicken betrugen 20 nm für die Flüssigkeit und 80 nm für das Substrat. In der linken Spalte sind die Simulationen zu sehen, in der rechten Spalte die experimentellen Daten. Die Volumina der Tropfen betragen (0,25/0,057/0,013/0,0017) μm^3 von obersten zum untersten sortiert. Die Abbildung ist [74] entnommen (with kind permission of The European Physical Journal (EPJ)).



ABBILDUNG 54: Verteilung der Gleichgewichtskontaktwinkel von PS 9,6k Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat in Abhängigkeit der Tropfenbreite.

6.2.5 Linienspannung in flüssig-flüssig Systemen

Wenn man die experimentell bestimmten Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Tropfengröße betrachtet, fällt ein leichter Anstieg des Kontaktwinkels für kleine Tropfen auf. Ein solcher Anstieg könnte ein Hinweis auf Linienspannungseffekte sein. Abbildung 54 zeigt eine solche Messung von PS $M_w = 9,6$ kg/Mol Tropfen auf 700 nm PMMA $M_w = 9,9$ kg/Mol. Ein solcher Linienspannungseffekt könnte einen merkbaren Einfluss auf die gemessenen Kontaktwinkel und damit auf die bestimmten Eingabeparameter haben. Er soll deshalb an dieser Stelle genauer untersucht werden.

Unter Linienspannung versteht man allgemein die Tatsache, dass die Young'sche Kontaktwinkelbeziehung die molekularen Wechselwirkungen an einer gekrümmten Dreiphasenkontaktlinie nicht berücksichtigt und Korrekturen an dieser Stelle nötig sind. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, schlug Gibbs deshalb das Konzept der Linienspannung [80] als eindimensionales Analogon zur Oberflächenspannung vor. Unter Annahme einer konstanten Linienspannung τ berechnet sich der intrinsische θ_i Kontaktwinkel als folgende Modifikation des Young'schen Kontaktwinkels θ_y :

$$\cos\theta_i = \cos\theta_y - \frac{\tau}{r\sigma_{lv}} \tag{6.10}$$

für den Fall eines Tropfens auf einem festen Substrat.

Überträgt man dieses Konzept auf das in dieser Arbeit verwendete flüssig-flüssig System, modifiziert sich die Neumann Konstruktion des Kontaktwinkels zu:

$$\sigma_{PS/Luft} \cos \theta_t + \sigma_{PS/PMMA} \cos \theta_b = \sigma_{PMMA/Luft} - \frac{\tau}{r}$$
(6.11)

und

$$\sigma_{PS/Luft} \sin \theta_t + \sigma_{PS/PMMA} \sin \theta_b = 0.$$
(6.12)

Setzen wir die zweite Gleichung in die erste ein, führt dies zu :

$$\cos\theta_b - \cos\theta_t \, \frac{\sin\theta_b}{\sin\theta_t} = \frac{1}{\sigma_{PS/PMMA}} (\sigma_{PMMA/Luft} - \frac{\tau}{r}) \tag{6.13}$$

Untersuchungen und Vorhersagen zur genauen Größe der Linienspannung gibt es in der aktuellen Forschung viele. Einen guten Überblick bietet hier [81]. So geben die meisten theoretischen Berechnungen Linienspannungen im Bereich 10^{-11} N bis 10^{-10} N an. Demgegenüber liefern die experimentellen Studien eine wesentlich breitere Streuung an Ergebnissen zwischen 10^{-11} N bis 10^{-6} N. Das Vorzeichen von τ variiert ebenfalls zwischen den einzelnen Untersuchungen. Allerdings bleibt festzuhalten, dass viele dieser experimentellen Untersuchungen auf optischen Methoden beruhen. Bei diesen Methoden darf zumindest bezweifelt werden, ob das Auflösungsvermögen ausreicht, um die kleinen Änderungen des Gleichgewichtskontaktwinkels zu erfassen. Vernachlässigt man diese optisch ermittelten Werte, so ergeben die experimentellen Befunde ein wesentlich konsistenteres Bild und liegen im Bereich von 10^{-11} N bis 10^{-9} N.

Die breite Verteilung an Tropfengrößen in dem in dieser Arbeit ver-

wendeten System, die bei einem Entnetzungsvorgang entsteht, zusammen mit der großen Genauigkeit, mit der das Rasterkraftmikroskop die Strukturen abbilden kann, prädestiniert das Experiment für eine solche Untersuchung.

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten gesehen, ist die Oberflächenspannung zwischen den beiden Polymeren sehr gering im Vergleich zur Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Luft. Dies hat zur Folge, dass $\theta_t \ll \theta_b$ ist. Berücksichtigt man dies in Gleichung 6.13, führt dies zu einem Ausdruck für τ , welcher nur noch vom unteren Kontaktwinkel abhängt:

$$\sigma_{PS/Luft} + \sigma_{PS/PMMA} \cos \theta_b = \sigma_{PMMA/Luft} - \frac{\tau}{r}.$$
 (6.14)

Unter Verwendung des unmodifizierten unteren Kontaktwinkels θ_{by} , für den gilt:

$$\cos \theta_{by} = \frac{\sigma_{PMMA/Luft} - \sigma_{PS/Luft}}{\sigma_{PS/PMMA}},$$
(6.15)

lässt sich dies schreiben als:

$$\cos\theta_b = \cos\theta_{by} - \frac{\tau}{\sigma_{PMMA/Luft} \cdot r}.$$
(6.16)

Die unteren Kontaktwinkel θ_b von PS $M_w = 9,6$ kg/Mol Tropfen auf PMMA $M_w = 9,9$ kg/Mol Substrat mit einer Dicke von 700 nm wurden gemessen und gemäß Gleichung 6.16 aufgetragen (vgl. Abbildung 55). Die lineare Anpassung der Daten ergab $\tau = (1,6 \pm 0,3)10^{-11}$ N und $\cos \theta_{by} = (63 \pm 2)^{\circ}$. Die Werte für $\cos \theta_b$ hängen, wie von der Linienspannungstheorie vorhergesagt, linear von 1/r ab, was die Theorie bestätigt. Sieht man von den optischen Messungen ab, liegt die gemessene Linienspannung damit in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die Abweichung des unmodifizierten Kontaktwinkels $\cos \theta_{by} = (63 \pm 2)^{\circ}$ vom zuvor ermittelten Gleichgewichtskontaktwinkel $\cos \theta_b = (64 \pm 2)^{\circ}$ ist jedoch so gering, dass keine Modifikation der Eingabeparameter für die Numerik nötig ist. Für zukünftige Forschungsarbeiten



ABBILDUNG 55: Die Abbildung zeigt $\cos \theta_b$ als Funktion von 1/r und die Extraktion der Linienspannung aus der linearen Anpassung.

an viskoelastischen Flüssigkeiten sollte dieser Effekt jedoch erneut untersucht werden, da hier eine größere Differenz zwischen $\cos \theta_{by}$ und $\cos \theta_b$ zu erwarten ist.

6.2.6 Erste Experimente zur Entnetzungsdynamik

Nachdem nun die transienten Tropfenmorphologien hinreichend erforscht und verstanden sind, wollen wir uns als Nächstes der Dynamik eines aufbrechenden Films zuwenden. Die folgenden Experimente wurden von Nikolas Becker unter meiner Anleitung im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Zudem sollte der Einfluss der Kettenlänge der verwendeten Polymere untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden zwei Systeme gewählt. Das erste bestand aus PS 10k auf PMMA 3,5k, im Folgenden als niedrigviskoses System bezeichnet. Die Viskositäten liegen, gemessen mit der in diesem Kapitel vorge-


ABBILDUNG 56: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Polymer-Luft Grenzfläche im Experiment (oben) und in der Simulation (unten).

stellten Methode, bei $\eta_{PS} = 2,5$ kPas und $\eta_{PS} = 9$ kPas. Ihr Verhältnis liegt als bei ungefähr 1 : 3. Als zweites System wurde PS 62k auf PM-MA 10k gewählt, mit Viskositäten von $\eta_{PS} = 699$ kPas und $\eta_{PS} = 675$ kPas. Dieses System wird im Folgenden als hochviskoses System bezeichnet.

Ursprünglich wurde auch mit dem hochviskosen System ein Viskositätsverhältnis von 1 : 3 angestrebt. Die mit Hilfe der WLF-Gleichungen extrapolierten Werte ergaben für PS 62k einen Wert von



ABBILDUNG 57: Die Abbildung zeigt die Breite des Randwulstes (links) und seine relative Position (rechts) als Funktion der Zeit.

 $\eta_{PS} = 255$ kPas. Nach eigenen Messungen musste dieser Wert jedoch korrigiert werden, das Viskositätsverhältnis des hochviskosen Systems liegt bei 1 : 1.

Abbildung 56 zeigt den zeitlichen Verlauf eines entnetzenden Randwulsts im hochviskosen System. Zu diesem Zweck wurde der Entnetzungsvorgang 160 h lang in-situ bei $T = 140^{\circ}$ C mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet. Die verwendeten Filmdicken betrugen für beide Polymere ungefähr 250 nm. Im oberen Teil der Abbildung sind die experimentellen Daten zu sehen, im unteren Teil die mit denselben Parametern angefertigte Simulation.

Schon der optische Vergleich der Daten zeigt eine gute Übereinstimmung. Um diesen Eindruck zu quantifizieren, wurde die Höhe des Randwulstes, also die Höhe des Maximums des Randwulstes gegenüber dem ungestörten PS-Films sowie die Strecke, die das Randprofil zurücklegt hat, also die Position der Dreiphasenkontaktlinie, als Funktion der Zeit in Experiment und Simulation analysiert. Abbildung 57 zeigt den Vergleich dieser beiden Parameter. Um leichte Abweichungen in den Viskositätswerten anzugleichen, wurde mit Hilfe der gemessenen Breiten die Zeitskala zwischen Experiment und Simulation angepasst, wonach sich eine fast hundertprozentige Übereinstimmung in ihrem zeitlichen Verlauf ergab. Bei der Entnetzungsgeschwindigkeit weichen die Experimente unter Verwendung derselben Zeitskala um ungefähr 10% von den Vorhersagen ab. Diese



ABBILDUNG 58: Vergleich des Entnetzungsprofils. Die experimentellen Daten sind in Rot und Schwarz zu sehen, das Simulationsprofil in Blau und Türkis.

geringe Abweichung ist vermutlich durch geringe Ungenauigkeiten in der Filmdicke oder in den Gleichgewichtskontaktwinkeln begründet. Eine lineare Anpassung der Entnetzungsgeschwindigkeit ergab $v_e = 0,146 \frac{\mu m}{h}$. Die gute Übereinstimmung der Entnetzungsgeschwindigkeit zeigt wieder die Robustheit des Vergleiches und die genaue Anpassung der Parameter an die Realität.

Da bei einer solchen in-situ Messung kein Einblick auf die Polymer-Polymer Grenzfläche gewährt wird, wurden zudem einzelne Entnetzungsprofile des hochviskosen Systems eingefroren und der Polysterolrandwulst entfernt, um einen kompletten Querschnitt des Entnetzungsprofils zu erhalten. Abbildung 58 zeigt den Vergleich.

Auch die Übereinstimmung in den kompletten Profilen ist offensichtlich. Leichte Abweichungen sind in der Nähe der Dreiphasenkontaktlinie zu erkennen. Untersuchungen zur genauen Ursache dieser Abweichungen sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Dies könnte jedoch ein Hinweis auf leichte Abweichungen in den Gleichgewichtskontaktwinkeln sein, aber auch Schlupfeffekte an der flüssig-flüssig Grenzfläche wären denkbar, welche momentan noch nicht im Dünn-



ABBILDUNG 59: Vergleich des Entnetzungsprofils zwischen hochviskosem System (rot) und niedrigviskosem System (schwarz).

filmmodell integriert sind.

Welche Unterschiede ergeben sich nun, wenn wir die Entnetzungsdynamik im niedrigviskosen System betrachten? Abbildung 59 zeigt den Vergleich der Entnetzungsprofile aus den beiden Systemen. Man erkennt, dass sich der qualitative Verlauf der Luft-Polymer Grenzfläche nicht unterscheidet, die Breite des Randwulstes ist quantitativ jedoch stark unterschiedlich. Mit Hilfe der numerischen Daten konnte gezeigt werden, dass diese Breite vor allem durch das Viskositätsverhältnis zwischen Flüssigkeit und Substrat bestimmt wird. Die Unterschiede in der Breite könnten also von den Unterschieden des hochviskosen (Viskositätsverhältnis 1 : 1) und des niedrigviskosem Systems (Viskositätsverhältnis 1 : 3) herrühren. Sollte dies der Fall sein, müsste sich zwischen den beiden Systemen einen konstanter Faktor geben, mit dem sich die Breiten zueinander skalieren lassen.

Um dies zu überprüfen, wurden Entnetzungsexperimente wie in Abbildung 56 für beide Systeme mit identischen Filmdicken durchgeführt. Danach wurde die Breite des Randwulstes als Abstand der Wendepunkte der Krümmung der Polymer-Luft Grenzfläche gemessen. Anschließend wurden der Quotient dieser Breiten als Funktion der



ABBILDUNG 60: Verhältnis der Randwulstbreiten als Funktion der Randwulsthöhe. Nach der anfäglichen Dynamik erreichen sie ein konstantes Verhältnis von 1,53

Tropfenhöhe bestimmt. Abbildung 60 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Man erkennt sofort, dass nach Unterschieden in der anfänglichen Dynamik sich ein konstanter Wert einstellt. Dies bestätigt, dass sich die Unterschiede in den Profilen der beiden Systeme vor allem aus den Viskositätsverhältnissen ergeben. Die absolute Viskosität scheint für den qualitativen Verlauf der Entnetzungsdynamik jedoch keine maßgebliche Rolle zu spielen.

Als Letztes wurde noch ein Blick auf den Einfluss der Filmdicke geworfen. Dafür wurden im hochviskosen System Schichten mit jeweils 240 nm Dicke, beziehungsweise jeweils 100 nm Dicke präpariert. Beide wurden solange entnetzt, bis der Randwulst die dreifache Höhe des ursprünglichen Polystyrolfilms hatte. Abbildung 61 zeigt diesen Vergleich, der qualitative Verlauf der Grenzflächen ist identisch. Auch bei der Filmdicke scheint also nur das Verhältnis eine Rolle zu spielen, die absolute Filmdicke ist nicht relevant.



ABBILDUNG 61: Vergleich des Entnetzungsprofils bei unterschiedlichen Filmdicken. Das schwarze Profil zeigt einen 100 nm Ps Film auf 100 nm PMMA, das rote Profil 240 nm auf 240 nm.

6.2.7 Aufbruchmechanismen in dünnen Filmen



35 nm PS-Film

20 nm PS-Film

6 nm PS-Film

ABBILDUNG 62: In der Abbildung sind Rasterkraftmikroskopieaufnahmen aufbrechender Filme verschiedener Dicken zu sehen. PS und PMMA sind durch den Phasenkontrast unterscheidbar.

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit soll ein Blick auf den Aufbruchmechanismus eines Films im flüssig-flüssig System geworfen werden. Zu diesem Zweck wurden flüssige Filme unterschiedlicher Dicke auf PMMA Substraten der Dicke 700 nm präpariert und bei $T = 140^{\circ}$ C entnetzt. Abbildung 62 zeigt Rasterkraftmikroskopieauf-



ABBILDUNG 63: Die obere Abbildung zeigt den Querschnitt durch ein aufbrechendes Loch. Die einzelnen Querschnitte haben einen zeitlichen Abstand von 7 min 36 s. In der unteren Abbildung sind einzelne dieser Querschnitte zusammen mit dem Materialkontrast zwischen PS und PMMA zu sehen.



ABBILDUNG 64: Dreidimensionale Abbildung der Polymer-Luft (links) und der Polymer-Polymer Grenzfläche (rechts) zu frühen Entnetzungszeitpunkten.

nahmen dieser Experimente.

Betrachtet man diese Experimente, fallen zwei Dinge auf. Die dickeren Filme (vgl. Abbildung 62 a und b) brechen durch Nukleation auf (vgl. Kapitel 2). Die Lochdichte nimmt dabei mit sinkender Filmdicke zu. Hatte der Film bei 35 nm noch ein Loch pro $10 \,\mu m^2$ so sind es bei 20 nm schon 23 Löcher pro $10 \,\mu m^2$. Für sehr dünne Filme scheint der Aufbruchmechanismus ein anderer (vgl. Abbildung 62 c). Der Film scheint hier durch spinodale Entnetzung (vgl. Kapitel 2) aufzubrechen. Beide Mechanismen werden im Folgenden genauer untersucht.

Zur Untersuchung des Nukleationsvorgangs wurde ein 50 nm dicker Film Polystyrol auf 700 nm PMMA präpariert. Dieser wurde anschließend bei $T = 140^{\circ}$ C entnetzt. Die Polymer-Luft Grenzfläche wurde dabei in-situ mit dem AFM abgebildet. Die so entstandene Zeitserie ist in der oberen Abbildung 63 zu sehen. Die einzelnen Querschnitte durch das aufbrechende Loch haben einen zeitlichen Abstand von 500 s.

Betrachtet man nun die topographischen Informationen alleine, ist kein zunächst wesentlicher Unterschied zwischen dem Aufbruchmechanismus im flüssig-flüssig System und dem Aufbruchmechanismus bei einer Entnetzung auf einer festen Unterlage zu erkennen. In beiden Fällen scheint das Loch langsam in Richtung Substrat zu wachsen, während sich links und rechts davon die typischen Randwulste ausbilden. Überlagert man das topographische Messsignal jedoch mit dem aus der Phase gewonnenen Materialkontrast zwischen PS(schwarz) und PMMA (rot), bietet sich ein überraschender Anblick. Die untere Abbildung 63 zeigt diese Überlagerung der beiden Signale. Schon in den frühen Stadien des Aufbrechens ist dabei im Phasensignal der Materialkontrast des PMMA zu erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass in einem flüssig-flüssig System nicht etwa der Film beim Aufbrechen langsam auf das Substratniveau absinkt, sondern dass sich das Substrat zur Polystyrol-Luft Grenzfläche hin aufstülpt. Erst wenn das Substrat diese Höhe erreicht hat, fängt das Loch an in Richtung der ehemaligen Polymer-Polymer Grenze hin abzusinken. Um einen dreidimensionalen Eindruck dieses Phänomens zu gewinnen, wurde ein weiteres Experiment mit denselben Parametern durchgeführt. Dieses Mal wurde der Entnetzungsvorgang jedoch gestoppt, sobald die ersten Deformationen an der Polymer-Luft Grenzfläche zu erkennen waren. Danach wurde das Polystyrol abgelöst, um den flüssig-flüssig Übergang abzubilden. Auch hier erkennt man klar, dass sich das Substrat zylinderförmig zur Polymer-Luft Grenzfläche hin aufstülpt, bevor das Aufbrechen des PS-Films wahrgenommen wird. Das Phänomen lässt sich durch die geringe Grenzflächenenergie der Polymer-Polymer Grenzfläche erklären, welche wie gezeigt ungefähr zwanzig Mal geringer ist als zwischen Polymer und Luft. Das System muss also viel weniger Energie aufbringen, um diese Polymer-Polymer Grenzfläche zu vergrößern. Erst wenn die mögliche Deformation ihre maximale Ausdehnung erreicht hat, muss sich auch die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft vergrößern, damit der Entnetzungsvorgang fortgesetzt werden kann.

Auch für die spinodale Entnetzung wurden erste Experimente von Nikolas Becker im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Zwei Probentypen mit Filmdicken von 14 nm PS und 700 nm PMMA beziehungsweise 3,5 nm PS und 700 nm PMMA wurden untersucht. Kettenlängen und Temperatur wurden gegenüber den Nukleationsexperimenten nicht verändert. Der Vorgang wurde wieder in-situ abgebildet. Abbildung 65 zeigt die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen dieser Experimente. Mit Hilfe einer Spektralanalyse der AFM-Daten



ABBILDUNG 65: Links zeigt die Abbildung Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Polymer-Luft Grenzfläche für den 14 nm PS Film (oben) und den 3,5 nm PS Film (unten) bei der spinodalen Entnetzung . Rechts ist die Analyse der spinodalen Wellenlänge zu sehen . Die Maxima liegen bei 700 nm für den dickeren und bei 143 nm für den dünneren Film.

konnte die dominante Wellenlänge der thermischen Wellen ausgewertet werden. Dieses Wellen breiten sich auf der Polymeroberfläche aus und führen so zur Entnetzung (vgl. Abbildung 65 rechts). Diese sogenannte spinodale Wellenlänge (vgl. Kapitel 2) konnte zu $\lambda_s = 700$ nm für den dickeren PS-Film und $\lambda_s = 700$ nm für den dünneren PS-Film bestimmt werden. Dass die Wellen wirklich der Grund für das Aufbrechen der Löcher sind, zeigt sich daran, dass die aus der



ABBILDUNG 66: Numerische Simulation der spinodalen Entnetzung.

Spektralanalyse gewonnenen Wellenlängen mit den typischen Loch zu Loch Abständen der jeweiligen Proben übereinstimmen.

Darüber hinaus zeigten sich auch bei dieser Art des Aufbrechens Deformationen an der flüssig-flüssig Grenzfläche. Diese Deformationen ließen sich auch in der Numerik nachweisen (vgl. Abbildung 66). Ein vollständiger Vergleich der spinodalen Entnetzung in Theorie und Numerik ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht fertiggestellt und wird Bestandteil künftiger Untersuchungen sein.

6.2.8 Fazit

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Entnetzung in flüssigflüssig Systemen untersucht. Dazu wurden zuerst die maßgeblichen Parameter des Systems, nämlich Gleichgewichtskontaktwinkel, Oberflächenspannung und Viskosität, bestimmt. Auf ihrer Grundlage wurden Simulationen basierend auf der Dünnfilmnäherung durchgeführt und verglichen.

Im Vergleich der transienten Tropfenmorphologien zeigte sich zum ersten Mal, dass die so gewonnenen Simulationen in der Lage waren, die experimentelle Wirklichkeit abzubilden und dies sogar über den Geltungsbereich der Dünnfilmnäherung hinaus. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass Tropfenmorphologien mit unterschiedlichen Startkonfigurationen aber gleichem Volumen zwar zu Beginn der Entnetzung stark unterschiedliche Formen aufweisen, sich auf ihrem Weg ins Gleichgewicht aber nach einer volumenabhängigen Zeit $t^*(V)$ synchronisieren.

Ferner konnte ein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtskontaktwinkel und der Tropfengröße festgestellt werden. Dieser wurde als Einfluss der Linienspannung identifiziert und quantifiziert. Gleichzeitig konnte sichergestellt werden, dass der Einfluss der Linienspannung auf den ungestörten Young'schen Kontaktwinkel gering genug ist, um die Eingabeparameter nicht zu beeinflussen.

Erste Studien zur Entnetzungsdynamik lieferten gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation sowohl in der Geschwindigkeit als auch in der Form der Randprofile. Dabei konnte gezeigt werden, dass die qualitative Form der Entnetzungsprofile und ihre Dynamik durch das Verhältnis der Viskositäten und der Filmdicken bestimmt sind. Die Absolutwerte der einzelnen Filmdicken und Viskositäten sind dabei unerheblich.

Bei Untersuchungen zum Aufbruchmechanismus in dünnen Filmen konnten zwei unterschiedliche Mechanismen identifiziert werden: Für Filme mit Filmdicken oberhalb von ungefähr 16 nm scheint Lochbildung durch Nukleation der dem Aufbrechen zu Grunde liegende Mechanismus zu sein. Für Filme mit kleineren Filmdicken hingegen scheint spinodales Entnetzen vorzuherrschen, dessen spinodale Wellenlänge von der Filmdicke abhängig ist. Im Kontrast zum fest-flüssig System wurden in beiden Systemen schon beim Aufbrechen starke Deformationen an der Polymer-Polymer Grenzfläche vorgefunden.

7

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Primäres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Benetzungsphänomene auf nichttrivialen statischen und dynamischen Oberflächen zu studieren.

Bei Untersuchungen zur Kontaktwinkeldynamik konnte gezeigt werden, dass sich die von der Kontaktwinkelhysterese verursachte Rückhaltekraft durch einen universellen Formfaktor $k = 1,85 \pm 0,11$ beschreiben lässt. Dieser ist dabei unabhängig vom Volumen des Tropfens, der gewählten Flüssigkeit und der gewählten Oberflächenchemie. Der Formfaktor behält seine Gültigkeit sogar für topographisch strukturierte Substrate, wenn man zu ihrer Beschreibung den Wenzelwinkel heranzieht. Die Studie zeigte außerdem, dass vor dem Entpinnen eines sitzenden Tropfens ein partielles Loslaufen der vorderen oder hinteren Kontaktlinie stattfindet. Welche der Kontaktlinien mobilisiert wird, hängt dabei von der Wahl des initialen Kontaktwinkels ab.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit wurde das Benetzungsverhalten trapezförmiger Topographien studiert. In Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Gräben und vom Kontaktwinkel konnten sieben verschiedene mögliche Benetzungsstrukturen nachgewiesen werden. Über eine Stabilitätsanalyse flüssiger Filamente konnten die Übergänge zwischen den einzelnen Morphologien errechnet sowie experimentell nachgewiesen und in einem Morphologiediagramm wiedergegeben werden. Außerdem wurde aufgezeigt, dass sich Trapezgräben für kleine Aspektverhältnisse wie rechteckige Grabenstrukturen verhalten, für sehr große Aspektverhältnisse jedoch wie Dreieckgräben.

Im letzten präsentierten Abschnitt wurden Entnetzungsexperimente auf flüssigen Substraten durchgeführt. Dabei wurden die das System bestimmenden Parameter, nämlich Viskosität, Oberflächenspannung und Gleichgewichtskontaktwinkel gemessen. Es wurde gezeigt, dass eine auf Grundlage dieser Parameter erstellte Dünnfilmsimulation in der Lage ist, das System zu beschreiben. Dies bestätigte sich sogar für große Kontaktwinkel und damit über den eigentlichen Gültigkeitsbereich der Dünnfilmgleichungen hinaus. Vergleiche zwischen Numerik und Experimenten am Fall transienter Tropfenmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht zeigten auf, dass Tropfen unabhängig von ihrer Startkonfiguration nach einer volumenabhängigen Zeit $t^*(V)$ nicht mehr unterscheidbar sind. Ein Vergleich von Tropfenmorphologien für $t > t^*(V)$ aus Experiment und Simulation zeigte große quantitative Übereinstimmung, was die Genauigkeit der gewonnenen Eingabeparameter bestätigte und zeigte, dass sich das generierte Modell zur Untersuchung der Entnetzung eignet.

Des Weiteren konnte ein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtskontaktwinkel und der Tropfengröße festgestellt und als Einfluss der Linienspannung identifiziert werden. Die Größe der Linienspannung ergab sich als $\tau = (1, 6 \pm 0, 3)10^{-11}$ N und der ungestörte Young'sche Kontaktwinkel als $\cos \theta_{by} = (63 \pm 2)^{\circ}$. Gleichzeitig konnte sichergestellt werden, dass ihr Einfluss auf den ungestörten Kontaktwinkel klein genug ist, um die Eingabeparameter nicht zu beeinflussen.

Erste Untersuchungen zur Entnetzungsdynamik zeigten, dass Form und Dynamik eines entnetzenden Randwulstes nur vom Verhältnis der Viskositäten und der Filmdicken der beiden Flüssigkeiten bestimmt werden. Ihre Absolutwerte sind dabei nicht von Bedeutung. Ein Blick auf das Aufbrechen eines Films im flüssig-flüssig System scheint zu bestätigen, dass wie im fest-flüssig System zwei Mechanismen möglich sind: Aufbrechen durch Nukleation oder spinodales Entnetzen. Welcher der beiden Mechanismen wirksam wird, entscheidet sich durch die Filmdicke des entnetzenden Films. Es konnte nachgewiesen werden, dass, im Gegensatz zum festen Substrat, im flüssigflüssig Szenario die Deformationen an der Polymer-Polymer Grenzfläche dominieren.

Die Untersuchungen eines so komplexen Systems wie des hier vorge-

stellten flüssig-flüssig Systems stehen damit natürlich erst am Anfang. Basierend auf den vorgestellten Methoden kann nun die Entnetzungsdynamik in Abhängigkeit vom enormen Parameterraum wie Filmdicke, Viskositätsverhältnis und Kettenlänge untersucht werden. Dies könnte auch einen geeigneten Ansatz bieten, die Frage nach der Herkunft des Minimums in der Entnetzungsgeschwindigkeit zu klären. Darüber hinaus soll der Übergang hin zu Flüssigkeiten mit komplexeren rheologischen Eigenschaften als die in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeiten vollzogen werden. So könnte zum Beispiel der Einfluss der viskoelastischen Eigenschaften studiert und der Frage nachgegangen werden, ob Schlupfeffekte an einer flüssig-flüssig Grenzfläche existieren. Auch detailiertere Untersuchungen zu spinodaler Entnetzung im flüssig-flüssig System und den Abhängigkeiten der spinodalen Wellenlänge von der Dicke des Flüssigkeitsfilms sollen Gegenstand künftiger Untersuchungen sein.

DANKSAGUNG

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ralf Seemann, der mir diese Arbeit in seiner Gruppe erst ermöglichte und immer mit Rat und Tat zur Seite stand, sei es bei der Arbeit im Labor als auch beim Anfertigen dieser Arbeit. Ich habe in den vergangenen Jahren viel von ihm gelernt.

Weiterhin möchte ich mich bei unseren Kollaborationspartnern Prof. Dr. Barbara Wagner, Dr. Dirk Peschka und Dr. Sebastian Jachalski für die lange und ertragreiche Zusammenarbeit bei der flüssig-flüssig Entnetzung bedanken.

Auch unserer Gruppe möchte ich danken. Hagen für die Unterstützung in vielen Programmierfragen und jede Menge Zerstreuung in den Zigarettenpausen, Carsten und Dominik, ohne die der Einstieg in die Welt des AFMs und der Benetzung viel schwieriger gewesen wäre. Ein herzliches Dankeschön an Judith, ohne die in diesem Laden natürlich gar nichts läuft. Marc und Daniela danke ich für die tägliche Berichterstattung aus der Welt des Vormittags und Willie für die Tonnen an Laborbedarf, die er im Laufe der Jahre für mich bestellt hat. Natürlich sollen auch Michael, Somnath, JB, Venkath, Kamal, Anna-Lena und Monika nicht unerwähnt bleiben, ohne die die Atmosphäre am Lehrstuhl nicht dieselbe gewesen wäre und meine Jahre hier deshalb auch nur halb so schön.

Dank geht auch an Daniel, den anderen der letzten Mohikaner. Geteiltes Leid ist halbes Leid .

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, die mich während der Zeit der Promotion unterstützte und bestärkt hat.

A

ANHANG A

Anhang A zeigt den Matlab-Quellcode der Auswerteroutine für die Kontaktwinkeldynamik, die zusammen mit Hagen Scholl entwickelt wurde.

```
function [CA_out, FEL, FER] = CAstefan (foldername, e_detect, offset_left, offset_right,
 1
       approx_baseY ,d2base , droplet_height , weight , init , shift , final , leftside , rightside , iii
       )
   %function [EL,ER] = CAstefan(foldername,e_detect,offset_left,offset_right,approx_
       baseY,d2base,droplet_height,weight,init,shift,final,leftside,rightside,iii)
   %%%
   %% INFO
   % e_detect = 1 sucht nach Ellipse – o ausgeschaltet
   % weight: fuer Tropfen Detection Threshold TH/weight
   %%%
   %% read the folder content %%%
   fl = dir(foldername);
  sfl = size(fl);
16
   %% BASELINE DETECTION %%%
   21 % init_baselineX_left = 535;
   % init_baselineY_left = 700;
   % init_baselineX_right = 535;
   % init_baselineY_right = 1330;
   %offset_left = 100;
26 |%offset_right = 100;
   %approx_baseY = 535;
   delta_baseY=50;
   %%% load first image - left %%%
31 i2load_INIT = imread(strcat(foldername,'/',fl(init).name));
   i2load_sobel = double(edge(i2load_INIT, 'sobel',[])); %%% x,y are switched !!! i2load(
       y,x) == i2load(x,y) !!!%\%\%
```

```
si2load=size(i2load_sobel);
   for y = offset_left:2*offset_left
36
       xo = o;
       no = o;
41
       for x = approx_baseY-delta_baseY:approx_baseY+delta_baseY
           if ilload_sobel(x,y) > o
               xo = xo + x;
46
               no = no +1;
           end
       b_left(y+1-offset_left,1) = y;
                                                                   % X
                                                               % Y
       b_left(y+1-offset_left,2) = xo/no;
51
       end
   end
   %% load first image - right %%%
   i2load_INIT = imread(strcat(foldername,'/',fl(init).name));
   i2load_sobel = double(edge(i2load_INIT, 'sobel',[])); %%% x,y are switched !!! i2load(
       y, x) = i2load(x, y) !!!\%\%\%
   si2load=size(i2load_sobel);
   for y = round(si2load(2)-2*offset_right):si2load(2)-offset_right
66
       xo = o;
       no = o;
       for x = approx_baseY-delta_baseY:approx_baseY+delta_baseY
           if ilload_sobel(x,y) > o
71
               xo = xo + x;
               no = no +1;
76
           end
       b_right(y+1- round(si2load(2)-2*offset_right),1) = y;
                                                                                       %
           Х
       b_right(y+1- round(si2load(2)-2*offset_right),2) = xo/no;
                                                                                  % Y
81
       end
   end
```

```
b=[b_left ' b_right '];
   %b = b_left ';
    temp = polyfit(b(1,:),b(2,:),1);
                                                                                      %
         fitting to a line
    yo = temp(2);
                                                                                  %
        baselineX - intercept
91 m_1 = temp(1);
                                                                                 %
        slope of fitted lines
    xb = 1: si2load(2);
                                                                           % image size
    baseline = yo+m1*xb;
                                                                                     %
        baseline y = mx + C
    B = [yo m_1];
   % Create figure
    figure1 = figure('XVisual',...
        'ox23 (TrueColor, depth 32, RGB mask oxffoooo oxffoo oxooff)',...
101
        'PaperType','a4letter',...
        'PaperSize',[20.98 29.68]);
    colormap('gray');
106 % Create axes
    axes1 = axes('Parent', figure1, 'YDir', 'reverse', 'Layer', 'top',...
        'DataAspectRatio',[1 1 1]);
   % Uncomment the following line to preserve the X-limits of the axes
     xlim([0 1392]);
111 % Uncomment the following line to preserve the Y-limits of the axes
     ylim([200 1000]);
    box('on');
    hold('all ');
116
   %% ELLIPSOID DETECTION %%%
    if e_detect == 1
       counter = 1;
       thL = mean(mean(i2load_INIT(round(yo)-1:round(yo)+2,offset_left:2*offset_left)));
       thR = mean(mean(i2load_INIT(round(yo)-1:round(yo)+2,si2load(2)-3*offset_right:si2
            load(2)-2*offset_right)));
       TH = (thL+thR)/2;
    for ii = init:shift:final
```

```
%%% Offset zur Baseline
    %d2base = 10;
    %droplet_height = 100;
                                    %%% Bereich indem Punkte gesucht
    %%% LOOP %%%
    i2load = imread(strcat(foldername, '/', fl(ii).name));
    i2load_sobel = double(edge(i2load, 'sobel',[]));
    disp(['*** Reading ImageFile, Reading: ' fl(ii).name]);
136
    disp(['*** Index: ' num2str(ii)]);
    %image(i2load, 'Parent', axes1, 'CDataMapping', 'scaled');
    si2load=size(i2load_sobel);
   %%% yo aus Baseline %%%
141
    %%% LOOP BASELINE DETECTION %%%
    %% load image - left %%%
    if ii > init
151 i2load = imread(strcat(foldername,'/', fl(ii).name));
    i2load_sobel = double(edge(i2load, 'sobel',[])); %%% x,y are switched !!! i2load(y,x)
        == i 2 load (x,y) !!!%%%
    si2load=size(i2load_sobel);
156
   %if 2*offset_left < round(SPktL(counter-1,1))
    for y = offset_left:round(SPBETA(counter -1,1))-offset_left
    % for y = offset_left:offset_left+50
       xo = o;
161
       no = o;
        for x = approx_baseY-delta_baseY:approx_baseY+delta_baseY
            if ilload_sobel(x,y) > o
                xo = xo + x;
                no = no +1;
           end
        bl(y+1-offset_left, 1) = y;
                                                               % X
                                                           % Y
        bl(y+1-offset_left,2) = xo/no;
          if no == o
    %
                 n_{0=1}:
176
                 bl(y+1-offset_left,2)=approx_baseY;
            end
        end
```

```
end
    %% loaded image - right %%%
    for y = round(SPBETA(counter -1,3)):si2load(2)-offset_right
186 % for y = si2load(2)-offset_right -2:si2load(2)-offset_right
        xo = o;
        no = o;
        for x = approx_baseY-delta_baseY:approx_baseY+delta_baseY
             if i2load\_sobel(x,y) > o
                x_0 = x_{0-1} + x;
                no = no + 1;
            end
         br(y+1-(round(SPBETA(counter-1,3))), 1) = y;
                                                                             % X
         br(y+1-(round(SPBETA(counter -1,3))), 2) = xo/no;
                                                                            % Y
             if no == o
201
    %
                  n_{0=1};
                  br(y+1-(round(SPBETA(counter -1,3))), 2)=approx_baseY;
            end
    %
          br(y+1-(si2load(2)-offset_right-2),1) = y;
                                                                             % X
          br(y+1-(si2load(2)-offset_right-2), 2) = xo/no;
                                                                             % Y
    %
206
        end
    end
    b = [bl' br'];
    temp = polyfit(b(1,:),b(2,:),1);
                                                                                            %
         fitting to a line
    yo = temp(2);
                                                                                        %
        baselineX - intercept
    m_1 = temp(1);
                                                                                       %
        slope of fitted lines
216 | xb = 1: si2load(2);
                                                                                % image size
    baseline = yo+m1*xb;
                                                                                           %
        baseline y = mx + C
    B = [yo m_1];
    clear temp; clear b;
221 %end
    end
```

%% ELLIPSOID DETECTION LEFT %%% 226 n = 1; for x = round(baseline(1))+d2base:round(baseline(1))+droplet_height y=1; while i2load(x,y) > (TH/weight)y = y + 1;if y>si2load(2) break 241 end end if (n == 1 & y < si2load(2)) $e_{left(n,1)} = y;$ % X $e_{left(n,2)} = x;$ % Y 251 n = n+1;end 256 if (n > 1 && y < si2load(2))if $e_left(n-1,1) \sim = y$ % X $e_left(n,1) = y;$ 261 $e_{left(n,2)} = x;$ % Y n = n + 1;end 266 end end %e_left 271 %% ELLIPSOID DETECTION RIGHT %%% n = 1;

```
276
        for x = round(baseline(si2load(2)))+d2base:round(baseline(si2load(2)))+droplet_
            height
            y=si2load(2);
            while i2load(x,y) > (TH/weight)
               y = y - 1;
                   if y<1
286
                      break
                   end
            end
            if (n == 1 && y>0)
               e_right(n,1) = y;
                                                              % X
                                                              % Y
               e_right(n,2) = x;
296
               n = n+1;
            end
            if n > 1 \& y > 0
                if e_right(n-1,1) ~= y
                   e_right(n,1) = y;
                                                                  % X
                   e_right(n,2) = x;
                                                                  % Y
306
                   n = n+1;
               end
            end
        end
316 |%e_right
    %% Fitting-Ellipse-LEFT %%%
    321 gridsize = 1000;
    %EL = [e_left;e_right(1:iii:end,:)];
    EL = [e_left];%;e_right(1:iii:end,:)];
    scatter(EL(1:end,1),EL(1:end,2),'MarkerFaceColor',[1 1 0],'MarkerEdgeColor',[1 0 0],'
        DisplayName', 'Fitpoints Ellispe links');
```

```
[fit_ellipse_L,rotated_ellipse_left] = fit_ellipse_stefan(EL(1:end,1),EL(1:end,2),
326
        gridsize ,1);
    %[fit_ellipse_L,rotated_ellipse_left] = ellipse_fit_stefan(EL(1:end,1),EL(1:end,2),
         gridsize);
    reL = rotated_ellipse_left; clear rotated_ellipse_left;
    FEL(counter) = fit_ellipse_L;
    %%%% [ellipse_t,rotated_ellipse_left,ellipseL,R] = fit_ellipse(e_left(1:iii:end,1),e_
         left(1:iii:end,2),gridsize,1);
    %%%% [ellipse_t,rotated_ellipse_right,ellipseR,R] = fit_ellipse(e_right(1:iii:end,1),
331
        e_right(1:iii:end,2),gridsize,1);
    %%%% [fit_ellipse_L, rotated_ellipse_left, ellipseL, R] = fit_ellipse(EL(1:iii:end,1),EL
         (1: iii : end , 2) , gridsize , 1);
    %%%% [fit_ellipse_R,rotated_ellipse_right,ellipseR,R] = fit_ellipse(ER(1:iii:end,1),
        ER(1:iii:end,2),gridsize,1);
    %%%% FEL(counter) = fit_ellipse_L;
    %%%%% FER(counter) = fit_ellipse_R;
    %% Schnitpunkt LEFT - SPL %%%
    srot_e = size(reL);
     for x = 1: srot_e(2) - 1
         dummyL = round(reL(1,x));
         if dummyL > si2load(2) \mid \mid dummyL < 1
346
             dummyL = si2load(2) - 1;
         end
         sl(x) = abs(reL(2,x)-baseline(dummyL));
     end
     n = 1;
     k = 1;
      for x = 2: \operatorname{srot}_e(2) - 2
         if sl(x) < 1000/gridsize
             S(n,1) = reL(1,x);
             S(n,2) = reL(2,x);
             S(n,3) = x;
             n = n+1;
         end
    %
           if (sl(x-1) \mid | sl(x+1)) \ge sl(x)
    %
371 %
               S_2(k,1) = reL(1,x)
```

```
%
               S_2(k,2) = reL(2,x)
    %
               S_2(k,3) = x
    %
               k = k+1;
    %
   %
           end
376
          if (sl(x-1) \ge sl(x)) && (sl(x+1) \ge sl(x))
             S_2(k,1) = reL(1,x);
381
             S_2(k,2) = reL(2,x);
             S_2(k,3) = x;
             k = k+1;
         end
      end
      if k == 1
391
      SPL = [SPBETA(counter - 1, 1:2) 100]
      else
    [r, c] = (min(S_2(:, 1)));
    SPL = [r S_2(c,2) S_2(c,3)];
     end
396
    %SPL = [200 200 200];
    clear S2; %clear sl;
401
    if fit_ellipse_L.status == o
        xo =[pi;SPL(1)];
        %xo =[pi;SPBETA(counter -1,1)];
        [betaL,SPLb,fval] = runSellipse(FEL(1,counter).a,FEL(1,counter).b,FEL(1,counter).
            phi,FEL(1,counter).Xo,FEL(1,counter).Yo,B,xo);
406
        %betaL
    end
    if fit_ellipse_L.status == 1
        xo =[pi;SPL(1)];
        [betaL,SPLb,fval] = runScircle(FEL(1,counter).long_axis,FEL(1,counter).Xo,FEL(1,
            counter).Yo,B,xo);
        %betaL
411
    end
    %% Fitting – Ellipse – RIGHT%%%
%ER = [e_left(1:iii:end,:);e_right];
    ER = [e_right];
    scatter(ER(1:end,1),ER(1:end,2),'MarkerFaceColor',[1 1 0],'MarkerEdgeColor',[1 0 0],'
        DisplayName', 'Fitpoints Ellispe links');
```

```
[fit_ellipse_R,rotated_ellipse_right] = fit_ellipse_stefan(ER(1:end,1),ER(1:end,2),
        gridsize ,1);
    %[fit_ellipse_R, rotated_ellipse_right] = ellipse_fit_stefan (ER(1:end,1), ER(1:end,2),
421
         gridsize);
    reR = rotated_ellipse_right; clear rotated_ellipse_right;
    FER(counter) = fit_ellipse_R;
    %% Schnitpunkt RIGHT – SPR %%%
    srot_e = size(reR);
     for x = 2: srot_e(2) - 1
         dummyR = round(reR(1,x));
          if dummyR < 2 \mid \mid dummyR > si2load(2)-2
431
              dummyR = (si2load(2)-2);
          end
          sr(x) = abs(reR(2,x)-baseline(dummyR));
     end
441
     n = 1;
     k = 1;
      for x = 2: \operatorname{srot}_e(2) - 2
          if sr(x) < 1000/gridsize
446
              S(n,1) = reR(1,x);
              S(n,2) = reR(2,x);
              S(n,3) = x;
              n = n + 1;
451
          end
          if (sr(x-1) \ge sr(x)) && (sr(x+1) \ge sr(x))
              S_2(k,1) = reR(1,x);
              S_2(k,2) = reR(2,x);
              S_2(k,3) = x;
              k = k + 1;
          end
      end
466
   %
     if k==1
      SPR = [SPBETA(counter - 1, 3:4) 100]
```

```
else
471
       [r, c] = (max(S_2(:, 1)));
       SPR = [r S_2(c,2) S_2(c,3)];
     end
    %SPR = [r S(c,2) S(c,3)];
    clear S2;
    if fit_ellipse_R.status == o
486
        xo =[pi;SPR(1)];
        [betaR,SPRb,fval] = runSellipse(FER(1,counter).a,FER(1,counter).b,FER(1,counter).
             phi,FER(1,counter).Xo,FER(1,counter).Yo,B,xo);
        %betaR
491 | end
    if fit_ellipse_R.status == 1
        xo =[pi;SPR(1)];
        [betaR,SPRb,fval] = runScircle(FER(1,counter).long_axis,FER(1,counter).Xo,FER(1,
             counter).Yo,B,xo);
        SPRb:
        %betaR
496
    end
    %SPR = [200 200 200];
    %% Steigung Sekante m2 - Steigung Baseline m1 - LEFT %%%
    m2m1 = (reL(2, SPL(1,3)) - reL(2, SPL(1,3) - 1)) / (reL(1, SPL(1,3)) - reL(1, SPL(1,3) - 1));
    m2p1 = (reL(2, SPL(1,3)) - reL(2, SPL(1,3)+1)) / (reL(1, SPL(1,3)) - reL(1, SPL(1,3)+1));
    m_2 = (m_2m_1 + m_2p_1) * 0.5;
    alpha1 = atan(abs((m1-m2)/(1+m1*m2)))*180/pi;
    if m2 < 0
        alpha_adv = 180-alpha1;
511
    else
        alpha_adv = alpha1;
    end
    m_2_adv = m_2;
    x_sek_L=(1:1400);
    g_sek_L=SPL(1,2)+m_av(x_sek_L-SPL(1,1));
```

```
%% Steigung Sekante m2 - Steigung Baseline m1 - RIGHT %%%
          m2m1 = (reR(2, SPR(1,3)) - reR(2, SPR(1,3) - 1)) / (reR(1, SPR(1,3)) - reR(1, SPR(1,3) - 1));
          m2p1 = (reR(2, SPR(1,3)) - reR(2, SPR(1,3)+1)) / (reR(1, SPR(1,3)) - reR(1, SPR(1,3)+1));
          % m2m1=(reR(2,int16(SPR(1,3)))-reR(2,int16(SPR(1,3))-1))/(reR(1,int16(SPR(1,3)))-reR
                     (1, int 16(SPR(1,3))−1));
         m_{2} = (reR(2, int 16(SPR(1,3))) - reR(2, int 16(SPR(1,3)) + 1)) / (reR(1, int 16(SPR(1,3))) - reR(2, int 16(SPR(1,3))) - reR(1, int 16(SPR(1,3))) - reR(
526
                     (1, int 16(SPR(1,3))+1));
          m_2 = (m_2m_1 + m_2p_1) / 2;
           alpha1 = atan(abs((m1-m2)/(1+m1*m2)))*180/pi;
           if m_2 < o
                     alpha_rec = alpha1;
           else
                     alpha_rec = 180-alpha1;
536
          end
          m_2_rec = m_2;
           x_sek_R=(1:1400);
541
          g_sek_R=SPR(1,2)+m_rec*(x_sek_R-SPR(1,1));
           546 % Create image
           %%%%%%%%%%%%%%%
           %% PLOTS %%%
           image(i2load_sobel, 'Parent', axes1, 'CDataMapping', 'scaled');
           plot(baseline);
551
          plot(g_sek_L, 'g');
           plot(g_sek_R, 'g');
          if leftside == 1
                    image(i2load, 'Parent', axes1, 'CDataMapping', 'scaled');
           % Create multiple lines using matrix input to plot
           plot1 = plot(baseline, 'LineWidth',1, 'Color',[0 0 1]);
           plot2 = plot(g_sek_L, 'LineWidth',1, 'Color',[0 1 0]);
           plot3 = plot(reL(1,:),reL(2,:),'LineWidth',1,'Color',[1 0 0]);
566 %set(plot1(1), 'DisplayName', 'y1l vs xl');
           %set(plot1(2), 'DisplayName', 'y2l vs xl');
          % Create title
```

```
title(strcat('LEFT SIDE advancing contact angle:',int2str(alpha_adv),'o,' - frame no
        .: ',int2str(ii)));
    % Create scatter
    scatter (EL(1:end,1),EL(1:end,2), 'MarkerFaceColor',[1 1 0], 'MarkerEdgeColor',[1 0
        0],...
        'DisplayName', 'Fitpoints Ellispe links');
576 %%% MAKE FIGURES %%%
    saveas(figure1,strcat(fl(ii).name,'_LEFT.jpg'));
    pause(0.1);
    end
    % Create image
   if rightside == 1
586 image(i 2 load, ' Parent ', axes 1, 'CDataMapping', ' scaled ');
   % Create multiple lines using matrix input to plot
    plot1 = plot(baseline, 'LineWidth',1, 'Color',[0 0 1]);
    plot2 = plot(g_sek_R, 'LineWidth',1, 'Color',[0 1 0]);
591 plot3 = plot(reR(1,:),reR(2,:),'LineWidth',1,'Color',[1 0 0]);
    %set(plot1(1), 'DisplayName', 'y1l vs xl');
   %set(plot1(2),'DisplayName','y2l vs xl');
   % Create title
596 title(strcat('RIGHT SIDE receding contact angle:',int2str(alpha_rec),'o',' - frame
        no.: ',int2str(ii)));
   % Create scatter
    scatter(ER(1:end,1),ER(1:end,2),'MarkerFaceColor',[1 1 0],'MarkerEdgeColor',[1 0
        0],...
        'DisplayName', 'Fitpoints Ellispe links');
    %%% MAKE FIGURES %%%
    saveas(figure1,strcat(fl(ii).name,'_RIGHT.jpg'));
    pause(0.1);
    end
%% Schnittpunkte aus Minimierungsproblem/Winkel aus Sekantensteigung
   % wird als Input xo fuer fsolve benutzt
    ssliceno = size(fl(ii).name);
611 | slicenumber = (fl(ii).name(4:ssliceno(2)-4));
    slicenumber = str2num(slicenumber);
    SPktL(counter,:) = [SPL slicenumber];
    SPktR(counter,:) = [SPR slicenumber];
616 ALPHA(counter,:) = [alpha_adv alpha_rec slicenumber];
```

```
%% Berechnete Schnittpunkte/Winkel
    BETA(counter,:) = [betaL betaR slicenumber]
    SPBETA(counter,:) = [SPLb SPRb slicenumber];
    BASE(counter ,:) = B;
    \&E\_LEFT(:,:,counter) = e\_left;
    %E_RIGHT(:,:,counter) = e_right;
    outputfile = strcat(fl(init).name, '.mat');
    save(outputfile,'ALPHA','SPktL','SPktR','BETA','SPBETA');
    %save('sl.mat','sl');
    %save('sr.mat','sr');
631
    counter = counter+1;
    clear e_left;
    clear e_right;
    if ii<final
    clear reL;clear reR; clear baseline;
    end
641
    end
    %%
    CA_out = struct('i2load', i2load, 'baseline', baseline, 'rot_ellipse_left', reL, 'rot_
         ellipse_right', reR,...
                                  'SPL', SPL, 'SPR', SPR, 'm1', m1, 'm2_adv', m2_adv, 'm2_rec', m2_
                                      rec ,...
                                  'alpha_adv', alpha_adv, 'alpha_rec', alpha_rec,...
646
                                  'SPktL', SPktL, 'SPktR', SPktR, 'ALPHA', ALPHA, 'BETA', BETA, '
                                      SPBETA', SPBETA, 'BASE', BASE);
    %' fitpoints_left ', E_LEFT, ' fitpoints_right ', E_RIGHT,
651 % CA_out = struct('i2load', i2load, 'baseline', baseline, 'b_left', b_left', b_right', b_
         right , ' fitpoints ' ,e_left );
    % image(i 2load , ' Parent ' , axes 1 , 'CDataMapping' , ' scaled ') ;
    % plot(baseline);
    % scatter(e_left(:,1),e_left(:,2));
    % scatter(b(:,1),b(:,2));
    else
         image(i2load_INIT, 'Parent', axes1, 'CDataMapping', 'scaled');
         plot(baseline);
661
        CA_out = struct('i2load', i2load_INIT, 'baseline', baseline, 'm1', m1, 'yo', yo, 'b', b);
        FEL = 0;
        FER = o;
    end
```

B

ANHANG B

Der Anhang zeigt die Zusammenfassung der Messdaten der Kontaktwinkeldynamik für Wasser Ethylenglykol, Wasser und Glyzerin auf neutral benetzenden, hydrophilen und topographische strukturierten Substraten.

α_c	error	$ heta_{adv}$	error	θ_{rec}	error	θ_{in}	error						
Experimente mit Wasser													
neutral benetzende Substrate													
8,9	0,28	112,42	0,34	95,84	0,05	104,3	0,71						
13,2	0,85	110,625	0,39	101,9	0,57	105,99	1,01						
20,46	0,91	110,9	0,85	102,05	0,5	105,2	0,28						
24,65	1,13	108,0825	0,65	101,58	1,03	105,24	2,34						
hydrophile Substrate													
16,75	1,34	60,4	2,97	33,665	0,8	50,355	1,42						
38,565	1,32	56,64	1,61	35,25	0,78	48,825	0,74						
59,565	1,75	55,31	1,15	37,57	3,31	45,95	2,62						
topographische Substrate													
62,865	0,67	160,5	2,64	72,3	3,65	128,66	3,48						
Experimente mit Ethylenglykol													
	1		<u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>										
neutral benetzende Substrate													
7,85	0,56	86,04	0,83439	73,35	0,69	83,45	1,19						
12,84	0,23	86,11	2,53851	76,33	2,35	82,55	4,21						
15,36	1,07	87,84	2,30517	76,94	2,19	83,37	2,71						
	α _c 8,9 13,2 20,46 24,65 38,565 59,565 62,865 62,865 12,84 15,36	α_c error Exper neutral 8,9 0,28 13,2 0,85 20,46 0,91 24,65 1,13 16,75 1,34 38,565 1,32 59,565 1,75 topogr 62,865 0,67 Experime neutral 7,85 0,56 12,84 0,23 15,36 1,07	α_c error θ_{adv} Experimente mit Experimente mit neutral benetzender $8,9$ $0,28$ $112,42$ $13,2$ $0,85$ $110,625$ $20,46$ $0,91$ $110,90$ $24,65$ $1,13$ $108,0825$ hydrophile Sub $16,75$ $1,34$ $60,4$ $38,565$ $1,32$ $56,64$ $59,565$ $1,75$ $55,31$ $16,75$ $1,34$ $60,4$ $38,565$ $1,75$ $55,31$ $162,865$ $0,67$ $160,5$ $62,865$ $0,67$ $160,5$ neutral benetzender reutral benetzender $7,85$ $0,56$ $86,04$ $12,84$ $0,23$ $86,11$ $15,36$ $1,07$ $87,84$		α_c error θ_{adv} error θ_{rec} Experimente mit Wasser Experimente mit Wasser neutral benetter Substrate $8,9$ $0,28$ $112,42$ $0,34$ $95,84$ $13,2$ $0,85$ $110,625$ $0,39$ $101,9$ $20,46$ $0,91$ $110,9$ $0,85$ $102,05$ $24,65$ $1,13$ $108,0825$ $0,65$ $101,98$ $24,65$ $1,13$ $108,0825$ $0,65$ $101,98$ $160,75$ $1,34$ $60,4$ 2.97 $33,665$ $38,565$ $1,32$ $56,64$ $1,61$ $35,25$ $59,565$ $1,75$ $55,31$ $1,15$ $37,57$ $62,865$ $0,67$ $160,5$ $2,64$ $72,3$ neutral benetizende substrate $62,865$ $0,67$ $160,5$ $2,64$ $73,35$ neutral benetizende substrate neutral benetizende substrate	α_c error θ_{adv} error θ_{rec} error Bado error θ_{rec} error Experiment ω_c Experiment ω_c neutral ω_c 95.84 0.05 110,42 0,34 95.84 0,57 10,625 0,34 95.84 0,05 110,625 0,35 0,57 20,46 0,91 110,92 0,65 0,55 1,13 108,0825 0,65 0,56 1,13 108,0825 0,60 101,05 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,58 0,59 0,59 0,59	α_c error θ_{rec} error θ_{in} α_c error θ_{adv} error θ_{rec} error θ_{in} α_c Experiment ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c α_c α_c α_c α_c α_c ω_c ω_c α_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c α_c α_c α_c α_c α_c α_c ω_c α_c ω_c α_c α_c ω_c ω_c ω_c α_c α_c α_c α_c α_c ω_c ω_c α_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c α_c α_c α_c α_c ω_c ω_c ω_c α_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c ω_c α_c α_c α_c						

Volume $[\mu l]$	α _c	error	θ_{adv}	error	θ_{rec}	error	θ_{in}	error					
5	22,15	1,06	87,86	0,55861	76,45	0,31	80,2						
hydrophile Substrate													
50	14,12	0,25	36,14	0,65	16,25	4,34	27,21	1,44					
20	18,95	1,16	37,75	3,89	16,75	4,6	28,98	1,85					
10	26,27	3,34	37,005	0,74	20,65	0,88	27,66	0,78					
5	38,23	1,73	42,12	1,12	26,28	0,56	35,21	2,56					
topographische Substrate													
50	51,205	2,84964	155,18	4,23	49,26	4,2	89,58	1,35					
		Experir	nente mit	Glyzerin									
	(neutral b	enetzende	Substrate	0(. (-		0					
50	5,06	0,11	96,44	1,26	86,17	1,65	91,42	3,30					
20	7,9	0,72	96,3	0,71	85,26	1,08	89,2	2,14					
10	11,75	2,62	95,12	2,01	85,08	2,88	87,27	3,05					
5	14,27	0,47 buda	90 amhila Suk	0,46	85,92	0,45	88,30	1,42					
	6	nyar	opnile Suc	strate	()(
50	16,01	1,33	65,16	0,61	26,86	3,03	54,05	0,35					
20	24,26	1,06	64,92	3,35	36,95	1,13	50,04	2,51					
10	37,99	0,52	63,32	1,98	35,63	3,43	51,65	0,82					
5	53,73	1,03	61,595	3,34	33,28	2,3	32,27	0,54					
topographische Substrate													
50	54,07	3,01	159,68	3,58	48,32	3,95	147,23	4,38					
LITERATUR

- YOUNG, Thomas: An essay on the cohesion of fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1805), S. 65–87
- [2] DUPRÉ, Athanase ; DUPRÉ, Paul: Théorie mécanique de la chaleur. Gauthier-Villars, 1869
- [3] DE GENNES, Pierre-Gilles ; BROCHARD-WYART, Françoise ; QUÉRÉ, David: Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. Springer, 2004
- [4] BROCHARD-WYART, F ; DE GENNES, PG: Dynamics of partial wetting. In: *Advances in colloid and interface science* 39 (1992), S. 1–11
- [5] HERMINGHAUS, Stephan ; BRINKMANN, Martin ; SEEMANN, Ralf: Wetting and dewetting of complex surface geometries. In: *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008), S. 101–121
- [6] WENZEL, Robert N: Resistance of solid surfaces to wetting by water. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936) Nr. 8, S. 988–994
- [7] ISRAELACHVILI, Jacob N: Intermolecular and surface forces: revised third edition. Academic press, 2011
- [8] SHARMA, Ashutosh: Relationship of thin film stability and morphology to macroscopic parameters of wetting in the apolar and polar systems. In: *Langmuir* 9 (1993) Nr. 3, S. 861–869
- [9] НАМАКЕR, HC: The London—van der Waals attraction between spherical particles. In: *physica* 4 (1937) Nr. 10, S. 1058–1072
- [10] WYART, F Brochard ; DAILLANT, J: Drying of solids wetted by thin liquid films. In: *Canadian Journal of Physics* 68 (1990) Nr. 9, S. 1084–1088

- [11] RUCKENSTEIN, Eli ; JAIN, Rakesh K: Spontaneous rupture of thin liquid films. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics 70 (1974), S. 132–147
- [12] STOKES, George Gabriel: On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Bd. 9. Pitt Press, 1851
- [13] JACOBS, Karin: Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme (1997). Diss. Ph. D. thesis, ISBN 3-930803-10-0
- [14] FETZER, Renate ; JACOBS, K ; MÜNCH, A ; WAGNER, B ; WITELSKI, TP: New slip regimes and the shape of dewetting thin liquid films. In: *Physical review letters* 95 (2005) Nr. 12, S. 127801
- [15] BÄUMCHEN, O ; JACOBS, K: Slip effects in polymer thin films. In: Journal of Physics: Condensed Matter 22 (2010) Nr. 3, S. 033102
- [16] KUNZ, Cornelia: Polymerisationstechnik (2005)
- [17] WILLIAMS, Malcolm L ; LANDEL, Robert F ; FERRY, John D: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. In: *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) Nr. 14, S. 3701–3707
- [18] RUBINSTEIN, Michael; COLBY, RH: *Polymers Physics*. Oxford, 2003
- [19] FOX JR, Thomas G ; FLORY, Paul J: Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. In: *Journal of Applied Physics* 21 (1950) Nr. 6, S. 581–591
- [20] EDWARDS, Samuel Frederick ; DOI, M: The theory of polymer dynamics. In: *Clarendon*, *Oxford* (1986)
- [21] BÄUMCHEN, O; FETZER, Renate; JACOBS, K: Reduced interfacial entanglement density affects the boundary conditions of polymer flow. In: *Physical review letters* 103 (2009) Nr. 24, S. 247801
- [22] ROBBINS, Harry ; SCHWARTZ, Bertram: Chemical Etching of Silicon I. The System, and. In: *Journal of the electrochemical society* 106 (1959) Nr. 6, S. 505–508

- [23] STEINERT, M ; ACKER, J ; OSWALD, S ; WETZIG, K: Study on the mechanism of silicon etching in HNO3-rich HF/HNO3 mixtures. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) Nr. 5, S. 2133–2140
- [24] BRZOSKA, JB ; AZOUZ, I Ben ; RONDELEZ, F: Silanization of solid substrates: a step toward reproducibility. In: *Langmuir* 10 (1994) Nr. 11, S. 4367–4373
- [25] ULMAN, Abraham: Formation and structure of self-assembled monolayers. In: *Chemical reviews* 96 (1996) Nr. 4, S. 1533–1554
- [26] SAGIV, Jacob: Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. In: *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) Nr. 1, S. 92–98
- [27] DING, JN ; WONG, PL ; YANG, JC: Friction and fracture properties of polysilicon coated with self-assembled monolayers. In: *Wear* 260 (2006) Nr. 1, S. 209–214
- [28] SRINIVASAN, Uthara ; HOUSTON, Michael R ; HOWE, Roger T ; MABOUDIAN, Roya: Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines. In: *Microelectromechanical Systems, Journal of* 7 (1998) Nr. 2, S. 252–260
- [29] GENZER, Jan ; EFIMENKO, Kirill: Creating long-lived superhydrophobic polymer surfaces through mechanically assembled monolayers. In: *Science* 290 (2000) Nr. 5499, S. 2130–2133
- [30] LAWRENCE, CJ: The mechanics of spin coating of polymer films.In: *Physics of Fluids* (1958-1988) 31 (1988) Nr. 10, S. 2786–2795
- [31] HERRMANN, Carsten: Be- und Entnetzungsexperimente auf viskoelastischen Substraten". In: *Diplomarbeit* (2010)
- [32] KHARE, Krishnacharya: Manipulation of Wetting Morphologies in Topographically Structured Surfaces. In: *Dissertation* (2007)
- [33] KOSTOUROU, Konstantina: Dewetting of Polymer Thin Films on Viscoelastic Substrates. In: *Dissertation* (2010)

- [34] MARMUR, Abraham: The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. In: *Langmuir* 20 (2004) Nr. 9, S. 3517–3519
- [35] FANG, Yan ; SUN, Gang ; WANG, TongQing ; CONG, Qian ; REN, LuQuan: Hydrophobicity mechanism of non-smooth pattern on surface of butterfly wing. In: *Chinese Science Bulletin* 52 (2007) Nr. 5, S. 711–716
- [36] JOANNY, JF ; DE GENNES, Pierre-Gilles: A model for contact angle hysteresis. In: *The journal of chemical physics* 81 (1984) Nr. 1, S. 552–562
- [37] YADAV, Preeti S ; BAHADUR, Prashant ; TADMOR, Rafael ; CHAU-RASIA, Kumud ; LEH, Aisha: Drop retention force as a function of drop size. In: *Langmuir* 24 (2008) Nr. 7, S. 3181–3184
- [38] SANTOS, MJ ; VELASCO, S ; WHITE, JA: Simulation analysis of contact angles and retention forces of liquid drops on inclined surfaces. In: *Langmuir* 28 (2012) Nr. 32, S. 11819–11826
- [39] CHOU, Tung-He; HONG, Siang-Jie; SHENG, Yu-Jane; TSAO, Heng-Kwong: Drops sitting on a tilted plate: receding and advancing pinning. In: *Langmuir* 28 (2012) Nr. 11, S. 5158–5166
- [40] BROWN, RA ; ORR JR, FM ; SCRIVEN, LE: Static drop on an inclined plate: analysis by the finite element method. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 73 (1980) Nr. 1, S. 76–87
- [41] ELSHERBINI, AI; JACOBI, AM: Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 299 (2006) Nr. 2, S. 841–849
- [42] FURMIDGE, CGL: Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. In: *Journal of colloid science* 17 (1962) Nr. 4, S. 309–324
- [43] EXTRAND, CW ; GENT, AN: Retention of liquid drops by solid surfaces. In: *Journal of colloid and interface science* 138 (1990) Nr. 2, S. 431–442
- [44] WOLFRAM, E ; FAUST, R: Liquid drops on a tilted plate, contact angle hysteresis and the Young contact angle. Academic, 1978

- [45] BOMMER, Stefan ; SCHOLL, Hagen ; SEEMANN, Ralf ; KANHAIYA, Krishan ; SHERATON M, Vivek ; VERMA, Nishith: Depinning of drops on inclined smooth and topographic surfaces: Experimental and lattice Boltzmann model study. In: *Langmuir* (2014)
- [46] DAW, Rosamund ; FINKELSTEIN, Joshua: Lab on a chip. In: *Nature* 442 (2006) Nr. 7101, S. 367–367
- [47] LIM, YC ; KOUZANI, AZ ; DUAN, W: Lab-on-a-chip: a component view. In: *Microsystem technologies* 16 (2010) Nr. 12, S. 1995–2015
- [48] PRIEZJEV, Nikolai V ; DARHUBER, Anton A ; TROIAN, Sandra M: Slip behavior in liquid films on surfaces of patterned wettability: Comparison between continuum and molecular dynamics simulations. In: *Physical Review E* 71 (2005) Nr. 4, S. 041608
- [49] BRINKMANN, Martin ; LIPOWSKY, Reinhard: Wetting morphologies on substrates with striped surface domains. In: *Journal of applied physics* 92 (2002) Nr. 8, S. 4296–4306
- [50] ZHAO, Bin ; MOORE, Jeffrey S ; BEEBE, David J: Surface-directed liquid flow inside microchannels. In: *Science* 291 (2001) Nr. 5506, S. 1023–1026
- [51] КАТАОКА, Dawn E ; TROIAN, Sandra M: Patterning liquid flow on the microscopic scale. In: *Nature* 402 (1999) Nr. 6763, S. 794– 797
- [52] BRINKMANN, M ; BLOSSEY, R: Blobs, channels and "cigars": Morphologies of liquids at a step. In: *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 14 (2004) Nr. 1, S. 79–89
- [53] SEEMANN, Ralf ; BRINKMANN, Martin ; KRAMER, Edward J ; LAN-GE, Frederick F ; LIPOWSKY, Reinhard: Wetting morphologies at microstructured surfaces. In: *Proceedings of the National Academy* of Sciences of the United States of America 102 (2005) Nr. 6, S. 1848– 1852
- [54] MICHLER, Dominik: Benetzung elastischer Oberflchen mit parallelen Mikrokanälen. In: *Diplomarbeit* (2010)

- [55] ZHANG, Yong Liang ; MATAR, Omar K ; CRASTER, Richard V: Analysis of tear film rupture: effect of non-Newtonian rheology. In: *Journal of colloid and interface science* 262 (2003) Nr. 1, S. 130– 148
- [56] HERIOT, Sasha Y ; JONES, Richard AL: An interfacial instability in a transient wetting layer leads to lateral phase separation in thin spin-cast polymer-blend films. In: *Nature materials* 4 (2005) Nr. 10, S. 782–786
- [57] LAMBOOY, P ; PHELAN, KC ; HAUGG, O ; KRAUSCH, G: Dewetting at the liquid-liquid interface. In: *Physical review letters* 76 (1996) Nr. 7, S. 1110
- [58] WANG, Chun ; KRAUSCH, Georg ; GEOGHEGAN, Mark: Dewetting at a polymer-polymer interface: film thickness dependence. In: *Langmuir* 17 (2001) Nr. 20, S. 6269–6274
- [59] SILVA, JP de ; GEOGHEGAN, M ; HIGGINS, AM ; KRAUSCH, G ; DA-VID, M-O ; REITER, G: Switching layer stability in a polymer bilayer by thickness variation. In: *Physical review letters* 98 (2007) Nr. 26, S. 267802
- [60] LI, Yanxia ; YANG, Yuming ; YU, Fusheng ; DONG, Lisong: Surface and interface morphology of polystyrene/poly (methyl methacrylate) thin-film blends and bilayers. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44 (2006) Nr. 1, S. 9–21
- [61] WYART, Francoise Brochard ; MARTIN, Pascal ; REDON, Claude: Liquid/liquid dewetting. In: *Langmuir* 9 (1993) Nr. 12, S. 3682– 3690
- [62] CRASTER, RV ; MATAR, OK: On the dynamics of liquid lenses. In: Journal of colloid and interface science 303 (2006) Nr. 2, S. 503–516
- [63] FISHER, LS ; GOLOVIN, AA: Nonlinear stability analysis of a twolayer thin liquid film: Dewetting and autophobic behavior. In: *Journal of colloid and interface science* 291 (2005) Nr. 2, S. 515–528
- [64] SEGALMAN, Rachel A ; GREEN, Peter F: Dynamics of rims and the onset of spinodal dewetting at liquid/liquid interfaces. In: *Macromolecules* 32 (1999) Nr. 3, S. 801–807

- [65] SLEP, D; ASSELTA, J; RAFAILOVICH, MH; SOKOLOV, J; WINE-SETT, DA; SMITH, AP; ADE, H; ANDERS, Simone: Effect of an interactive surface on the equilibrium contact angles in bilayer polymer films. In: *Langmuir* 16 (2000) Nr. 5, S. 2369–2375
- [66] РОТОТЅКҮ, Andrey; BESTEHORN, Michael; MERKT, Domnic;
 THIELE, Uwe: Alternative pathways of dewetting for a thin liquid two-layer film. In: *Physical Review E* 70 (2004) Nr. 2, S. 025201
- [67] SFERRAZZA, Michele ; HEPPENSTALL-BUTLER, M ; CUBITT, R ; BUCKNALL, D ; WEBSTER, J ; JONES, Richard Anthony Lewis: Interfacial instability driven by dispersive forces: The early stages of spinodal dewetting of a thin polymer film on a polymer substrate. In: *Physical review letters* 81 (1998) Nr. 23, S. 5173
- [68] DANOV, Krassimir D ; PAUNOV, Vesselin N ; ALLEBORN, Norbert ; RASZILLIER, Hans ; DURST, Franz: Stability of evaporating twolayered liquid film in the presence of surfactant—I. The equations of lubrication approximation. In: *Chemical engineering science* 53 (1998) Nr. 15, S. 2809–2822
- [69] NEUMANN, AW ; PADDAY, JF: Wetting, spreading and adhesion.In: New York (NY): Academic (1978)
- [70] ANASTASIADIS, Spiros H ; GANCARZ, Irena ; KOBERSTEIN, Jeffrey T: Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. In: *Macromolecules* 21 (1988) Nr. 10, S. 2980–2987
- [71] Wu, Souheng: Surface and interfacial tensions of polymer melts.
 II. Poly (methyl methacrylate), poly (n-butyl methacrylate), and polystyrene. In: *The Journal of Physical Chemistry* 74 (1970) Nr. 3, S. 632–638
- [72] VAN KREVELEN, Dirk Willem ; TE NIJENHUIS, Klaas: *Properties* of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier, 2009

- [73] BRANDRUP, Johannes ; IMMERGUT, Edmund H ; GRULKE, Eric A ;
 ABE, Akihiro ; BLOCH, Daniel R: *Polymer handbook*. Bd. 89. Wiley
 New York, 1999
- [74] ВОММЕR, Stefan ; CARTELLIER, Florian ; JACHALSKI, Sebastian ; PESCHKA, Dirk ; SEEMANN, Ralf ; WAGNER, Barbara: Droplets on liquids and their journey into equilibrium. In: *Eur. Phys. J. E* 36 (2013), S. 87
- [75] BÄUMCHEN, Oliver ; FETZER, Renate ; KLOS, Mischa ; LESSEL, Matthias ; MARQUANT, Ludovic ; HÄHL, Hendrik ; JACOBS, Karin: Slippage and nanorheology of thin liquid polymer films. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) Nr. 32, S. 325102
- [76] MCGRAW, Joshua D ; SALEZ, Thomas ; BÄUMCHEN, Oliver ; RA-PHAËL, Elie ; DALNOKI-VERESS, Kari: Self-similarity and energy dissipation in stepped polymer films. In: *Physical review letters* 109 (2012) Nr. 12, S. 128303
- [77] SALEZ, Thomas ; McGRAW, Joshua D ; CORMIER, Sara L ; BÄUM-CHEN, Oliver ; DALNOKI-VERESS, Kari ; RAPHAËL, Elie: Numerical solutions of thin-film equations for polymer flows. In: *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 35 (2012) Nr. 11, S. 1–9
- [78] ZHAO, Rui ; MACOSKO, Christopher W: Slip at polymer–polymer interfaces: rheological measurements on coextruded multilayers.
 In: *Journal of Rheology (1978-present)* 46 (2002) Nr. 1, S. 145–167
- [79] JACOBS, Karin ; SEEMANN, Ralf ; SCHATZ, Günter ; HERMING-HAUS, Stephan: Growth of holes in liquid films with partial slippage. In: *Langmuir* 14 (1998) Nr. 18, S. 4961–4963
- [80] GIBBS, JW: The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. In: (1961)
- [81] AMIRFAZLI, A ; NEUMANN, AW: Status of the three-phase line tension: a review. In: *Advances in colloid and interface science* 110 (2004) Nr. 3, S. 121–141
- [82] BICO, JOSÉ ; MARZOLIN, Christian ; QUÉRÉ, David: Pearl drops.
 In: EPL (Europhysics Letters) 47 (1999) Nr. 2, S. 220

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Konstruktion des Young'schen Kontaktwinkels.	6
Abbildung 2	Skizze der verschiedenen möglichen Benetzungszustände	8
Abbildung 3	Die Abbildung zeigt eine topographische Stufe (links) so-	
	wie eine Stufe zwischen Bereichen verschiedener Benetz-	
	barkeit (rechts). In beiden Fällen unterscheiden sich die	
	Kontaktwinkel links und rechts der Stufe. Die gestrichel-	
	ten Linien markieren den unzureichend definierten Be-	
	reich, in dem Pinning möglich ist	9
Abbildung 4	Die Abbildung zeigt die möglichen Verläufe des effektiven	
-	Grenzflächenpotentials.	11
Abbildung 5	Die Abbildung zeigt a) den Haft Fall, b) den voll-Schlupf	
	Fall und c) den teil-Schlupf Fall mit endlicher Schlupflän-	
	ge b	13
Abbildung 6	AFM-Querschnitt zweier Topographien mit Aspektver-	
	hältnis $X = 0.3$ (links) und $X = 0.2$ (rechts)	21
Abbildung 7	Schematische Darstellung der verwendeten Silanmoleküle.	22
Abbildung 8	Aufbau einer Silanmonolage auf einem Siliziumwafer	23
Abbildung 9	Einfluss des Sauerstoffplasmas auf den Kontaktwinkel	
	von Polysterol auf verschiedenen Substraten	25
Abbildung 10	Schematische Darstellung der Präparation von Polymer-	
	doppelschichten	27
Abbildung 11	Schematische Darstellung der verwendeten Kondensati-	
	onskammer zur Herstellung von flüssigen Morphologien.	28
Abbildung 12	Bild des verwendeten OCA 20. Die Abbildung ist [31] ent-	
	nommen	30
Abbildung 13	Prinzip der Kontaktwinkelanalyse durch die OCA Soft-	
	ware. Die Abbildung ist [32] entnommen	31
Abbildung 14	Dynamische Kontaktwinkelmessung mit Wasser auf ei-	
	nem OTS beschichteten Siliziumwafer. Die Kontaktwin-	
	kelhysterese $\Delta \theta$ ist gekennzeichnet. Die Abbildung ist [31]	
	entnommen	31
Abbildung 15	Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops. Die Kraft,	
	die auf die Messspitze wirkt, führt zu einer Verbiegung	
	des Kantilevers, welche wiederum mit einer Photodiode	
	aufgezeichnet wird [33].	33

Abbildung 16	Skizze der verschiedenen Kräfte zwischen Spitze und Oberflächen [22]	22
Abbildung 17	Die Abbildung zeigt einen Tropfen auf einer schiefen Ebe-	33
110011000109 17	ne kurz vor Erreichen des kritischen Winkels α_c .	36
Abbildung 18	Auswertung des voranschreitenden Kontaktwinkels θ_{adv}	50
0	(links) und des rückschreitenden Kontaktwinkels θ_{rec}	
	(rechts) mit Hilfe der Matlabroutine.	39
Abbildung 19	Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der maximalen	<i></i>
0 >	Rückhaltekraft vom kritischen Neigungswinkel α_c . Glei-	
	chung 4.4 wurde an die Daten angepasst(rote Linie) mit	
	k als einzigem Anpassungsparameter. Die grünen Linien	
	zeigen die experimentelle Unsicherheit.	40
Abbildung 20	Die Abbildung zeigt die Kontaktwinkeldynamik von	•
0	θ_{front} und θ_{rear} als Funktion des Drehwinkels α . Die Daten	
	zeigen den Verlauf vom initialen Zeitpunkt bis zum Errei-	
	chen des kritischen Drehwinkels α_c , bei dem der Tropfen	
	zu rutschen beginnt, am Beispiel von 50 μl Glyzerin (Bild	
	a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μl Ethylenglykol	
	(Bild b) auf einem neutral benetzenden Substrat sowie 50	
	μl Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch struk-	
	turiertem Substrat. Die Pfeile zeigen die Kontaktlinie an,	
	welche sich zuerst in Bewegung setzt. Zusätzlich zeigt die	
	Abbildung optische Aufnahmen der Tropfen zum Zeit-	
	punkt $\alpha = \alpha_c$	43
Abbildung 21	Die Abbildung zeigt die Position der vorderen (schwarz)	
	und hinteren Kontaktlinie (rot) am Beispiel von 50 μl Gly-	
	zerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μl Ethy-	
	lenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzenden Sub-	
	strat sowie 50 μl Ethylenglykol (Bild c) auf einem topo-	
	graphisch strukturiertem Substrat. Die grüne Linie kenn-	
	zeichnet den Punkt, an dem der erste Kontaktwinkel sei-	
	nen Grenzwert erreicht und die erste Kontaktlinie immo-	
	bilisiert wird. Die blaue Linie kennzeichnet α_c , an dem der	
	Tropfen zu rutschen beginnt	44
Abbildung 22	Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des kritischen Nei-	
	gungswinkels vom Volumen des Tropfens	45
Abbildung 23	Die Abbildung zeigt die Anpassung der Simulationen an	
	die experimentellen Daten am Beispiel von 50 μl Glyzerin	
	(Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μ l Ethylengly-	
	kol (Bild b) aut einem neutral benetzenden Substrat so-	
	wie 50 μ l Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch	
	strukturiertem Substrat.	46

Abbildung 24	Die Abbildung zeigt den Vergleich der Tropfenform in Experiment (oben) und Simulation (unten) für einen 50 μl Wassertropfen auf einem topographischen Substrat.	47
Abbildung 25	Die Abbildung zeigt die exemplarische Parameterstudie für 50 μ l Glyzerin (Bild a) auf einem hydrophilen Substrat, 10 μ l Ethylenglykol (Bild b) auf einem neutral benetzen- den Substrat sowie 50 μ l Ethylenglykol (Bild c) auf einem topographisch strukturiertem Substrat	48
Abbildung 26	Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsszenarien am unendlichen Spalt. Bild a) zeigt den Öffnungswin- kel α und den Grenzwinkel 90° – (α /2)). Abbildung b) und c) zeigen die möglichen Morphologien Eckkeil mit negativem Laplace-Druck, bzw. Ecktropfen mit positivem Laplace-Druck	53
Abbildung 27	Die Abbildung zeigt das Morphologiediagramm für Mor- phologien am unendlichen Spalt in Abhängigkeit von Öff- nungswinkel und Kontaktwinkel	53
Abbildung 28	Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsformen an der Stufe. Abbildung a) zeigt die bestimmenden Parameter α und h , b) und c) die schon vom Spalt bekannten Morphologien. Abbildung d) und e) zeigen den Querschnitt eines flüssigen Zylinders beziehungsweise den flüssigen Klecks.	54
Abbildung 29	Numerische Simulationen einer flüssigen Zigarre (links) und eines flüssigen Klecks (rechts). Die Abbildung ist [52] entnommen (with kind permission from Springer Science and Business Media).	55
Abbildung 30	Morphologiediagramm für eine Stufe bei festem Stufen- winkel $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Die durchgezogene Linie zeigt den Über- gang zwischen Zigarren- und Klecksmorphologie. Im Be- reich zwischen den gestrichelten Linien sind beide Mor- phologien möglich. Die Abbildung ist [52] entnommen (with kind permission from Springer Science and Business Modia)	
Abbildung 31	Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungszustände in Dreieckgräben für den Fall kleiner Volumina. Bild a) ist die schematische Darstellung der Topographie, b) und c) zeigen schematisch Keil beziehungsweise Tropfen. Die Bilder d) bis e) zeigen jeweils die reale Situation für die- se Fälle, abgebildet mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie. Die Abbildung ist [32] entnommen.	55

Abbildung 32	Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungszustände in Dreieckgräben für den Fall großer Volumina. Die Be- netzungszustände negatives Filament, positives Filament und überlaufender Tropfen sind sowohl schematisch (Bild a bis c) als auch mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (Bild d bis e) dargestellt. Die Abbildung ist [32] entnommen.	57
Abbildung 33	Morphologiediagramm in Dreieckgräben mit Kantenwin- kel ϕ für große Volumina. Die Abbildung ist [32] entnom- men.	58
Abbildung 34	Die Abbildung zeigt die möglichen Benetzungsmorpholo- gien in Rechteckgräben. Die Bilder a bis c zeigen die drei Morphologien für $\theta > 45^\circ$, während d bis e die Strukturen in Koexistenz mit den Eckkeilen für $\theta < 45^\circ$ zeigen. Die Abbildung ist [53] entnommen.Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A.	60
Abbildung 35	Morphologiediagramm für rechteckige Gräben. Die durch- gezogenen Linien stellen die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien, die weißen Recht- ecke die zugehörigen experimentellen Daten, dar. Die Abbildung ist [53] entnommen.Copyright (2005) National Academy of Sciences, U.S.A.	60
Abbildung 36	Schematische Darstellung eines Trapezgrabens mit flüssi- gem Filament. In der Abbildung sind die charakterisieren- den Größen β , ψ , δ , w und l_p eingezeichnet	64
Abbildung 37	Morphologiediagramm für trapezförmige Gräben mit Kantenwinkel $\psi = 54,7^{\circ}$. Die durchgezogenen Linien stellen die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien dar. D bezeichnet den Bereich, in dem nur überlaufende Tropfen vorgefunden werden, F+ und F- die Filamente mit positiver beziehungsweise negati- ver Krümmung. Die gestrichelte Linie zeigt den Bereich $\theta < (90^{\circ} - \alpha/2) = 27,35^{\circ}$, in dem die Koexistenz mit ge- pinnten (\pw) und ungepinnten Eckkeilen (\cw) möglich ist.	65
Abbildung 38	Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der vorhergesagten Morphologien für verschiedene Werte von θ und X	67

Abbildung 39	Morphologiediagramm für trapezförmige Gräben mit Kantenwinkel $\psi = 54, 7^{\circ}$. Die durchgezogenen Linien stel- len die numerisch berechneten Übergänge zwischen den Morphologien dar. Die Messwerte zeigen die gemittel- ten experimentellen Daten zwischen verschiedenen Benet- zungszuständen. Die Fehlerbalken entsprechen den Ab- ständen der verschiedenen Strukturen auf beiden Seiten des Übergangs	68
Abbildung 40	Zeitserie eines PS 10k Films, der von einem PMMA 10k bei 140° C entnetzt.	72
Abbildung 41	Konstruktion des Kontaktwinkels auf einem verformba- rem Substrat nach Neumann.	74
Abbildung 42	Entnetzungsraten von PS 64k (a) und PS 17.4k (b) auf PM- MA mit verschiedenen Molekulargewichten. Die Abbil- dung ist [33] entnommen.	75
Abbildung 43	Zu sehen sind Querschnitte der Entnetzungsprofile für PS 17.4k auf PMMA 62k (a) und PS 100k auf PMMA 62k (b). Die rechte Abbildung zeigt jeweils den kompletten Quer- schnitt, die linke eine Vergrößerung des Bereichs nahe der Dreiphasenkontaktlinie. Die Abbildung ist [33] entnom- men.	77
Abbildung 44	Dreidimensionale Abbildung einer Entnetzungsstruktur. Zu sehen ist in Grün und Rot die Polymer-Luft Grenzflä- che, in Hellblau die separat gemessene Polymer-Polymer Grenzfläche. In Dunkelblau ist die Position des Siliziums angedeutet.	78
Abbildung 45	Die Abbildung zeigt die in-situ Rasterkraftmikroskopie- messung der Form der Polystyrol-Luft Grenzfläche in Ab- hängigkeit der Temperatur von $T = 145^{\circ}$ C bis $T = 25^{\circ}$ C	80
Abbildung 46	Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Radius (oben) und der Höhe (unten) eines Polysteroltropfens von der Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt den erwarteten Verlauf der Höhenänderung, der alleine durch thermische Expansion verursacht wird. Der grau schattierte Bereich gibt dabei die experimentelle Unsicherheit der Expansi- onskoeffizienten an.	81

Abbildung 47	In den oberen Abbildungen sieht man die Extraktion der Krümmungsradien der PS-Luft Grenzfläche (links) und der PS-PMMA Grenzfläche (rechts). In den unteren Abbil- dungen sind die Statistiken der jeweiligen Krümmungen als Funktion der Tropfenbreite <i>a</i> aufgetragen. Die unteren Abbildungen sind [74] entnommen (with kind permission of The European Physical Journal (EPJ))	84
Abbildung 48	Die Abbildung zeigt das selbstähnliche Profil eines PS $M_w = 9,6 \text{ kg/Mol Stufensystems (rote Linie) in Überein- stimmung mit dem experimentell gemessenen Profil bei T = 140^{\circ} \text{ C} (schwarze Datenpunkte). Der Anpassungspa-rameter \sigma/\eta beträgt in diesem Fall \frac{\sigma}{\eta} = 0,0013 \frac{\text{min}}{\mu m}$	86
Abbildung 49	Tropfenmorphologie auf ihrem Weg ins Gleichgewicht nach $t = 0,75$ h Entnetzungszeit (links) und $t = 67$ h Entnetzungszeit (rechts).	87
Abbildung 50	Die Abbildung zeigt zwei Flüssigkeitsmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht. Trotz vergleichbarem Volu- men und Entnetzungszeit ist die momentane Konfigurati- on sehr unterschiedlich.	87
Abbildung 51	Die Abbildung zeigt numerische Simulationen transienter Tropfenmorphologien auf ihrem Weg ins Gleichgewicht. Jede Reihe stellt dabei eine eigene Zeitserie dar und unter- scheidet sich nur im anfänglichen Volumen. Jede Zeitse- rie umfasst zwei unterschiedliche Startkonfigurationen, in der ersten Spalte als roter beziehungsweise schwarzer Zy- linder zu sehen. Beide Zylinder haben jedoch das glei- che Volumen. Bereits lange vor Eintritt ins Gleichgewicht erreichen die beiden Zylinder zum Zeitpunkt $t^*(V)$ de- ckungsgleiche Konfigurationen. Die Abbildung ist [74] entnommen (with kind permission of The European Phy- sical Journal (EPJ)).	89
Abbildung 52	PS 9,6k Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat nach $t = 67$ h Entnetzungszeit bei $T = 140^{\circ}$ C. Die initialen Filmdicken betrugen 20 nm für die Flüssigkeit und 80 nm für das Sub- strat. In der linken Spalte sind die Simulationen zu sehen, in der rechten Spalte die experimentellen Daten. Die Volu- mina der Tropfen betragen $(1, 31/0, 55/0, 09/0, 017) \mu m^3$ von obersten zum untersten sortiert. Die Abbildung ist [74] entnommen (with kind permission of The European	
	Physical Journal (EPJ))	91

146

Abbildung 53	PS 9,6k Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat nach $t = 67$	
	h Entnetzungszeit bei $T = 140^{\circ}$ C. Die initialen Film-	
	dicken betrugen 20 nm für die Flüssigkeit und 80 nm	
	für das Substrat. In der linken Spalte sind die Simu-	
	lationen zu sehen, in der rechten Spalte die experi-	
	mentellen Daten. Die Volumina der Tropfen betragen	
	$(0,25/0,057/0,013/0,0017) \mu m^3$ von obersten zum un-	
	tersten sortiert. Die Abbildung ist [74] entnommen (with	
	kind permission of The European Physical Journal (EPJ)).	92
Abbildung 54	Verteilung der Gleichgewichtskontaktwinkel von PS 9,6k	
	Tropfen auf PMMA 9,9k Substrat in Abhängigkeit der	
	Tropfenbreite.	93
Abbildung 55	Die Abbildung zeigt $\cos \theta_b$ als Funktion von $1/r$ und die	
	Extraktion der Linienspannung aus der linearen Anpas-	
	sung	96
Abbildung 56	Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Polymer-	
	Luft Grenzfläche im Experiment (oben) und in der Simu-	
	lation (unten).	97
Abbildung 57	Die Abbildung zeigt die Breite des Randwulstes (links)	
0.57	und seine relative Position (rechts) als Funktion der Zeit.	98
Abbildung 58	Vergleich des Entnetzungsprofils. Die experimentellen	
0.5	Daten sind in Rot und Schwarz zu sehen, das Simulati-	
	onsprofil in Blau und Türkis.	aa
Abbildung 59	Vergleich des Entnetzungsprofils zwischen hochviskosem	"
The find and go	System (rot) und niedrioviskosem System (schwarz)	100
Abbildung 60	Verhältnis der Randwulstbreiten als Funktion der Rand-	100
Tibblidung 00	wulsthöhe Nach der anfäglichen Dynamik erreichen sie	
	oin konstantos Vorhältnis von 1 53	101
Abbildung 61	Vorgleich des Entretzungenrefils hei unterschiedlichen	101
Abbildung 61	Filmdicken Das schwarze Profil zeigt einen 100 nm Pa	
	Film out 100 pm DMMA day rate Drafil 240 pm out 240 pm	
	Finn auf 100 fun Finnia, das fote From 240 fun auf 240 fun.	102
Abbildung 62	In der Abbildung sind Kasterkraftmikroskopleaumanmen	
	aufbrechender Filme verschiedener Dicken zu senen. PS	
	und PMMA sind durch den Phasenkontrast unterscheidbar.	102
Abbildung 63	Die obere Abbildung zeigt den Querschnitt durch ein auf-	
	brechendes Loch. Die einzelnen Querschnitte haben einen	
	zeitlichen Abstand von 7 min 36 s. In der unteren Ab-	
	bildung sind einzelne dieser Querschnitte zusammen mit	
	dem Materialkontrast zwischen PS und PMMA zu sehen.	103
Abbildung 64	Dreidimensionale Abbildung der Polymer-Luft (links)	
	und der Polymer-Polymer Grenzfläche (rechts) zu frühen	
	Entnetzungszeitpunkten.	104

Links zeigt die Abbildung Rasterkraftmikroskopieaufnah-	
men der Polymer-Luft Grenzfläche für den 14 nm PS Film	
(oben) und den 3,5 nm PS Film (unten) bei der spinodalen	
Entnetzung . Rechts ist die Analyse der spinodalen Wel-	
lenlänge zu sehen . Die Maxima liegen bei 700 nm für den	
dickeren und bei 143 nm für den dünneren Film	106
Numerische Simulation der spinodalen Entnetzung	107
	 Links zeigt die Abbildung Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Polymer-Luft Grenzfläche für den 14 nm PS Film (oben) und den 3,5 nm PS Film (unten) bei der spinodalen Entnetzung . Rechts ist die Analyse der spinodalen Wellenlänge zu sehen . Die Maxima liegen bei 700 nm für den dickeren und bei 143 nm für den dünneren Film Numerische Simulation der spinodalen Entnetzung

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Gemessene Kontaktwinkel von Wasser und Polysterol auf	
	den verschiedenen verwendeten Substraten. Die Wasser-	
	kontaktwinkel wurden mit einem OCA 20 Kontaktwinkel-	
	messgerät gemessen, die Polymerkontaktwinkel mit Hilfe	
	des Rasterkraftmikroskops	24