

**Statistische Kontaktwinkelanalysen mit der
high-precision drop shape analysis (HPDSA):
Grundlegende Prinzipien und Anwendungen**

Dissertation

**zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich- Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes**

von

Dipl.-Chem. Florian Heib

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 30.06.2017

Dekan: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Prof. Dr. Andreas Manz

Vorsitz: Prof. Dr. Andreas Speicher

Akad. Mitarbeiter: Dr. Volker Huch

„The field of wetting phenomena is a rapidly developing field of modern science, full of exciting physical and chemical insights.“

Edward Bormashenko (2016)

Vorwort

Die hier vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung einer automatisierten Auswerteroutine zur Beschreibung und Auswertung von Benetzungsexperimenten am liegenden Tropfen und deren Testung für einen breiten Bereich an verschiedenen Benetzungssituationen, welche als „*high-precision drop shape analysis* (HPDSA)“ bekannt und publiziert ist. Aus diesen Arbeiten wurden neue statistische Auswerteverfahren für Benetzungsexperimente entwickelt, welche den zweiten Teil dieser Dissertation darstellen. Aus beiden Teilen ging eine Vielzahl von wissenschaftlich veröffentlichten Arbeiten hervor. Diese Arbeit beinhaltet folgende Publikationen:

1. M. Schmitt, **F. Heib**:

„High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis“
Journal of Chemical Physics 139, 2013, 134201-1 – 134201-10.

2. M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, **F. Heib**:

„Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: „*slow-moving*“ analyses of *non-axisymmetric* drops on a flat silanized silicon wafer“
International Journal of Adhesion and Adhesives 55, 2014, 123-131.

3. D. Rauber, **F. Heib**, M. Schmitt, R. Hempelmann:

„Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids“
Journal of Molecular Liquids 216, 2016, 246-258.

4. **F. Heib**, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt:

„High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics“
Applied Surface Science 342, 2015, 11-25.

5. **F. Heib**, W.M. Munief, S. Ingebrandt, R. Hempelmann, M. Schmitt:

„Influence of different chemical surface patterns on the dynamic wetting behaviour on flat and silanized silicon wafers during inclining-plate measurements: An experimental investigation with the high-precision drop shape analysis approach“
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 508, 2016, 274-285.

In der ersten Publikation wird das Verfahren der *high-precision drop shape analysis* im Detail vorgestellt und erläutert. Im Vergleich mit kommerziellen Auswerteverfahren konnte dabei die deutlich gesteigerte Präzision und lokale Auflösung der Methode gezeigt werden.

Die Publikationen 2 bis 5 beinhalten die Anwendung der HPDSA auf verschiedenste Benetzungssituationen. So wurde in der Publikation 2 erstmalig die unabhängige und abhängige statistische Kontaktwinkelanalyse vorgestellt und das Benetzungsverhalten auf hydrophob modifizierten Siliziumwafern analysiert. In Publikation 3 wurde das einzigartige Potenzial der HPDSA am Beispiel von Benetzungsexperimenten mit ionischen Flüssigkeiten aufgezeigt. Selbst schwierigste Tropfenkonturen bis zu einem Kontaktwinkel von ca. 0° und stark unsymmetrische Tropfenkonturen unter Änderung der Krümmung des Tropfenmeniskus können somit valide und reproduzierbar ausgewertet werden. Dies ist mit den gängigen Auswerteverfahren nicht ohne weiteres möglich. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass sich durch die außerordentliche Leistungsfähigkeit der neu entwickelten HPDSA-Methode das schwer zu erfassende dynamische Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten insbesondere auf modifizierten Siliziumoberflächen vollständig beschreiben lässt. Der praktische Nutzen dieser Erkenntnisse ist vielseitig und kann als Grundlage für die unterschiedlichsten Anwendungen, insbesondere im Bereich der Nanotechnologie, zur Charakterisierung von modifizierten oder strukturierten Oberflächen dienen. In den Publikationen 4 und 5 wurden das Potenzial der HPDSA und der statistischen Kontaktwinkelanalyse als mögliche Probensonde zur Oberflächenanalyse diskutiert und veranschaulicht. So wurden Benetzungsexperimente auf verschieden definiert strukturierten (definiert rau und definiert heterogen) Probenoberflächen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die statistische Kontaktwinkelanalyse die Möglichkeit bietet, sowohl physikalische wie auch chemische Heterogenitäten anhand von Benetzungsexperimenten zu identifizieren. Diese Möglichkeit wurde bis dahin nur theoretisch diskutiert und stellt eine der wichtigsten Einflussgrößen auf die Interpretation von Benetzungsexperimenten dar.

Beiträge der Co-Autoren

Die in dieser Dissertation angehängten Publikationen wurden mit Hilfe von Co-Autoren veröffentlicht. Der Hauptbeitrag wurde von dem Autor dieser Dissertation geleistet. Die Beiträge der übrigen Autoren sind im Folgenden dargelegt:

High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis

Herr Dr. Michael Schmitt unterstützte über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit durch wertvolle theoretische Diskussionen, die immer wieder zu neuen Ansatzpunkten und Verbesserungen führten. Weiterhin wurde die C-basierte Programmierarbeit der HPDSA von Herr Dr. Schmitt durchgeführt.

Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: „slow-moving“ analyses of *non-axisymmetric* drops on a flat silanized silicon wafer

Herr Dr. Michael Schmitt unterstützte über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit durch wertvolle theoretische Diskussionen, die immer wieder zu neuen Ansatzpunkten und Verbesserungen führten. Weiterhin besteht bei ihm das Anrecht als Mitentwickler der HPDSA bei Verwendung der Methode durch dritte auf wissenschaftlichen Arbeiten als Autor mit aufgeführt zu werden. Herr Prof. Dr. Rolf Hempelmann stellte als Arbeitsgruppenleiter der Physikalischen Chemie die Räume und Geräte zur Verfügung und unterstützte die Arbeit durch wissenschaftliche Diskussion und Korrekturlesungen. Herr Walid-Madhat Munief war bei der Oberflächenbeschichtung behilflich und unterstützte bei den AFM Messungen. Herr Prof. Dr. Sven Ingebrandt stellte als Arbeitsgruppenleiter der Mikrosystemtechnik den Reinraum sowie das AFM zur Verfügung und unterstützte zusätzlich bei der Korrekturlesung. Herr Dan Durneata unterstützte die Programmierarbeit. Frau Katja Groß unterstützte die Arbeit durch das Durchführen einer Vielzahl von Benetzungsexperimenten.

Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids

Herr Daniel Rauber synthetisierte die ionischen Flüssigkeiten und führte die physikalische Charakterisierung durch. Weiterhin war er an der schriftlichen Anfertigung der Publikation beteiligt. Herr Dr. Schmitt unterstützte die Arbeit durch viele Diskussionen und war für die Korrekturlesung verantwortlich. Weiterhin besteht bei ihm das Anrecht als Mitentwickler der HPDSA bei Verwendung der Methode durch dritte auf wissenschaftlichen Arbeiten als Autor mit aufgeführt zu werden. Herr Prof. Dr. Rolf Hempelmann stellte als Arbeitsgruppenleiter der Physikalischen Chemie die Räume und Geräte zur Verfügung und unterstützte die Arbeit durch wissenschaftliche Diskussionen und Korrekturlesungen.

High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics

Herr Prof. Dr. Rolf Hempelmann stellte als Arbeitsgruppenleiter der Physikalischen Chemie die Räume und Geräte zur Verfügung und unterstützte die Arbeit durch wissenschaftliche Diskussionen und Korrekturlesungen. Herr Walid-Madhat Munief war bei der photolithographischen Strukturierung behilflich und unterstützte bei den AFM Messungen. Herr Prof. Dr. Sven Ingebrandt stellte als Arbeitsgruppenleiter der Mikrosystemtechnik den Reinraum sowie das AFM zur Verfügung und unterstützte zusätzlich bei der Korrekturlesung. Herr Frank Fug führte in die Methode der FTIR-ERAS ein und unterstützte bei der Durchführung der Messung. Herr Prof. Dr. Wulff Possart als Arbeitsgruppenleiter des Lehrstuhls für Adhäsion und Interphasen stellte das FTIR-ERA Spektrometer zur Verfügung und unterstützte nicht nur in dieser Publikation, sondern über den gesamten Zeitraum dieser Arbeit durch seine langjährige Erfahrung und fundierten Kenntnisse durch eine Vielzahl äußerst fruchtbarer Diskussionen diese Arbeit. Frau Katja Groß unterstützte die Arbeit durch das Durchführen einer Vielzahl von Benetzungsexperimenten. Herr Dr. Schmitt unterstützte die Arbeit durch viele Diskussionen und war für die Korrekturlesung verantwortlich. Weiterhin besteht bei ihm das Anrecht als Mitentwickler der HPDSA bei Verwendung der Methode durch dritte auf wissenschaftlichen Arbeiten als Autor mit aufgeführt zu werden.

Influence of different chemical surface patterns on the dynamic wetting behaviour on flat and silanized silicon wafers during inclining-plate measurements: An experimental investigation with the high-precision drop shape analysis approach

Herr Walid-Madhat Munief war bei der Herstellung der Oberflächen behilflich und unterstützte bei den ellipsometrischen Messungen. Herr Prof. Dr. Sven Ingebrandt stellte als Arbeitsgruppenleiter der Mikrosystemtechnik den Reinraum sowie das spektroskopische Ellipsometer zur Verfügung und unterstützte zusätzlich bei der Korrekturlesung. Herr Prof. Dr. Rolf Hempelmann stellte als Arbeitsgruppenleiter der Physikalischen Chemie die Räume und Geräte zur Verfügung und unterstützte die Arbeit durch wissenschaftliche Diskussionen und Korrekturlesungen. Herr Dr. Schmitt unterstützte die Arbeit durch viele Diskussionen und war für die Korrekturlesung verantwortlich. Weiterhin besteht bei ihm das Anrecht als Mitentwickler der HPDSA bei Verwendung der Methode durch dritte auf wissenschaftlichen Arbeiten als Autor mit aufgeführt zu werden.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius (Temperatureinheit)
α_{BL}	Kippwinkel der Basislinie
A	Fitparameter der Gompertzfunktion
A_{real}	wahre Oberfläche
A_{geo}	geometrisch modellierte Oberfläche
ADSA	<i>Axisymmetric Drop Shape Analysis</i>
AC	Wechselstrom
APCA	<i>apparent contact angle</i> = makroskopisch gemessener Kontaktwinkel
a	Steigung der linearen Regression für den Fortschreitewinkel
b	Breite der benetzten Oberfläche
b_{arc}	wahre Bogenlänge
C_i	Streuparameter
c_1	Krümmungskonstante des Hauptkrümmungsradius 1
c_2	Krümmungskonstante des Hauptkrümmungsradius 2
c_i	Krümmungskonstanten
CAH	<i>contact angle hysteresis</i> = Kontaktwinkelhysterese
col	Summe der Farbwerte
$\gamma_{\alpha,\beta}^D$	Grenzflächenspannung zwischen den Phasen α und β
$\gamma_{i,j}$	mechanische Grenzflächenspannung zwischen den Phasen i und j
$\gamma_{l,l}$	Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen
$\gamma_{l,v}$	Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase
$\gamma_{s,l}$	Grenzflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Phase
$\gamma_{s,s}$	Grenzflächenspannung zwischen zwei festen Phasen
$\gamma_{s,v}$	Grenzflächenspannung zwischen der festen und gasförmigen Phase
Γ_i^D	Adsorptionsexzess der Grenzfläche
dA	Flächenänderung
d_{arc}	Minimale Länge des Berechnungsbogens
$D\text{-Fläche}$	<i>discontinuity face</i> oder <i>Gibbs dividing surface GDS</i>
d_{layer}	Schichtdicke
dis	zurückgelegte Wegstrecke der Tripellinie
$dynamisch$	Term, der die stetige Variation einer Messbedingung (z.B. Volumen) beschreibt $\neq$ Parameter (z.B. Winkel), der bei bewegten/laufenden Tropfen gemessen wird
Δ	ellipsometrischer Winkel

$\Delta\theta$	Kontaktwinkelhysterese
$\Delta\theta_{d,u}(\varphi)$	Verbleibender Kontaktwinkel bei der inclining-plate Methode
Δp	Druckdifferenz zwischen konvexer und konkaver Tropfenseite
ΔV	Volumenänderung
ΔV_{shift}	Fitparameter der Gompertzfunktion
$\Delta vel_{No./No.\pm 1}$	Geschwindigkeitsänderung der Tripellinie
dW	thermodynamisch verrichtete Arbeit
$E(p)$	Erwartungswert des Parameters p
$E(x)$	steigungsgewichteter Erwartungswert in x-Richtung
$E(y)$	steigungsgewichteter Erwartungswert in y-Richtung
f	benetzter Flächenanteil
$f_{\alpha,\beta}^D$	Grenzflächenenergie zwischen den Phasen α und β
$\vec{F}_R$	Retentionskraft an der Tripellinie
g	Gravitationsbeschleunigung
HPDSA	<i>high-precision drop shape analysis</i>
h	Stunde (Zeiteinheit)
J	Joule (Einheit der Energie)
$\kappa_{s,l,v}$	Grenzflächenspannung der Dreiphasengrenze fest-flüssig-gasförmig
k	Fitparameter der Gompertzfunktion
$k(\lambda)$	Extinktionskoeffizient
kW	Kilowatt (Einheit der Leistung)
L_d	Fitgrenze an der Fortschreiteseite
L_u	Fitgrenze an der Rückzugsseite
l	Länge der benetzten Oberfläche
lv	limit value = vom Benutzer definierbare Grenzwerte
λ	Wellenlänge
λ_i^j	gravitationskorrigiertes chemisches Potenzial der Komponente i in der Phase j
θ	statischer Kontaktwinkel
θ_A	Fortschreitewinkel
θ_a	Fortschreitewinkel
$\theta_{a,e}$	Gleichgewichtsfortschreitewinkel
θ^{CB}	Cassie-Baxter-Kontaktwinkel
θ_d	<i>downhill</i> Winkel = Fortschreitewinkel bei der inclining-plate Methode
$\theta_{d/u}$	Kontaktwinkel mit geringster Standardabweichung (Seite 45)
θ_e	thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel
$\theta_m^{calc.}$	mit der Gompertzfunktion berechneter Kontaktwinkel
θ_m	makroskopisch gemessener Kontaktwinkel
θ_R	Rückzugswinkel
θ_r	Rückzugswinkel

$\theta_{r,e}$	Gleichgewichtsrückzugswinkel
θ_{shift}	Fitparameter der Gompertzfunktion
θ_u	uphill Winkel = Rückzugswinkel bei der inclining-plate Methode
θ^W	Wenzel-Kontaktwinkel
θ_Y	Young-Kontaktwinkel
ϑ	Winkel zwischen der Oberfläche und der lokalen Ebene der Dreiphasengrenze
m	Meter (Längeneinheit)
$mbar$	Millibar (Druckeinheit)
mL	Milliliter (Volumeneinheit)
mm	Millimeter (Längeneinheit)
μ_i	chemisches Potenzial der Komponente i
μ_i^j	chemisches Potenzial der Komponente i in der Phase j
μL	Mikroliter (Volumeneinheit)
μm	Mikrometer (Längeneinheit)
N	Newton (Einheit der Kraft)
$n(\lambda)$	Brechungsindex
nm	Nanometer (Längeneinheit)
$\sigma(p)$	Standardabweichung des Erwartungswert des Parameters p
$\sigma(x)$	Standardabweichung des Erwartungswert in x-Richtung
$\sigma(y)$	Standardabweichung des Erwartungswert in y-Richtung
P	Leistung (Seite 60)
p	Steigung in der 3-Punkte und 5-Punkte Regression (Seite 32)
R_1	Hauptkrümmungsradius 1
R_2	Hauptkrümmungsradius 2
R_i	Hauptkrümmungsradien
R_x	Hauptellipsenradius in x-Richtung
R_y	Hauptellipsenradius in y-Richtung
r	Radius der Tripellinie
r_A	spezifischer Faktor für den Fortschreitewinkel in der Tadmor-Gleichung
r^f	Rauigkeitsfaktor der benetzten Oberfläche
r_R	spezifischer Faktor für den Rückzugswinkel in der Tadmor-Gleichung
r^W	Rauigkeitsfaktor in der Wenzel-Gleichung
s	Sekunde (Zeiteinheit)
$s_{l,v}^D$	spezifische Entropie der Phasengrenze flüssig-gasförmig
Φ	Winkel relativ zum Gravitationsfeld
φ	Kippwinkel
$\dot{\varphi}$	Winkelgeschwindigkeit = Kipprate
φ_{shift}	Fitparameter der Gompertzfunktion
T	Temperatur

t	Zeit
t_{shift}	Fitparameter der Gompertzfunktion
UV	Ultraviolett
V	Volumen
$vel(\varphi)$	Geschwindigkeit der Tripellinie
ψ	ellipsometrischer Winkel
w_1	Einflussfaktor des ersten Punktes
w_2	Einflussfaktor des zweiten Punktes
$x_{B,i}$	x-Koordinate der Randpunkte an den Tropfenseiten
x_{CC}	x-Koordinate des Mittelpunktes eines Fithalbkreises
x_{EC}	x-Koordinate des Mittelpunktes einer Ellipse
x_{MP}	x-Koordinate des Mittelpunktes eines Fithalbkreises
x_{TP}	x-Koordinate des Tripelpunktes
$y_{B,i}$	y-Koordinate der Randpunkte an den Tropfenseiten
y_{CC}	y-Koordinate des Mittelpunktes eines Fithalbkreises
y_{EC}	y-Koordinate des Mittelpunktes einer Ellipse
y_{MP}	y-Koordinate des Mittelpunktes eines Fithalbkreises
y_{TP}	y-Koordinate des Tripelpunktes
z	Lage im Gravitationsfeld

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	I
BEITRÄGE DER CO-AUTOREN	III
VERWENDETE SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	VII
INHALTSVERZEICHNIS	- 1 -
ZUSAMMENFASSUNG	- 3 -
ABSTRACT	- 4 -
1. EINLEITUNG	- 5 -
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	- 9 -
2.1 EINIGE GRUNDLEGENDE BEGRIFFE ZUM BENETZUNGSVERHALTEN UND ZUR BENETZBARKEIT FESTER OBERFLÄCHEN	- 9 -
2.2 BENETZUNGSVERHALTEN AUF IDEAL GLATTEN, HOMOGENEN OBERFLÄCHEN: DIE YOUNG'SCHE GLEICHUNG.....	- 11 -
2.3 BENETZUNGSVERHALTEN AUF REALEN OBERFLÄCHEN: DIE KONTAKTWINKELHYSTERESE	- 14 -
2.4 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG VON KONTAKTWINKELMESSUNGEN	- 20 -
2.5 WEITERE WICHTIGE ANMERKUNGEN ZUR EXPERIMENTELLEN DURCHFÜHRUNG VON KONTAKTWINKEL - MESSUNGEN.....	- 23 -
2.6 KONTAKTWINKELANALYSE MIT DER „HIGH-PRECISION DROP SHAPE ANALYSIS (HPDSA)“: ENTSTEHUNGSGESCHICHTE, INTENTION UND GRUNDLEGENDE PRINZIPIEN DER HPDSA.....	- 25 -
2.6.1 <i>Entstehungsgeschichte der HPDSA</i>	- 25 -
2.6.2 <i>Intention der HPDSA in Bezug auf die Kontaktwinkelanalyse</i>	- 26 -
2.6.3 <i>Grundlegende Prinzipien und theoretische Aspekte der HPDSA</i>	- 28 -
2.6.4 <i>Bildtransformation zur Kontaktwinkelanalyse mit der HPDSA</i>	- 29 -
2.6.5 <i>Basislinien Detektion und Tripelpunktbestimmung mit der HPDSA</i>	- 32 -
2.6.6 <i>Rauscheliminierung während der Bildtransformation</i>	- 33 -
2.6.7 <i>Fit-Prozedur und Kontaktwinkelbestimmung mit der HPDSA</i>	- 34 -
2.6.8 <i>Statische Kontaktwinkelanalyse mittels HPDSA</i>	- 37 -
2.6.9 <i>Individuelle (= individual) und allgemeine (= overall) Kontaktwinkelanalyse mittels Gompertzian fitting</i>	- 39 -
2.6.10 <i>Statistische Kontaktwinkelanalyse: Geschwindigkeits- und Kontaktwinkelevent Definitionen</i>	- 48 -
2.6.11 <i>Unabhängige statistische (= globale) Kontaktwinkelanalyse</i>	- 52 -
2.6.12 <i>Abhängige statistische (= individuelle) Kontaktwinkelanalyse</i>	- 54 -
3. EXPERIMENTELLES	- 56 -
3.1 HERSTELLUNG DER SILOXAN-BESCHICHTUNGEN	- 56 -
3.2 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG DER KONTAKTWINKELMESSUNGEN	- 57 -
3.3 DURCHFÜHRUNG DER RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM) MESSUNGEN	- 59 -
3.4 DURCHFÜHRUNG DER SPEKTROSKOPISCHEN ELLIPSOMETRIE MESSUNGEN	- 60 -
3.5 DURCHFÜHRUNG DER FTIR MESSUNGEN	- 62 -

4.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	- 64 -
5.	LITERATURVERZEICHNIS	- 80 -
6.	ANHANG.....	- 211 -
A.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	- 211 -
B.	TABELLENVERZEICHNIS.....	- 214 -
C.	WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN UND PROCEEDINGS	- 215 -
D.	EINGELADENE PLENARVORTRÄGE AUF INTERNATIONALEN WISSENSCHAFTLICHEN KONFERENZEN.....	- 217 -
E.	VORTRÄGE AUF NATIONALEN UND INTERNATIONALEN WISSENSCHAFTLICHEN KONFERENZEN.....	- 217 -
F.	POSTERBEITRÄGE AUF NATIONALEN UND INTERNATIONALEN KONFERENZEN	- 219 -
	DANKSAGUNGEN	- 221 -

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde ein neuer Ansatz für die Analyse von Tropfenkonturexperimenten entwickelt, welcher unter dem Namen „*high-precision drop shape analysis* (HPDSA)“ publiziert ist. Die HPDSA kann grundsätzlich in zwei Teile gegliedert werden. Der erste Teil stellt die Software dar, welche in der Lage ist Kontaktwinkeldaten aus Messungen am liegenden Tropfen unabhängig von der Tropfensymmetrie zu berechnen. Der einzigartige Vorteil der Software besteht darin, dass jeder Schritt der Berechnung vollständig von dem Anwender kontrollier- und anpassbar ist. Den zweiten Teil stellen drei neu entwickelte Auswertestrategien für Kontaktwinkelmessungen dar. Die erste Strategie basiert auf dem Anfitten einer modifizierten sigmoiden Funktion an den experimentellen Verlauf der Kontaktwinkel. Dieser Ansatz ist äußerst effektiv um die dynamische Entwicklung der Kontaktwinkel zu beschreiben und um Rückhalte-Effekte (engl. pinning) auf Oberflächen zu analysieren. Die zweite und dritte Auswertestrategie basiert auf der Zählung von sogenannten Kontaktwinklevents mit einem statistischen Algorithmus. Beide Ansätze sind äußerst geeignet, um das Bewegungsverhalten von Flüssigkeitstropfen mit lokalen Oberflächeneigenschaften zu korrelieren. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass jede der drei Analysestrategien zu robusten und reproduzierbaren Kontaktwinkeldaten führt, so dass die Qualität der Informationen aus Kontaktwinkelmessungen deutlich gesteigert wird.

Abstract

A new approach for analysing drop contour experiments was developed within this work, which is published as “*high-precision drop shape analysis (HPDSA)*”. The HPDSA can be divided into two parts. The first part represents the software, which is able to calculate contact angle data from sessile drop measurements, independent on drop symmetry. The unique benefit of the software is that every step is totally controllable and adjustable by the user. The second part represents three newly developed analyses strategies for contact angle measurements. The first approach is based on the fitting of a modified sigmoid function onto the experimental course of the contact angles. This approach is effective to describe the dynamically evolution of the contact angle data and to analyse pinning effects on surfaces. The second and third approaches are based on a statistical algorithm to count so called contact angle events. These approaches are very suitable to correlate the motion behaviour of liquids with local surface properties. In summary, these approaches lead to robust and reproducible contact angle data and greatly enhance the quality of information, which can be extracted from wetting experiments.

1. Einleitung

Die Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit begegnet uns in unserem alltäglichen Leben in unzähligen Situationen, ohne dass wir überhaupt Kenntnis davon nehmen. Dieses Phänomen tritt immer dann auf, wenn zwei nicht mischbare Phasen miteinander in Kontakt treten. Wenn beispielsweise Regentropfen auf eine Fensterscheibe fallen, benetzt das Wasser die Fensterscheibe und bildet einen Wassertropfen auf der Oberfläche. Ein weiteres Beispiel stellt der Korrosionsschutz von Stählen dar, welche durch einen dünnen ebenen Ölfilm benetzt und geschützt werden. Es zeigt sich also, dass die Benetzung von der Art der Oberfläche und der benetzenden Flüssigkeit abhängt. Dies äußert sich in der Bildung eines Kontaktwinkels, welcher ein qualitatives Maß für die Benetzbarkeit der Oberfläche durch die Flüssigkeit darstellt. An obigem Beispiel zeigt sich, dass offensichtlich das Öl die Stahloberfläche besser benetzt, als das Wasser die Fensterscheibe. Die entscheidende Frage, die sich hier stellt ist: Was sind die elementaren Mechanismen, die die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit bestimmen?

Die Untersuchung dieser Phänomene hat eine lange wissenschaftliche Tradition. Als Geburtsstunde kann heutzutage das frühe 19. Jahrhundert durch die Arbeiten „*Méchanique céleste*“ von Pierre Simon (Marquis de) Laplace (1749-1827) [1] und „*An Essay on the Cohesion of Fluids*“ von Thomas Young (1773-1827) [2] angesehen werden. Seit dieser Zeit war dieses Forschungsgebiet lange Zeit vor allem Physikern vorbehalten, so dass sich Arbeiten von zahlreichen Wissenschaftler von hohem Rang und Namen, wie beispielsweise Albert Einstein, Nils Bohr, Erwin Schrödinger, Boris DeJaguin, Wolfgang Pauli u.a., finden lassen. War dieses Forschungsgebiet lange Zeit nur ein Randgebiet, so erfuhr die Erforschung der Benetzung in den 50ziger Jahren eine allgemeinere Verbreitung durch die Arbeiten „*Resistance of solid Surfaces to wetting by water*“ durch Robert N. Wenzel [3] und „*Wettability of Porous Surface*“ von A.B.D. Cassie und S. Baxter [4], welche erstmalig den Einfluss der physikalischen Oberflächenstruktur auf den beobachteten Kontaktwinkel beschrieben und somit den Grundstein für die moderne Benetzungsforschung legten. Weitere Meilensteine stellten die Arbeiten „*The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces 1-6*“ von William A. Zisman [5] und „*Additivity of intermolecular Forces at Interfaces I. Detemination of the contributions to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids*“ von Frederick M. Fowkes [6] dar, wo erstmalig die

physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der benetzenden Flüssigkeit mit einbezogen wurden und ein erster Vorschlag für die Bestimmung der bis dahin nicht zugänglichen Grenzflächenspannungen der festen Oberfläche gemacht wurde. Diese Arbeiten wurden in den folgenden Jahren unter anderem von Robert J. Good [7], L.A. Girifalco [7], D.K. Owens [8], R.C. Wendt [8] und C.J. van Oss [9] erweitert, so dass die Charakterisierung fester Oberflächen durch Benetzungsmessungen auch immer mehr Einzug als Standardmethode in der Industrie fand. Ein weiterer Aufschwung der Forschungsintensität und eine weitere industrielle Verbreitung im Bereich der Benetzung wurde Ende des 20. Jahrhunderts durch die Entdeckung des „Lotus-Effekts“ durch Wilhelm Barthlott und Christoph Neinhuis [10], sowie durch die intensive Forschungstätigkeit von Pierre-Gilles de Gennes [11-15] erreicht. Seit dieser Zeit hat sich der Forschungsbereich der Benetzungsphänomene zu einem viel beforschten und weitverbreiteten Bereich der modernen Physik entwickelt. Die Untersuchung und Entdeckung vieler neuer Phänomene, wie beispielsweise die Untersuchung der Ursache für die „Kontaktwinkelhysterese“ [16-20], die Ursache für „Benetzungsübergänge (engl. wetting transitions)“ [21-25], „Superhydrophobizität“ [26-29] und „Superoleophobizität“ [30,31] u.a., und ihre Anwendung in der Industrie und dem alltäglichen Leben, wurden erst möglich durch den Fortschritt in der Fabrikation von strukturierten Oberflächen sowohl auf der mikroskopischen wie auch der sub-mikroskopischen Ebene. Diese Entwicklung hat dazu geführt, dass Benetzungsexperimente durch Kontaktwinkelmessungen heutzutage zum Stand der Technik in Industrie und Forschung zählen. Vor allem die einfache Durchführbarkeit und der geringe experimentelle Aufwand machen die Methode für viele Anwendungen interessant. In der scheinbaren Einfachheit liegt aber auch gleichzeitig das größte Problem der Methode. Die reproduzierbare Durchführung von Kontaktwinkelmessungen und deren valide Interpretation stellt eines der größten Probleme im Bereich der Oberflächenwissenschaften dar. Der Kontaktwinkel auf einer Oberfläche hängt von vielen Einflussfaktoren ab. Dazu zählen die Beschaffenheit der Oberfläche [32-35], die Beschaffenheit der Testflüssigkeit [36], Temperatur [37-39], Tropfenvolumen [40,41] etc. Dies führt dazu, dass der thermodynamische Gleichgewichtskontaktwinkel, welcher notwendig ist um ein Benetzungsexperiment quantitativ auswerten zu können, in der Realität nicht messbar ist. Somit dürfen die experimentell bestimmten Kontaktwinkel nicht direkt in den thermodynamischen Benetzungstheorien verwendet werden. Dieser Umstand wird leider in den meisten Fällen nicht beachtet, was zu einer Fülle von Missinterpretationen von Kontaktwinkeldaten, selbst in den hochzitierten Publikationen, geführt hat. Claudio Della Volpe und Stefano Siboni haben erst kürzlich in „Use, Abuse, Misuse and

Proper Use of Contact Angles: A Critical Review (2015)“ [42] auf dieses Problem hingewiesen. Die Verbindung zwischen den experimentellen Kontaktwinkeldaten und den thermodynamischen Benetzungs- und Adhäsionstheorien stellt bis zu dem heutigen Tag ein ungelöstes Problem dar. Zwei wichtige Einflussfaktoren auf die Bestimmung der Kontaktwinkel bleiben dabei gänzlich unberücksichtigt. Zum einen sind Kontaktwinkelmessungen immer abhängig von der Art und Weise, wie der Kontaktwinkel erhalten wird, sprich von der Messmethode selbst [43-45], und zum zweiten sind die experimentell erhaltenen Kontaktwinkel abhängig von der verwendeten Auswertemethode. Dieser Umstand ist auf den ersten Blick nicht ersichtlich. Es zeigt sich jedoch im Experiment, dass die kommerziell verwendeten Auswertemethoden zur Bestimmung der Tropfenkontur durch bsp. *Polynom-Fitting*, *circle-Fitting*, *ellipse-Fitting*, *tangent-Fitting*, *Young-Laplace-Fitting* u.a., jeweils in einem unterschiedlichen Kontaktwinkel für dasselbe Tropfenkonturbild resultieren, je nach Gestalt der experimentellen Tropfenkontur. Weiterhin ist mit kommerziell erhältlichen Auswertemethoden nicht jede Tropfenkontur ohne weiteres auswertbar. Die Bestimmung der Kontaktwinkel ist somit mit dem kommerziell verfügbaren Equipment nicht mit der Präzision und Auflösung möglich, welche notwendig wäre, um aus Benetzungsexperimenten die maximal mögliche Information in Bezug auf Struktur und Beschaffenheit der Oberfläche, Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Testflüssigkeit, Informationen über die Kontaktwinkelhysterese etc. zu erhalten. Diese Parameter sind jedoch essentiell, um auf der einen Seite eine valide Verbindung zwischen Experiment und Theorie herstellen zu können, und auf der anderen Seite die praktischen Applikationen von Oberflächen verstehen und einstellen zu können.

Aus diesem Umstand erwuchs in den letzten Jahren die Motivation, eine eigene automatisierte Auswerteprozedur zu entwickeln, welche die Bestimmung der Kontaktwinkel mit hoher Präzision und lokaler Auflösung gewährleistet und somit zu validen Benetzungsdaten führt. Die Methode sollte dabei in jedem Schritt nachvollziehbar und, im Unterschied zu kommerziellen Setup's, kontrollierbar sein. Weiterhin sollte die Methode in der Lage sein, den theoretisch zugänglichen Kontaktwinkelbereich zwischen 0° und 180° unabhängig von der verwendeten Messmethode und damit von der Gestalt der Tropfenkontur auswerten zu können. Dieses Ziel wurde erreicht und wird in der hier vorliegenden Arbeit vorgestellt. Dabei gilt es grundsätzlich streng zwischen den entwickelten Auswerteprozeduren und der entwickelten C-basierten Software zu unterscheiden. Beides ist unter dem Namen „*high-precision drop shape analysis* (HPDSA)“ publiziert. Diese Arbeit beschäftigt sich nun mit detaillierten theoretischen und praktischen Aspekten der HPDSA-Prozedur

und Software. Weiterhin wird an einigen praktischen Beispielen und Anwendungen das Potenzial dieser Vorgehensweise veranschaulicht. Hierbei zeigen sich besonders die deutlich gesteigerte Präzision der Auswertung und der deutlich gesteigerte Informationsgehalt, welcher aus Benetzungsexperimenten erhalten werden kann, wovon sowohl die Grundlagenforschung als auch die industrielle Forschung profitieren können. Nach dem heutigen Stand ist die HPDSA-Prozedur und Software weltweit die einzig verfügbare Methode, welche eine vollständige Analyse von Benetzungsexperimenten (selbst stark unsymmetrische Tropfenkonturen unter Änderung der Krümmung des Tropfenmeniskus können ausgewertet werden) mit deutlich gesteigerter Präzision und lokaler Auflösung im Vergleich zu gängigen Auswerteverfahren ermöglicht.

2.Theoretische Grundlagen

2.1 Einige grundlegende Begriffe zum Benetzungsverhalten und zur Benetzbarkeit fester Oberflächen

Das Phänomen der Benetzung beschreibt allgemein die Fähigkeit einer Flüssigkeit mit einer festen Oberfläche in Wechselwirkung zu treten und sich auf dieser auszubreiten. Der Zustand der Benetzung, sprich die Benetzbarkeit der Oberfläche, hängt dabei vom Verhältnis der innerhalb einer flüssigen Phase wirkenden Kohäsionskräfte zu den zwischen der flüssigen und festen Phase wirkenden Adhäsionskräften ab. Überwiegen die Kohäsionskräfte innerhalb der flüssigen Phase, führt dies zu einer Tropfenbildung auf der festen Phase und es entsteht ein entsprechender Kontaktwinkel θ an der Kontaktfläche. Überwiegen hingegen die Adhäsionskräfte, führt dies zu der Ausbildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf der festen Oberfläche. In diesem Fall entsteht kein Kontaktwinkel ($\theta = 0^\circ$). Anhand dieser einfachen Betrachtung lässt sich nun die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit generell in Abhängigkeit des Kontaktwinkels in vier Grenzfälle einteilen:

- vollständige Benetzung oder Spreitung (engl. spreading, $\theta = 0^\circ$)
- Gute Benetzung (engl. hydrophilic, $0^\circ < \theta < 90^\circ$)
- Schlechte Benetzung (engl. hydrophobic, $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$)
- Entnetzung (engl. non-wetting, $\theta = 180^\circ$)

Der Kontaktwinkel kann somit als qualitatives Maß herangezogen werden, um die Benetzbarkeit einer Oberfläche zu charakterisieren. Neben der Art und Beschaffenheit der beteiligten Phasen (Homogenität/Heterogenität der beteiligten Phasen) [36,46-49] ist der makroskopisch beobachtete Kontaktwinkel (engl. *apparent contact angle* APCA) θ_m unter anderem von der physikalischen Struktur (Oberflächenrauigkeit) [32-34] sowie der Temperatur [37-39] abhängig. Auf diese Einflussgrößen wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

Aus obiger Betrachtung folgt weiterhin, dass ein Überwiegen der Kohäsionskräfte dazu führt, dass Atome oder Moleküle an der Grenzfläche in die Bulkphase gezogen werden. Dies führt dazu, dass eine Krümmung der Grenzfläche stattfindet, wodurch

die Grenzfläche minimiert wird. Aus mechanischer Sicht entsteht dabei an der Grenzfläche eine tangentielle Spannung, welche als Grenzflächenspannung $\gamma_{i,j}$ bezeichnet wird. Die Grenzflächenspannung kann somit als die zu verrichtende Arbeit dW dargestellt werden, welche aufgewendet werden muss um ein Atom oder Molekül aus der isotropen Bulkphase an die Grenzfläche zu bringen um dort eine Flächenänderung dA zu bewirken (Gleichung 2-1)

$$\gamma_{i,j} = \frac{dW}{dA} \quad \left[\frac{N}{m} \right] \quad (2-1).$$

Die Grenzflächenspannung ist abhängig von der Kraftbilanz an der Phasengrenze und somit von der Art und Gestalt der beteiligten Phasen. Am Beispiel eines Zweiphasensystems können folgende Grenzflächen mit den zugehörigen Grenzflächenspannungen definiert werden (Tabelle 2-1):

Tabelle 2-1: Beispiele für verschiedene Zweiphasensysteme mit den zugehörigen Grenzflächen und Grenzflächenspannungen

Aggregatzustand Phase 1	Aggregatzustand Phase 2	Grenzfläche	Zugehörige Grenzflächenspannung	Beispiel
fest (s)	fest (s)	fest – fest (s,s)	$\gamma_{s,s}$	metallische Legierung
fest (s)	flüssig (l)	fest – flüssig (s,l)	$\gamma_{s,l}$	kolloidale Dispersion
fest (s)	gasförmig (v)	fest – gasförmig (s,v)	$\gamma_{s,v}$	Rauch
flüssig (l)	flüssig (l)	flüssig – flüssig (l,l)	$\gamma_{l,l}$	Wasser – Öl Emulsion
flüssig (l)	gasförmig (v)	flüssig – gasförmig (l,v)	$\gamma_{l,v}$	Flüssigkeit mit umgebender Gasphase

Der Umstand, dass Grenzflächenspannungen immer von mindestens zwei nicht mischbaren in Kontakt zueinander stehenden Phasen verursacht werden, bedeutet im Umkehrschluss, dass Grenzflächenspannungen keine Materialparameter von nur einer Phase, sondern eine lokale Eigenschaft der Grenzfläche darstellen. Entsprechend müssen die beteiligten Phasen bei der Definition und Benennung von Grenzflächen und Grenzflächenspannungen immer angegeben werden. Gemäß der Gibbs'schen Theorie [50,51] sind Grenzflächen nicht unendlich dünn, sondern besitzen eine gewisse Ausdehnung, was als „Interphase“ bezeichnet wird. Diese Interphase besitzt die Eigenschaft, dass alle extensiven thermodynamischen Funktionen von der Position in der Interphase abhängen, was die genaue thermodynamische Beschreibung äußerst schwierig gestaltet. Dieses Problem kann unter Einführung einer „D-Fläche“ (engl. *discontinuity face* oder *Gibbs dividing surface*)

GDS)“ [50,51], welche die Interphase ersetzt und entsprechender Exzessgrößen, gelöst werden. Eine wichtige Konsequenz dieser Vorgehensweise liefert Gleichung 2-2,

$$f_{\alpha,\beta}^D = \gamma_{\alpha,\beta}^D + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i^D \quad \left[\frac{J}{m^2} \right] \text{ oder } \left[\frac{N}{m} \right] \quad (2-2).$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Grenzflächenenergie $f_{\alpha,\beta}^D$ nicht gleich der Grenzflächenspannung $\gamma_{\alpha,\beta}^D$ ist. Beide Eigenschaften besitzen lediglich die gleiche Einheit, unterscheiden sich jedoch durch die Adsorption an der Grenzfläche Γ_i^D , was in der Literatur jedoch häufig vernachlässigt wird [52-54]. Somit ist leicht ersichtlich, dass die Bestimmung von Grenzflächen bzw. Oberflächenenergien aus Benetzungsexperimenten nicht bzw. nur unter Bestimmung der Adsorption an der Grenzfläche möglich ist. Da diese Eigenschaft nur äußerst schwer zu bestimmen und zu kontrollieren ist, lässt sich somit generell feststellen, dass Grenzflächenenergien nicht, wie häufig in der Literatur behauptet, aus Benetzungsmessungen zugänglich seien.

2.2 Benetzungsverhalten auf ideal glatten, homogenen Oberflächen: Die Young'sche Gleichung

Die Diskussion aus Abschnitt 2.1 führt unmittelbar dazu, dass zu einer quantitativen Beschreibung des Benetzungsverhaltens die Kraftbilanz an der Dreiphasengrenze näher betrachtet werden muss. Ein erstes quantitatives und heute immer noch weit verbreitetes Modell wurde bereits 1805 von Thomas Young in seinem berühmten Aufsatz „*An Essay on the Cohesion of Fluids*“ [2] beschrieben. Das Benetzungsmodell nach Young legt dabei folgende Annahmen zugrunde: isotrope, atomar ideal glatte und mechanisch nicht deformierbare feste Phase im thermodynamischen und mechanischen Gleichgewicht mit der flüssigen und umgebenden Gasphase. Der Diskussion aus Abschnitt 2.1 folgend entstehen in diesem Dreiphasensystem drei Zweiphasengrenzen; fest – gasförmig (s,v), fest – flüssig (s,l), flüssig – gasförmig (l,v) mit den beteiligten Grenzflächenspannungen $\gamma_{s,v}$, $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{l,v}$. Die Zweiphasengrenzflächenspannungen treffen sich dabei an der Außenseite des Tropfens an der Dreiphasengrenze, welche als *Tripellinie* bezeichnet wird. In der Realität ist diese auch nicht wirklich eine dünne Linie, sondern aufgrund der gewissen Ausdehnung eher eine zylindrische Interphase. In dem Konzept von Gibbs wird sie jedoch als Linie angenähert [50,51]. Die Situation ist schematisch in Abbildung 2-1 dargestellt.

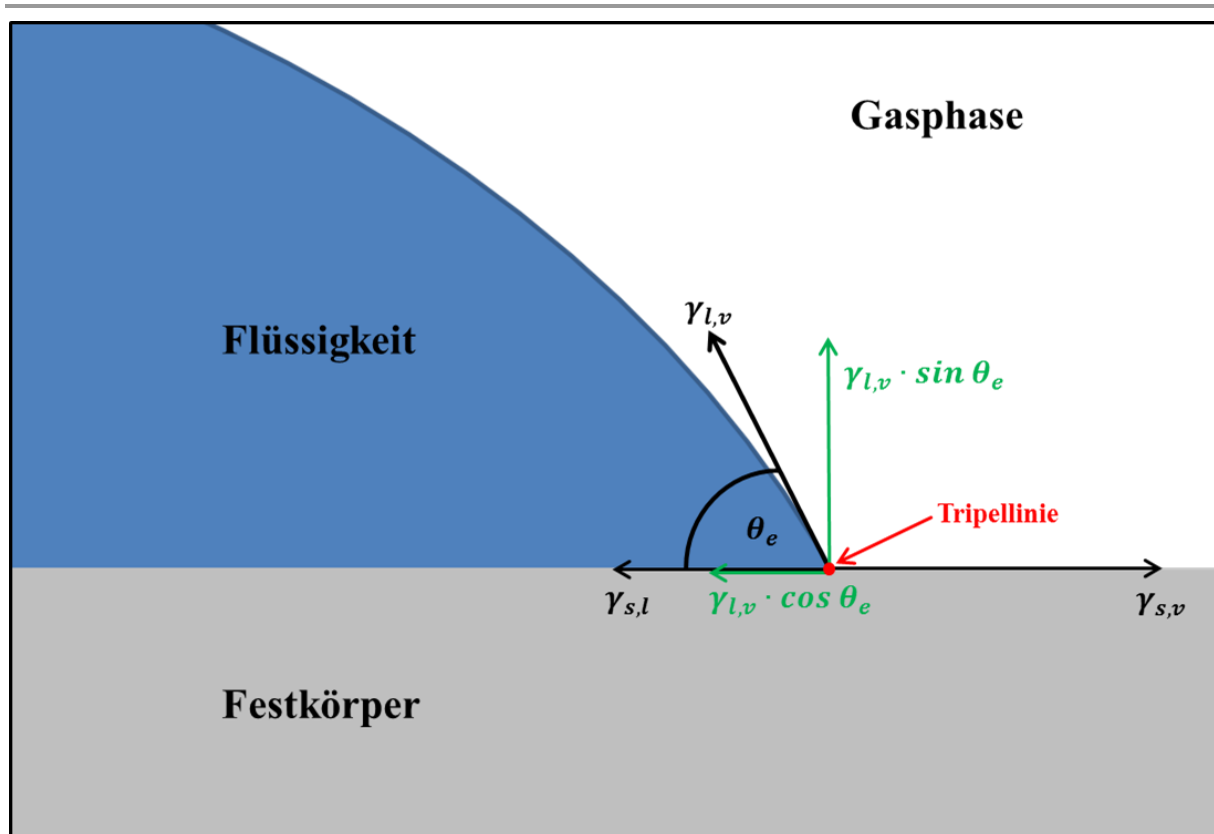


Abbildung 2-1: Beispiel für ein Dreiphasensystem bestehend aus einer ideal glatten festen Oberfläche, Flüssigkeitstropfen und umgebender Gasphase. Die Kraftbilanz an der Dreiphasengrenze ($\equiv$ Tripellinie/ Tripelpunkt in der 2D Projektion) gemäß der Young'schen Gleichung im mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht ist schematisch veranschaulicht.

Aus der Forderung nach mechanischem und thermodynamischem Gleichgewicht folgt unmittelbar, dass an der Tripellinie ein Kräftegleichgewicht vorliegen muss. Somit ist die Summe der beteiligten Grenzflächenspannungen an der Tripellinie gleich null (Gleichung 2-3),

$$\vec{\gamma}_{s,v} + \vec{\gamma}_{s,l} + \vec{\gamma}_{l,v} = 0 \quad (2-3).$$

Unter Einbeziehung des Kontaktwinkels kann die Grenzflächenspannung $\gamma_{l,v}$ über das Skalarprodukt der Kraftkomponenten folgendermaßen dargestellt werden (Gleichung 2-4),

$$\vec{\gamma}_{l,v} = \gamma_{l,v} \cdot \cos(\theta_e) + \gamma_{l,v} \cdot \sin(\theta_e) \quad (2-4).$$

Aus der Forderung einer nicht deformierbaren Oberfläche ($\gamma_{l,v} \cdot \sin(\theta_e) = 0$) ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 2-4 in Gleichung 2-3 unmittelbar die Young'sche Gleichung für ein kräftefreies isotropes Dreiphasensystem (Gleichung 2-5),

$$\vec{\gamma}_{s,v} = \vec{\gamma}_{s,l} + \gamma_{l,v} \cdot \cos(\theta_e) \quad (2-5),$$

wobei θ_e durch die Gleichgewichtsbedingung als *thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel* oder auch als *Young Kontaktwinkel* (θ_Y) bezeichnet wird. Die Young'sche Gleichung stellt die theoretische Grundlage einer Vielzahl von Benetzungsexperimenten dar. Ein genauer Blick zeigt jedoch, dass Gleichung 2-5 nicht direkt zur Auswertung von Benetzungsexperimenten angewendet werden kann. Neben den beiden experimentell bestimmbaren Größen $\gamma_{l,v}$ und θ_e enthält die Young'sche Gleichung zwei weitere Parameter $\gamma_{s,v}$ und $\gamma_{s,l}$, welche experimentell nicht zugänglich sind. Dies bedeutet, dass die Young'sche Gleichung generell unterbestimmt ist und mindestens eine zweite Gleichung der Form $\gamma_{s,l} = f(\gamma_{s,v}, \gamma_{l,v})$ eingeführt werden muss, um Benetzungsexperimente quantitativ auswerten zu können.

Zusätzlich muss bei der Anwendung der Young'schen Gleichung immer berücksichtigt werden, dass Gleichung 2-5 streng genommen nur für den mechanischen und thermodynamischen Gleichgewichtszustand des kräftefreien Dreiphasensystems gültig ist. Daraus folgt unmittelbar die Konsequenz, dass auf einer festen Oberfläche nur ein wohldefinierter Kontaktwinkel existieren sollte. Weiterhin sollte eine Zustandsänderung durch Verrückung der Tripellinie auf der Oberfläche wieder in den Gleichgewichtszustand führen. Das bedeutet, dass sich der thermodynamische Gleichgewichtskontaktwinkel nicht ändern sollte. Dieses Verhalten wird jedoch im Experiment auf einer realen Oberfläche nicht beobachtet. Anstelle eines wohldefinierten Kontaktwinkels wird in der Regel immer eine Abweichung beobachtet, die sogenannte *Kontaktwinkelhysterese* $\Delta\theta$ [16,55-57]. Auf die Ursache für dieses Verhalten wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen. Zusammenfassend lässt sich jedoch an dieser Stelle festhalten, dass Gleichung 2-5 maximal einer qualitativen Abschätzung der Benetzbarkeit fester Oberflächen dienen kann. Beispielsweise werden hochenergetische Oberflächen mit hohen Grenzflächen-
spannungen $\gamma_{s,v}$ von einer Flüssigkeit besser benetzt, als niederenergetische Oberflächen mit niedrigen Grenzflächen-
spannungen $\gamma_{s,v}$. Oder Flüssigkeiten mit einer hohen Grenzflächen-
spannung $\gamma_{l,v}$ (bsp. Wasser; $\gamma_{l,v} = 72,75$ mN/m bei 20°C [58]) benetzen die gleiche Oberfläche schlechter als Flüssigkeiten mit geringer Grenzflächen-
spannung $\gamma_{l,v}$ (bsp. Ethylenglykol; $\gamma_{l,v} = 47,70$ mN/m bei 20°C [59]). Eine tiefergehende Interpretation von Benetzungsmessungen auf Grundlage von Gleichung 2-5 ist jedoch nicht ohne weiteres möglich.

2.3 Benetzungsverhalten auf realen Oberflächen: Die Kontaktwinkelhysterese

Reale Oberflächen unterscheiden sich generell von einer idealen isotropen Oberfläche darin, dass diese sowohl physikalisch rau wie auch chemisch heterogen sind. Dies hat zur Folge, dass während einer Benetzungsmessung mehr als nur ein wohldefinierter Kontaktwinkel beobachtet wird. Der makroskopisch beobachtete Kontaktwinkel θ_m hängt also von der Art und Struktur der Oberfläche ab. Zu einer quantitativen Bestimmung des Kontaktwinkels muss die genaue Lage der Tripellinie bekannt sein. Dies stellt jedoch bei der makroskopischen Beobachtung des Kontaktwinkels ein großes Problem dar, da die mikroskopische Lage der Tripellinie während des Experimentes nicht bekannt ist. Befindet sich nun ein Tropfen auf einer homogenen isotropen und rauen Oberfläche führt dies dazu, dass die Grenzflächenspannungen $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{s,v}$, welche als horizontale Basislinie angenommen werden, bei der Auswertung eines Tropfenkonturexperiments falsch extrapoliert werden. Zur Veranschaulichung des Problems sind die experimentelle Situation und die Extrapolation gemäß der Young Theorie in Abbildung 2-2 dargestellt.

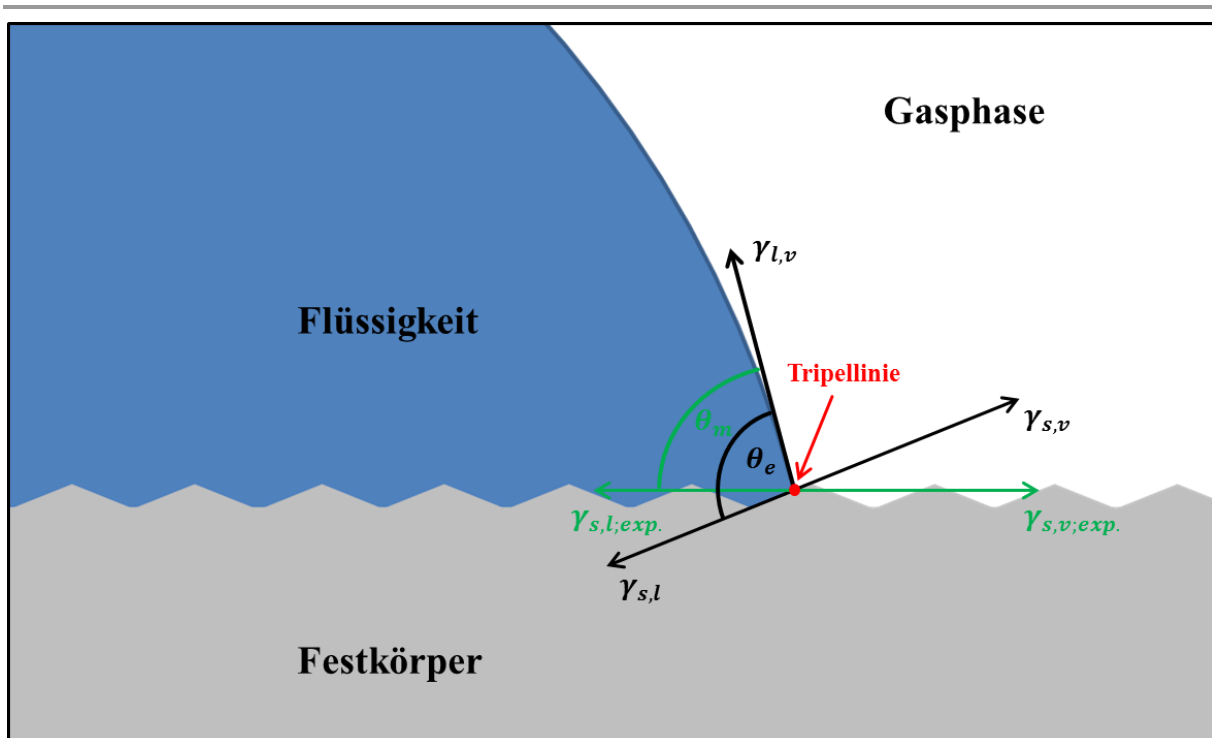


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Kraftbilanz an der Tripellinie ($\equiv$ Tripelpunkt in der 2D-Projektion) eines liegenden Tropfens auf einer homogenen rauen Oberfläche und Extrapolation der Grenzflächenspannung gemäß der Young-Theorie (schwarz), sowie experimentelle Extrapolation der Grenzflächenspannungen $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{s,v}$ beim Tropfenkonturexperiment (grün).

Die fehlerhafte Extrapolation führt dazu, dass der makroskopisch beobachtete Kontaktwinkel θ_m in Abhängigkeit der mikroskopischen Lage der Tripellinie signifikant von dem Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e abweichen kann. Dieser Extrapolationsfehler tritt bei einem Benetzungsexperiment mit der Methode des liegenden Tropfens durch die makroskopische Beobachtung der Messung immer auf und muss somit auch berücksichtigt werden. Weiterhin zeigt sich aus obiger Betrachtung, dass die Rauigkeit der Oberfläche keinen direkten Einfluss auf die Kraftbilanz an der Tripellinie hat. Sie wirkt sich also nicht direkt auf die Größe des Gleichgewichtskontaktwinkels aus. Jedoch stellen die einzelnen Rauigkeitsstufen einer Oberfläche lokale Energiebarrieren dar, welche die Tripellinie bei einer Zustandsänderung überwinden muss. Wird die Zustandsänderung nun so durchgeführt, dass die Tripellinie auf zuvor nicht benetztes Gebiet fortschreitet, muss erst ein ausreichend hoher Krümmungsdruck akkumuliert werden, um die Energiebarriere zu überwinden. Dieser Prozess ist mit einem scheinbaren Anstieg des Kontaktwinkels verbunden, der entsprechende Kontaktwinkel wird als *Fortschreitewinkel* θ_a (engl.: *advancing angle*) bezeichnet [60-62]. Wird die Zustandsänderung so durchgeführt, dass die Tripellinie auf bereits benetztes Gebiet zurückgezogen wird, muss die Tripellinie über die Rauigkeitsstufe gezogen werden. Dieser Prozess ist mit einer scheinbaren Abnahme des Kontaktwinkels verbunden und der entsprechende Kontaktwinkel wird als *Rückzugswinkel* θ_r (engl.: *receding angle*) bezeichnet [60-62]. Die Differenz beider Kontaktwinkel wird als *Kontaktwinkelhysterese* $\Delta\theta$ (CAH) definiert [16,55-57],

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \geq 0 \quad (2-6).$$

Die Kontaktwinkelhysterese kann somit qualitativ als Maß für die Rauigkeit einer homogenen isotropen Oberfläche herangezogen werden. Aus obiger Betrachtung ist leicht ersichtlich, dass mit steigender Rauigkeit der Oberfläche auch die Kontaktwinkelhysterese zunimmt. Wie bereits erwähnt muss jedoch für eine quantitative Benetzungsanalyse der Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e bekannt sein. Da die Fortschreite- und Rückzugswinkel metastabile Nicht-Gleichgewichtszustände darstellen, dürfen diese streng genommen nicht mit dem Gleichgewichtskontaktwinkel gleichgesetzt werden. Eine der wichtigsten wissenschaftlichen Fragestellungen, in diesem Kontext, stellt somit die Verbindung der experimentell zugänglichen Fortschreite- und Rückzugswinkel mit dem experimentell nicht zugänglichen jedoch theoretisch benötigten Gleichgewichtskontaktwinkel dar. Bis zum heutigen Tage existiert dahingehend kein vollständig schlüssiges Konzept. Eine Auswahl der bekanntesten Modelle ist in Tabelle 2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Zusammenstellung der bekanntesten Modelle für Kontaktwinkel auf realen Oberflächen zur Verbindung der experimentellen Benetzungsdaten mit dem Gleichgewichtskontaktwinkel.

Modell	Empirische Formel	Symbole
R.N. Wenzel [3] (1936)	$\cos \theta^W = r^W \cdot \cos \theta_e$ $r^W = \frac{A_{real}}{A_{geo}}; A_{geo} = b \cdot l$	θ^W = makroskopischer Kontaktwinkel θ_e = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel A_{real} = wahre Oberfläche A_{geo} = geometrisch modellierte Oberfläche r^W = Rauigkeitsfaktor b = Breite der Oberfläche l = Länge der Oberfläche
P.A. Thiessen, E. Schon [63] (1940)	$\theta_e = \theta_a$	θ_e = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel θ_a = Fortschreitewinkel
A.B.D. Cassie, S. Baxter [4] (1944)	$\cos \theta^{CB} = r_f \cdot f \cdot \cos \theta_Y + f - 1$	θ^{CB} = makroskopischer Fortschreitewinkel f = Anteil der benetzten Oberfläche θ_Y = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel r_f = Rauigkeitsfaktor der benetzten Oberfläche
N.K. Adam, G.E.P. Elliot [64] (1962)	$\theta_e = \frac{1}{2}(\theta_{a,e} + \theta_{r,e})$	θ_e = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta_{a,e}$ = Fortschreitewinkel $\theta_{r,e}$ = Rückzugswinkel
H. Kamusewitz, W. Possart, R.-D. Schulze [65] (1989)	$\theta_e = \theta_{a,e} - a \cdot \Delta\theta$ $= \theta_{r,e} - b \cdot \Delta\theta$	θ_e = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel $\theta_{a,e}$ = Fortschreitewinkel $\theta_{r,e}$ = Rückzugswinkel $\Delta\theta$ = Kontaktwinkelhysterese a, b = Steigungen der linearen Anpassung
H. Kamusewitz, W. Possart [66] (2003)	$\cos \theta^W = 0,5 \cdot (\cos \theta_a + \cos \theta_r)$	θ^W = Wenzel Kontaktwinkel θ_a = Fortschreitewinkel θ_r = Rückzugswinkel
R. Tadmor [67] (2004)	$\theta_Y = \arccos \left(\frac{r_A \cdot \cos(\theta_A) + r_R \cdot \cos(\theta_R)}{r_A + r_R} \right)$ $r_{A,R} = \left(\frac{\sin^3 \theta_{A,R}}{2 - 3 \cdot \cos \theta_{A,R} + \cos^3 \theta_{A,R}} \right)^{1/3}$	θ_Y = thermodynamischer Gleichgewichtskontaktwinkel θ_A = Fortschreitewinkel θ_R = Rückzugswinkel

Wie bereits erwähnt ist eine reale Oberfläche nicht nur physikalisch rau, sondern in der Regel auch chemisch heterogen. Das bedeutet, dass die Annahme der völligen Isotropie einer Oberfläche in der Realität nicht erfüllt ist. Die mikroskopische chemische Struktur stellt einen entscheidenden Einflussfaktor für das Benetzungsverhalten dar, da wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert die Grenzflächenspannung von der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche abhängt. Somit ist direkt ersichtlich, dass die Grenzflächenspannung einer festen Phase von der lokalen

chemischen Struktur abhängig ist. Dies führt bei einer realen Oberfläche dazu, dass die Grenzflächenspannungen $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{s,v}$ nicht als konstant angenommen werden dürfen. Ein entscheidender Unterschied zwischen dem Einfluss der Rauigkeit einer Oberfläche und der chemischen Struktur (Heterogenität) besteht darin, dass sich die lokale chemische Struktur der Oberfläche direkt auf die Kraftbilanz an der Tripellinie auswirkt. Das bedeutet, dass sowohl der makroskopisch beobachtete Kontaktwinkel θ_m als auch der thermodynamische Gleichgewichtskontaktwinkel θ_e von der lokalen chemischen Struktur abhängig sind. Im Experiment können nun grundsätzlich zwei Grenzfälle auftreten: Wird eine Zustandsänderung der Tripellinie von einem Gebiet mit niedriger Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}^1$ zu einem Gebiet mit höherer Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}^2$ durchgeführt, muss gemäß der Young Gleichung der Kontaktwinkel abnehmen. Wird hingegen die Zustandsänderung der Tripellinie von einem Gebiet mit hoher Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}^1$ zu einem Gebiet mit niedriger Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}^2$ durchgeführt, steigt gemäß der Young Gleichung der Kontaktwinkel. Beide Fälle sind in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt.

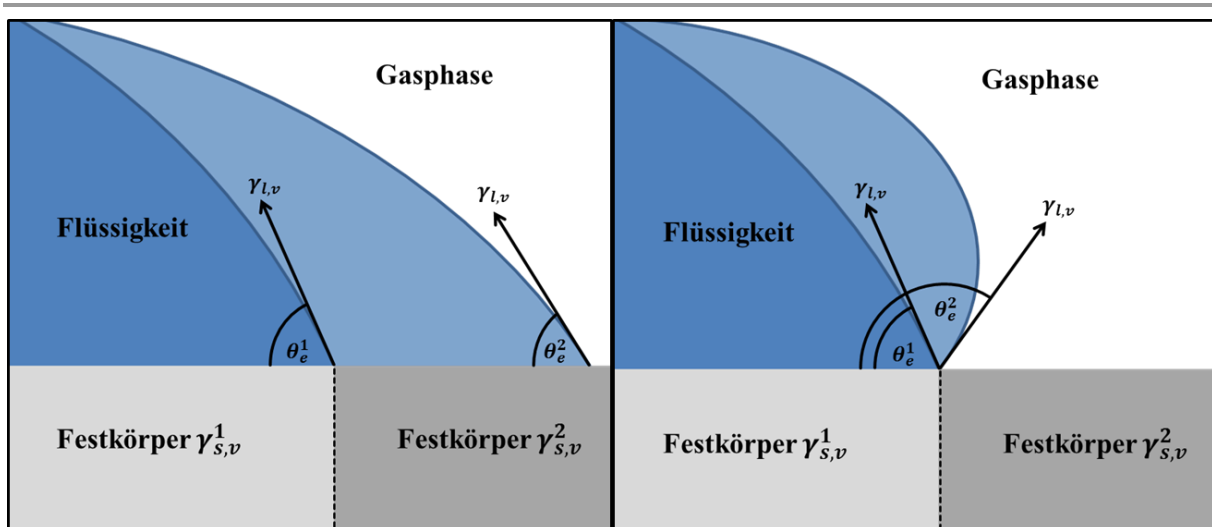


Abbildung 2-3: Schematische Darstellungen der Kraftbilanz an der Dreiphasengrenze ($\equiv$ Tripellinie) eines liegenden Tropfens auf einer heterogenen Oberfläche. Eine Variation der Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}$ kann sowohl zu einer Abnahme des thermodynamischen Gleichgewichtskontaktwinkels (links) als auch zu einer Zunahme des thermodynamischen Gleichgewichtskontaktwinkels (rechts) führen.

Der erste Fall äußert sich im Experiment durch eine spontane Benetzung auf der Oberfläche und durch eine plötzliche Abnahme des Kontaktwinkels. Der zweite Fall ist deutlich problematischer. Analog zu der Betrachtung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit stellt eine lokale Abnahme der Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}$ eine Energiebarriere dar, welche durch ein Ansteigen des Kontaktwinkels überwunden werden muss. Die experimentell beobachtete Situation ist also analog zu der Betrachtung der Rauigkeit. Da eine reale Oberfläche immer eine gewisse Rauigkeit

sowie eine gewisse chemische Heterogenität aufweist, können beide Einflüsse im Experiment nie mit absoluter Sicherheit voneinander getrennt werden. Beide Betrachtungen führen zu wichtigen Konsequenzen in Bezug auf die Interpretation von Benetzungsexperimenten:

1. Der Gleichgewichtszustand gemäß der Young Theorie wird bei einer realen Oberfläche **nicht** erreicht. Es entsteht **immer** eine Kontaktwinkelhysterese, welche berücksichtigt werden muss.
2. Eine reale Oberfläche ist **immer** bis zu einem gewissen Grad heterogen. Auf solch einer Oberfläche existiert **immer mehr** als nur ein wohldefinierter Gleichgewichtskontaktwinkel. Die experimentell zugänglichen Fortschreite- und Rückzugswinkel sind eine Funktion der lokalen Position der Tripellinie auf der Oberfläche.
3. Physikalische Rauigkeit und chemische Heterogenität der Oberfläche können im Benetzungsexperiment **nie** mit letzter Sicherheit voneinander unterschieden werden.
4. Zur Interpretation von Benetzungsexperimenten dürfen die experimentell gemessenen Kontaktwinkel **nie** mit dem Gleichgewichtskontaktwinkel gleichgesetzt werden.

Der Einfluss der Heterogenität einer Oberfläche auf das Benetzungsverhalten ist deutlich schwieriger zu beschreiben. 1946 wurde von A.B.D. Cassie und S. Baxter in „*Wettability of Porous Surfaces*“ [4] ein Modell für die heterogene Benetzung einer anisotropen Oberfläche vorgeschlagen, welches davon ausgeht, dass auf einer heterogen strukturierten Oberfläche der Flüssigkeitstropfen die Oberfläche nicht vollständig benetzt, sondern Luft- und Gaseinschlüsse in den Kavitäten unter dem Tropfen entstehen. Diese Benetzungssituation wird auch häufig als „*unvollständige Benetzung*“ oder „*Cassie state*“ [16,21,22] bezeichnet und wird als Ursache für superhydrophobes Verhalten [10,26-29] (bsp. „Lotus-Effekt“) einer Oberfläche angesehen. Im Unterschied zu der „*vollständigen Benetzung*“ oder „*Wenzel state*“ [16,21,22] berührt dabei der Flüssigkeitstropfen nur an den Kavitäten die Oberfläche. Durch den geringen Kontakt der benetzenden Flüssigkeit mit der Oberfläche sind auch die rückhaltenden Wechselwirkungen minimiert, wodurch der Tropfenablauf auf solchen Oberflächen begünstigt wird und der Flüssigkeitstropfen von der Oberfläche abperlt. Eine schematische Darstellung der unvollständigen Benetzung durch einen liegenden Tropfen ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

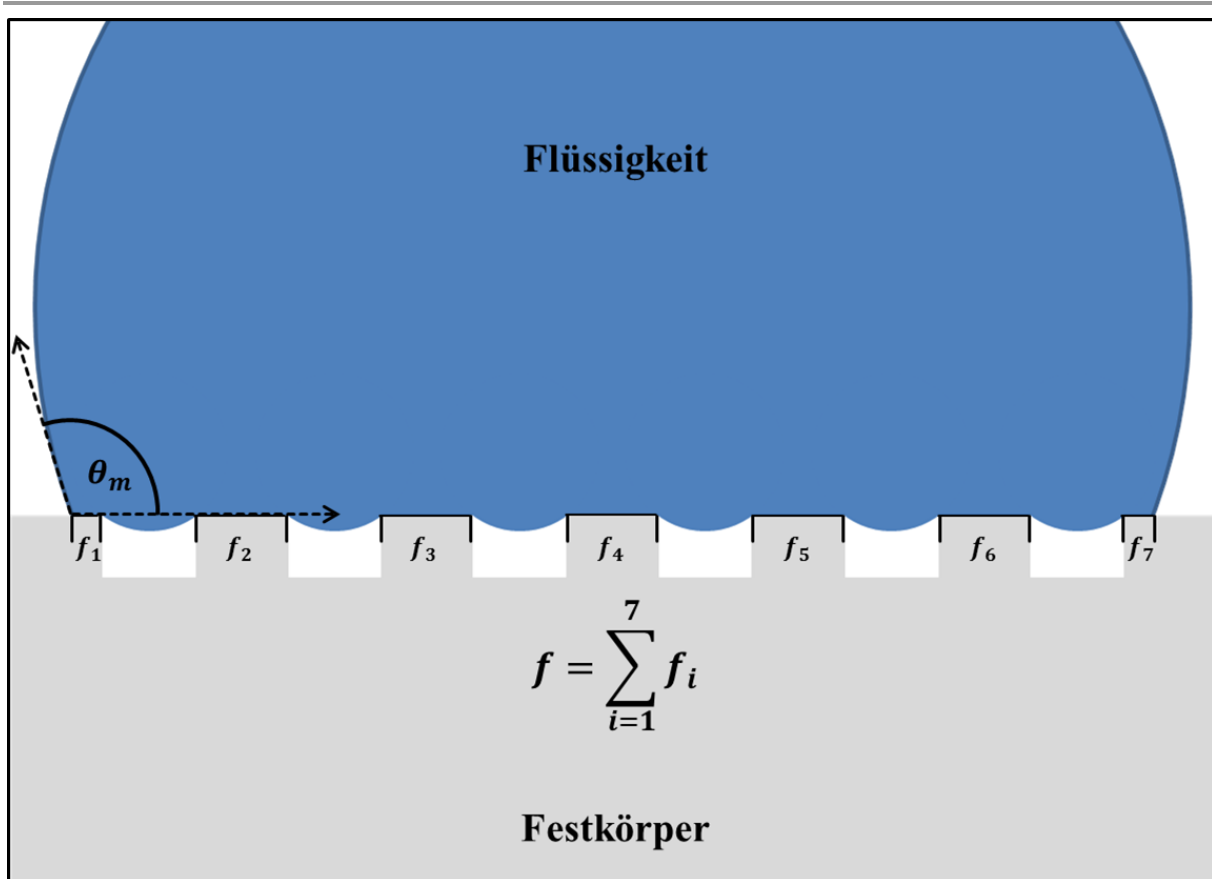


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der unvollständigen Benetzung eines liegenden Tropfens auf einer heterogenen strukturierten Oberfläche nach dem Modell von A.B.D. Cassie und S. Baxter.

Quantitativ wird diese Benetzungssituation durch Gleichung 2-7 beschrieben,

$$\cos \theta^{CB} = r_f \cdot f \cos \theta_Y + f - 1 \quad (2-7),$$

wobei r_f der Rauigkeitsfaktor für die benetzte Oberfläche und f der durch die Flüssigkeit benetzte Flächenanteil der Oberflächen darstellen. In der Realität lassen sich die benetzten Flächenanteile f sowie der Rauigkeitsfaktor r_f nur schwer bestimmen, so dass eine Anwendung der Gleichung äußerst schwierig ist. Eine Modellierung der Heterogenität auf vollständig benetzenden Oberflächen ist mit dieser Gleichung jedoch nicht möglich. In diesem Fall ist der Flächenanteilsfaktor $f = 1$ und die Cassie-Baxter Gleichung geht in die Wenzel-Gleichung [3] über

$$\cos \theta^w = r^w \cdot \cos \theta_e \quad \text{mit } r^w = \frac{A_{real}}{A_{geo}} \quad (2-8),$$

wobei r^w den Rauigkeitsfaktor der Oberfläche aus dem Verhältnis der „realen“ Oberfläche A_{real} zu der geometrisch modellierten A_{geo} darstellt. Die Wenzel Gleichung berücksichtigt somit nur die Oberflächenrauigkeit und vernachlässigt die lokale Variation der Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}$. Weiterhin vernachlässigen beide Modelle die

real auftretende Kontaktwinkelhysterese. Somit ist auch eine direkte Anwendung beider Gleichungen auf Benetzungsexperimente nicht möglich.

2.4 Praktische Durchführung von Kontaktwinkelmessungen

Zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens einer festen Oberfläche durch ihre Kontaktwinkel stehen grundsätzlich zwei verschiedenen Typen von Messverfahren zur Verfügung. Der erste Typ bestimmt dabei den Kontaktwinkel durch Messung der Benetzungskraft über eine Feinwaage, welche dadurch zustande kommt, dass die Probe mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Zu diesen Verfahren zählen beispielsweise die „*Wilhelmy Plattenmethode* (engl. *Wilhelmy plate method/ tensiometry*)“ [68] oder die „*Du Nouy Ringmethode* (engl. *Du Nouy ring method/ tensiometry*)“ [68]. Beide Verfahren können auch dazu verwendet werden die Grenzflächenspannung der Testflüssigkeit zu bestimmen. Der zweite Typ bestimmt den Kontaktwinkel durch eine optische Konturanalyse des entstehenden Flüssigkeitsmeniskus. Dazu zählen unter anderem die „*Steighöhen Methode in einer Kapillare* (engl. *Capillary rise*)“ [68], welche auch zur Bestimmung der Grenzflächenspannung verwendet werden kann, oder die Methode des „*liegenden Tropfens* (engl. *Sessile drop*)“ [69]. Im Folgenden wird nur auf die Methode des liegenden Tropfens näher eingegangen, da diese Methode ausschließlich in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Methode des liegenden Tropfens ist die am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung der Kontaktwinkel auf einer festen Oberfläche. Dazu wird grundsätzlich ein Tropfen einer Testflüssigkeit mit definiertem Volumen auf eine Oberfläche aufgebracht und anschließend die Tropfenkontur mit einer entsprechenden Fit-Funktion aus der zweidimensionalen Projektion des Flüssigkeitstropfens angepasst. Der Kontaktwinkel ergibt sich dann als Winkel zwischen der meist horizontalen Basislinie und der Tangente, welche an die Tropfenkontur angefittet wird. Diese Art der Messung wird auch als „statische Messweise“ bezeichnet. Dabei erfährt die Tripellinie keine Zustandsänderung während der Messung. Jedoch muss hier berücksichtigt werden, dass bei der Tropfenaufbringung die Tripellinie über die Oberfläche fortschreiten muss. Es wird also grundsätzlich ein Fortschreitewinkel erzeugt, der jedoch stark von der Art der Tropfenaufbringung und der Oberflächenstruktur abhängt. Aus diesen Gründen sind diese Winkel äußerst schlecht reproduzierbar. Abbildung 2-5 zeigt verschiedene kommerzielle Anpassungsverfahren zur Bestimmung der Kontaktwinkel am Beispiel einer hydrophoben Oberfläche.

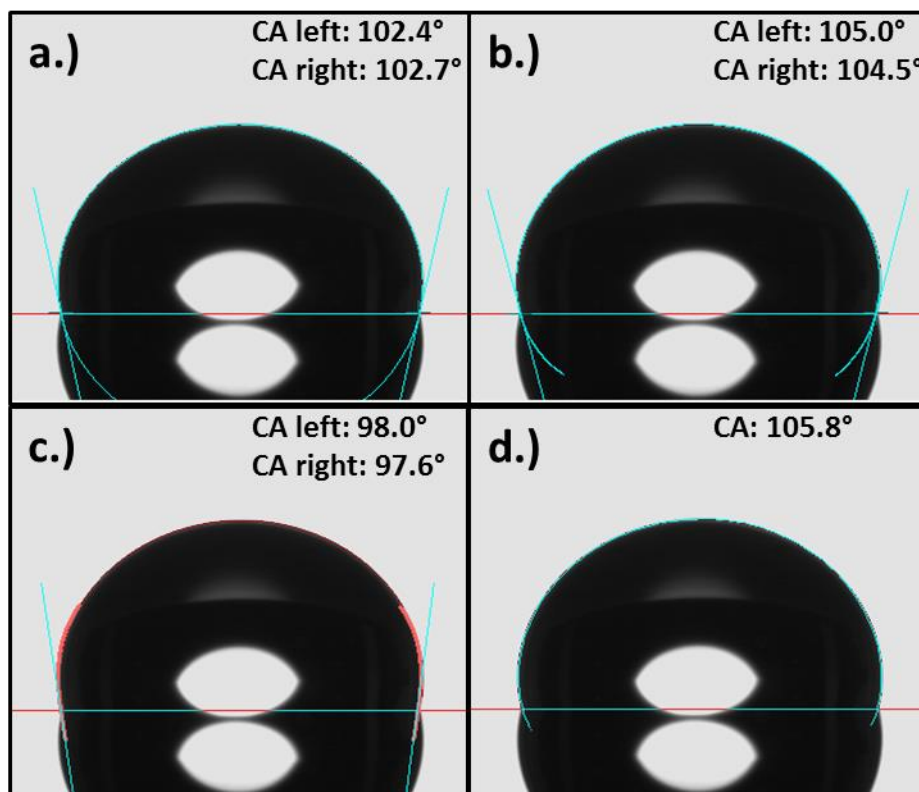


Abbildung 2-5: Bestimmung der Kontaktwinkel einer festen Oberfläche mit verschiedenen kommerziellen Anpassungsverfahren durch a.) Anpassung einer Ellipse an die Tropfenkontur b.) Anpassung einer Polynomfunktion an die Tropfenkontur c.) Tangenten Fit d.) Young-Laplace Fit.

Aus Abbildung 2-5 ist ein weiteres Problem der Kontaktwinkelbestimmung durch den liegenden Tropfen ersichtlich. Je nachdem welche Auswertefunktion gewählt wird, ergibt sich ein anderer Kontaktwinkel. Die Güte der Anpassung lässt sich dabei mit bloßem Auge nicht ohne weiteres beurteilen. Während bei obigem Beispiel der Tangenten-Fit (Abbildung 2-5 c) offensichtlich den deutlich größten Fehler liefert, ist bei der Betrachtung der Auswertung mit der Ellipse (Abbildung 2-5 a), der Polynomfunktion (Abbildung 2-5 b) und des Young-Laplace Fits (Abbildung 2-5 d) mit bloßem Auge nicht zu entscheiden, welche Auswertefunktion den geringsten Fehler beinhaltet. Das bedeutet, dass zusätzlich zu den in Abschnitt 2.3 dargelegten Einflussfaktoren die Kontaktwinkelbestimmung auch immer von der verwendeten Auswertesoftware abhängig ist. Neben der statischen Messweise besteht auch die Möglichkeit die Messung dynamisch, d.h. durch eine Zustandsänderung der Tripellinie, durchzuführen. Wie in Abschnitt 2.3 näher erläutert wurde, hängt der makroskopische Kontaktwinkel sowohl von der Oberflächenrauigkeit wie auch der Heterogenität ab, so dass im Experiment beim Fortschreiten der Tripellinie auf nicht benetztes Gebiet der Fortschreitewinkel θ_a und beim Rückzug der Tripellinie auf benetztes Gebiet der Rückzugswinkel θ_r bestimmt werden können, welche die

Kontaktwinkelhysterese der Oberfläche definieren. Die erste Möglichkeit eine Zustandsänderung der Tripellinie durchzuführen besteht darin das Volumen des Flüssigkeitstropfens bei horizontaler Probengeometrie mit einer eingetauchten Dosier- nadel zu ändern. Diese Methode wird auch als „*needle-in*“ Methode bezeichnet. Dabei wird bei einer Volumenerhöhung der Fortschreitewinkel θ_a und bei einer Volumenerniedrigung der Rückzugswinkel θ_r bestimmt. Eine weitere Möglichkeit die Fortschreite- und Rückzugswinkel zu bestimmen besteht darin, einen Flüssigkeits- tropfen mit definiertem Volumen auf eine Oberfläche aufzubringen und anschließend die Oberfläche mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit $\dot{\phi}$ [°/s] abzukippen, so dass der Flüssigkeitstropfen von der Oberfläche abläuft. Diese Methode wird als „*inclining-plate*“ Methode bezeichnet. Beide Verfahren sind in Abbildung 2-6 dargestellt.

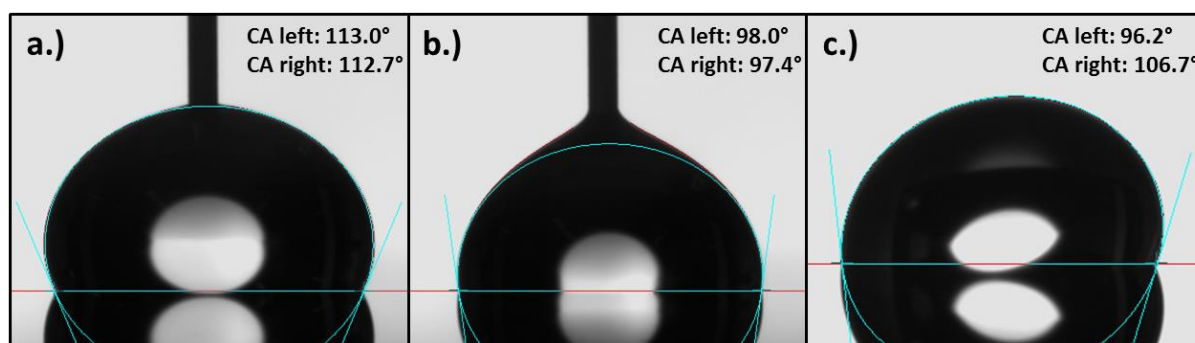


Abbildung 2-6: Bestimmung des a.) dynamischen Fortschreitewinkels θ_a durch Volumenerhöhung auf horizontaler Oberfläche b.) dynamischen Rückzugswinkels θ_r durch Volumenerniedrigung auf horizontaler Oberfläche c.) dynamischen Fortschreitewinkels θ_a (rechte Tropfenseite) und Rückzugswinkels θ_r (linke Tropfenseite) durch Abkippen der Probenoberfläche (Die Probenoberfläche erscheint hier nur horizontal, da Kamera und Probenoberfläche immer auf der gleichen optischen Achse liegen).

Da beide Verfahren zur Messung der Kontaktwinkel eine verschiedene Proben- geometrie verwenden (horizontal und gekippte Probenoberfläche), unterscheiden sich auch die gemessenen Kontaktwinkel, wie einige theoretische und praktische Untersuchungen gezeigt haben [43-45]. Aus Gründen der Unterscheidbarkeit werden deshalb bei Verwendung der *inclining-plate* Methode die Fortschreitewinkel als „*downhill angle*“ θ_d (rechte Tropfenseite) und die Rückzugswinkel als „*uphill angle*“ θ_u (linke Tropfenseite) bezeichnet. Ein Vorteil der *inclining-plate* Methode im Vergleich zu der horizontalen Methode liegt darin, dass beide Winkel gleichzeitig bestimmt werden können. Weiterhin bietet sie die Möglichkeit das Ablaufverhalten eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche näher zu untersuchen. Dieser Umstand ist dann von entscheidender Bedeutung, wenn beispielsweise eine Oberfläche in Bezug auf ihre *Superhydrophobizität* untersucht werden soll.

2.5 Weitere wichtige Anmerkungen zur experimentellen Durchführung von Kontaktwinkelmessungen

In den Abschnitten 2.3 und 2.4 wurden bereits wichtige theoretische und praktische Konzepte erläutert, welche das Benetzungsverhalten einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit bestimmen und welche zur Interpretation von Benetzungsexperimenten berücksichtigt werden müssen. Neben diesen allgemein bekannten Einflussfaktoren müssen zur reproduzierbaren Durchführung und einer validen Interpretation von Benetzungsexperimenten weitere Einflussgrößen berücksichtigt werden, die leider nur in den wenigstens Fällen Berücksichtigung finden.

Bereits 1870 leitete J.W. Gibbs [50] die mechanischen und thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für ein Dreiphasensystem, bestehend aus einem Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche und umgebender Gasphase, her. Ebenfalls hervorragende theoretische Zusammenfassungen bezüglich der Thermodynamik der Dreiphasensysteme sind in Rusanov et al. [70,71] dargelegt.

$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \cdot \cos \theta_e + \left(\frac{\kappa_{s,l,v}}{r} + \frac{\partial \kappa_{s,l,v}}{\partial r} \right) \cdot \|\cos \vartheta\| \quad (2-9),$$

$$\Delta p = \gamma_{l,v} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \frac{c_1}{R_1^2} - \frac{c_2}{R_2^2} + \Gamma^D \cdot g \cdot \cos \phi \quad (2-10),$$

$$\mu_i^j + z \cdot g \cdot M_i = \lambda_i^j \quad (2-11).$$

Die Gleichungen 2-9 und 2-10 stellen dabei die verallgemeinerte Young- sowie die verallgemeinerte Young-Laplace Gleichung dar. Aus beiden Gleichungen ergeben sich wichtige praktische Konsequenzen zur experimentellen Durchführung von Benetzungsexperimenten. Bei der Herleitung der Young'schen Gleichung für ein kräftefreies isotropes Dreiphasensystem wurde die Dreiphasengrenze nicht explizit berücksichtigt. Analog zu den in Abschnitt 2.1 dargelegten Überlegungen bildet sich an einer Dreiphasengrenze eine Dreiphasengrenzflächenspannung, welche als Linienspannung $\kappa_{s,l,v}$ bezeichnet wird und tangential zur Tripellinie wirkt. Gemäß Gleichung 2-9 ist der Einfluss der Linienspannung auf die Kraftbilanz und damit auf den Kontaktwinkel von dem Tropfenradius bzw. von dem Radius der Tripellinie r abhängig. Experimentelle Untersuchungen [41] haben dabei ergeben, dass bei einem Radius von $r \geq 3$ mm der Kontaktwinkel in der Regel unabhängig von der Tropfengröße ist. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei einer Kontaktwinkelmessung immer auf ein ausreichend großes Tropfenvolumen zu achten ist. Neben der verallgemeinerten Young Gleichung lässt sich anhand der ver-

allgemeinerten Young-Laplace Gleichung zeigen, dass an einer gekrümmten Grenzfläche mit den Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 eine Druckdifferenz Δp zwischen der konvexen und konkaven Seite der Grenzfläche entsteht. Diese Druckdifferenz führt zu einer gesteigerten Evaporation der Flüssigkeit und somit zu einer möglichen Kontaktwinkeländerung in Abhängigkeit der Volumenänderung. Daraus folgt unmittelbar die Konsequenz, dass Benetzungsexperimente immer in einem geschlossenen Probengefäß unter gesättigter Gasatmosphäre der Testflüssigkeit durchgeführt werden müssen. Einen weiteren Einflussfaktor in den Gleichungen 2-10 und 2-11 stellt das Gravitationspotenzial dar. Diese Einflussgröße wird in der Regel bei der Durchführung und Interpretation von Benetzungsexperimenten vernachlässigt. Bereits Gibbs wies darauf hin, dass die Gleichungen 2-9 bis 2-11 als abhängiges Gleichungssystem betrachtet werden müssen. Da die Gravitationskonstante sehr gering ist, ist ein Einfluss der Gravitation auf den Kontaktwinkel nur äußerst schwierig experimentell zu quantifizieren. So haben unter anderem Kontaktwinkelmessungen von Elliot et al. [72] unter verminderter Gravitation während eines Parabellfluges gezeigt, dass Unterschiede zu Kontaktwinkelmessungen auf der Erdoberfläche erhalten werden. Auch theoretische und experimentelle Studien von Ward et al. [73-75] mit der capillary rise Methode haben einen Einfluss des Gravitationspotenzial auf den Kontaktwinkel nachgewiesen. Trotzdem wird dieser Einflussfaktor immer noch kontrovers diskutiert [76-79]. Wie auch immer, bei einer dynamischen, respektive bei einer dynamisch durchgeführten Kontaktwinkelmessung besonders mit der inclining-plate Methode ändert sich der Tropfenschwerpunkt was dazu führt, dass die Kontaktwinkel auf horizontalen Oberflächen nicht notwendigerweise den Kontaktwinkel auf einer gekippten Oberfläche entsprechen müssen. Dieser Umstand wurde sowohl theoretisch [43] wie auch experimentell bestätigt [44,45]. Einer der wichtigsten Einflussfaktoren stellt die Reinheit der Testflüssigkeit dar. Sie ist implizit in Gleichung 2-10 in Form des Adsorptionsexzesses Γ^D , welcher die Adsorption (Stoffmengenänderung) an der Grenzfläche beschreibt, und in Gleichung 2-11 in Form des chemischen Potenzials enthalten. Zusätzlich lässt sich dieser Umstand noch durch die thermodynamische Herleitung der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung (Gleichung 2-12) [80,81] verdeutlichen.

$$d\gamma_{l,v} = -s_{l,v}^D dT - \sum_{i=1}^j \Gamma_i^D d\mu_i \quad (2-12).$$

Es ist also vor und während der Messung auf die Reinheit des Systems zu achten. Wird dies nicht getan, führt eine Verunreinigung zu einer Adsorption an der

Grenzfläche und somit zu einer Änderung der Grenzflächenspannung. Dies wirkt sich wiederum auf den Kontaktwinkel aus. Dieser Umstand wurde experimentell durch Kamusewitz et al. [36] bestätigt. Die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung veranschaulicht zusätzlich, dass Grenzflächenspannung und somit Kontaktwinkelmessungen nicht nur von der Zusammensetzung der Testflüssigkeit, sondern auch von der Temperatur abhängig sind. Aus diesem Grund sollten Kontaktwinkelmessungen nur mit hochreinen Testflüssigkeiten in einer geschlossenen thermostatisierten Messkammer durchgeführt werden.

2.6 Kontaktwinkelanalyse mit der „*high-precision drop shape analysis* (HPDSA)“: Entstehungsgeschichte, Intention und grundlegende Prinzipien der HPDSA

2.6.1 Entstehungsgeschichte der HPDSA

Aus heutiger Perspektive können die Publikationen [44] und [45] sowie die Diplomarbeit „*Untersuchung der Gravitationseinflüsse auf die Kontaktwinkel bei der Tilting-Plate und Needle-in Methode*“ [82] als Entstehungsursprung der entwickelten HPDSA-Methode und Auswertestrategien angesehen werden. Die drei Arbeiten behandeln die Untersuchung des Benetzungsverhaltens und die Änderung der Tropfenkontur während dynamischen tilting-/inclining-plate und horizontalen Messung durch Volumenänderung. Die Auswertung der Messungen wurde dabei durch das gängige Verfahren der optischen Beobachtung der Tripellinienbewegung während der Messungen durchgeführt. Dabei wurden beide Messmethoden sowohl auf nahezu ideal glatten, hochmoduligen Oberflächen (Silizium-Wafer), sowie auf definiert rauen Oberflächen untersucht und verglichen. Besonders der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf beide Messmethoden wurde dabei näher untersucht. Ein wichtiges Resultat aus diesen Untersuchungen bestand darin, dass die Retentionskräfte $\vec{F}_R$, welche für ein Fortschreiten oder Rückziehen der Tripellinie verantwortlich sind, bei beiden experimentellen Messweisen deutlich unterschiedlich sind und von vielen experimentellen Gegebenheiten abhängen. Ähnliche kraftkorrelierte Konzepte wurden ebenfalls unter anderem von Elliott et al. [34,83,84] vorgeschlagen. In den vorangegangenen Arbeiten wurde besonders die Abhängigkeit eines *kritischen Kontaktwinkel* (*kritische /erste Bewegung der Tripellinie*), neben dem üblicherweise im Experiment beobachteten (*Sprung-*) *Kontaktwinkel*, von der Oberflächenrauigkeit bei horizontaler und gekippter Messweise untersucht. Ein wichtiges Ergebnis dieser

Studien war, dass die Kraftbilanz an der Tripellinie, welche für eine Bewegung der Tripellinie verantwortlich ist, nicht nur von der Oberfläche abhängt, sondern zusätzlich von einer komplexen Beziehung zwischen der Krümmung des Meniskus, den Hauptkrümmungsradien, der lokalen und effektiven Hangabtriebskraft, dem Tropfenvolumen sowie dem Tropfenschwerpunkt. Eine quantitative Analyse besonders der Krümmung und der Hauptkrümmungsradien sowie des Einflusses auf die Kontaktwinkel war bis dahin nur wenig in der Wissenschaft untersucht worden, besonders bei gekippter Probenoberfläche. Aus diesem Grund war zu diesem Zeitpunkt keine Auswertesoftware erhältlich, welche die Analyse der Krümmung, der Hauptkrümmungsradien und kinetische Studien von stark unsymmetrischen Flüssigkeitstropfen erlaubte. Ein vergleichbares Konzept existiert nur für total achsensymmetrische Systeme, welches als „*Axisymmetric Drop Shape Analysis* (ADSA)“ [85-88] bekannt ist und auf der Young-Laplace Gleichung beruht (Gleichung 2-13). Die Young-Laplace Gleichung ist jedoch nur gültig für nahezu ideale Systeme mit Achsensymmetrie, was jedoch in der Realität äußerst selten beobachtet wird. Besonders bei dynamischen Benetzungsexperimenten kann die ADSA somit nicht angewendet werden. Aus diesem Grund fiel die Entscheidung eine eigene Auswertesoftware zu entwickeln, welche in besonderer Weise in der Lage ist, die Tropfenkontur unabhängig von der Gestalt des Flüssigkeitstropfen zu erfassen, und dadurch die Bestimmung von Kontaktwinkeln und die Analyse besonders des dynamischen Benetzungsverhaltens mit hoher Präzision und Sensitivität zu ermöglichen. Die physikalische Grundlage der HPDSA bildet dabei die Analyse der Hauptkrümmungsradien des benetzenden Systems.

2.6.2 Intention der HPDSA in Bezug auf die Kontaktwinkelanalyse

Die Durchführung von Kontaktwinkelmessungen mit der Methode des liegenden Tropfens ist heutzutage das Mittel der Wahl, um das Benetzungsverhalten einer Oberfläche [89], die Adhäsion [90,91] u.v.m zu charakterisieren. Die Herstellung von Oberflächen ist heutzutage soweit fortgeschritten, dass Oberflächen mit wohldefinierten Strukturierungen sowohl auf der mikroskopischen als auch auf der submikroskopischen Ebene reproduzierbar hergestellt werden können [92-100]. In Bezug auf die Entwicklung und Verbesserung der Messmethode und der Datenauswertung bei Benetzungsexperimenten wurde hingegen kaum ein Fortschritt erzielt. Tatsächlich existiert immer noch eine große Anzahl an Publikationen, welche die Existenz verschiedener Kontaktwinkel auf einer Oberfläche ignorieren, wohingegen einige Autoren bereits auf die experimentellen Probleme hingewiesen haben [42,69,102].

Während theoretische Konzepte für die Korrelation zwischen der Tropfenkonturanalyse und dem Young-Kontaktwinkel, wie beispielsweise das Konzept des „*stabilsten Kontaktwinkels*“ (engl. *most stable contact angle*)“ [102] in Bezug auf die Analyse und Beschreibung von gemittelten Effekten der Oberfläche anwendbar ist, ist dieses Konzept nicht aussagekräftig, wenn spezifische Eigenschaften der Oberfläche (Rauigkeits- und Heterogenitätsprofile) untersucht werden sollen, oder wenn Kontaktwinkelmessungen als Probensonde für die Oberfläche verwendet werden. Besonders die reproduzierbare Bestimmung der Fortschreite- θ_a und Rückzugswinkel θ_r stellt ein Problem dar. In der Literatur sind viele verschiedene Prozeduren und Definitionen üblich, um diese Winkel zu erhalten. Beide Winkel unterscheiden sich auf einer realen Oberfläche und definieren die *Kontaktwinkel-hysterese* $\Delta\theta$, welche selbst eine Hysterese beinhaltet. Das Problem der reproduzierbaren Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese ist in folgenden Publikationen [16,19,102] und in den vorangegangenen Abschnitten bereits näher beschrieben. Eine für gewöhnlich durchgeführte Prozedur den **einen** Fortschreite- und den **einen** Rückzugswinkel zu bestimmen, ist die Beobachtung der Messung mit dem bloßen Auge, welche nicht reproduzierbar und äußerst subjektiv ist. Sogar die Bedingungen bei experimentellen Studien (Vorgehen während der Messung, Datenauswertung, etc.) sind oft nicht klar und unglücklicherweise oft nicht näher erläutert. Zusätzlich werden wichtige Faktoren, wie die Definition der charakteristischen Kontaktwinkel (Winkel vor, nach oder während der Bewegung der Tripellinie von den gleichen oder verschiedenen Tropfenbildern) nicht näher spezifiziert. Dies führt generell dazu, dass nur irgendein Kontaktwinkel zwischen dem Fortschreite- und dem Rückzugswinkel bestimmt wird, so dass kein Anspruch besteht, diese Prozedur als reproduzierbare Oberflächenanalyse zu titulieren.

Die ungelöste Fragestellung der einheitlichen Definition und Messung spezifischer /charakteristischer Kontaktwinkel (Fortschreite- und Rückzugswinkel) stellt ein großes Problem für jeden Wissenschaftler dar, nicht nur im Fall der Messung mit gekippter Oberfläche sondern auch auf horizontalen Oberflächen. Wie einige Wissenschaftler schon angemerkt haben ist selbst der Begriff „Rückzugswinkel“ [103] schon problematisch in der Oberflächenwissenschaft. Wenn eine signifikante Oberflächenrauigkeit und/oder chemische Modifikationen/Heterogenitäten der Oberfläche vorhanden sind, führt dies dazu, dass grundlegende Prozeduren wie die Definition von einem oder zwei charakteristischen Winkel durch optische Beobachtung so subjektiv beeinflusst sind, dass keine reproduzierbaren Daten erhalten werden können. Zusätzlich sind für glatte, nicht reaktive und homogene Oberflächen Unterschiede in der Tropfenbewegung sehr schwer mit dem menschlichen Auge zu beobachten. Zum Beispiel beginnen die Tripellinien auf sehr glatten homogenen

Oberflächen sich unverzüglich mit einer sehr geringen Geschwindigkeit zu bewegen. Die Bestimmung von spezifischen Kontaktwinkeln (statisch, dynamisch, Fortschreite- und Rückzugswinkel) durch Kontaktwinkelmessungen hängt von einer Vielzahl an experimentellen sowie subjektiven Parametern des Experimentators ab. Um die Reproduzierbarkeit und die Belastbarkeit von Kontaktwinkeldaten deutlich zu erhöhen, erwuchs die Motivation die Bestimmung dieser Winkel statistisch durch eine automatisierte Auswerteroutine, welche eine physikalisch gehaltvolle Analyseprozedur beinhaltet und zu Werten mit minimaler Varianz führt, durchzuführen. Die entsprechenden Benetzungsdaten werden dazu mit der HPDSA berechnet. Es können aber auch Benetzungsdaten aus kommerziellen Analyseprogrammen verwendet werden, welche aber in der Regel eine deutlich geringere Präzision aufweisen.

2.6.3 Grundlegende Prinzipien und theoretische Aspekte der HPDSA

Das Verfahren der *high-precision drop shape analysis* kann grundsätzlich in drei Teilschritte unterteilt werden. Im ersten Schritt wird das während der Benetzungsmessung aufgezeichnete Video in eine bmp-Bildsequenz zerlegt. Anschließend erfolgt im zweiten Schritt die Auslesung der Tropfenkontur aus der Bildsequenz anhand der bmp-Farbwerte in x- und y-Richtung und es findet eine Koordinatentransformation von Pixel-Koordinaten in kartesische Koordinaten statt. Im dritten Schritt erfolgt dann die Bestimmung der Kontaktwinkel und weiterer wichtiger Parameter durch eine tangentialfreie Fitprozedur. Das Verfahren lässt sich vereinfacht durch das Fließschema in Abbildung 2-7 veranschaulichen.

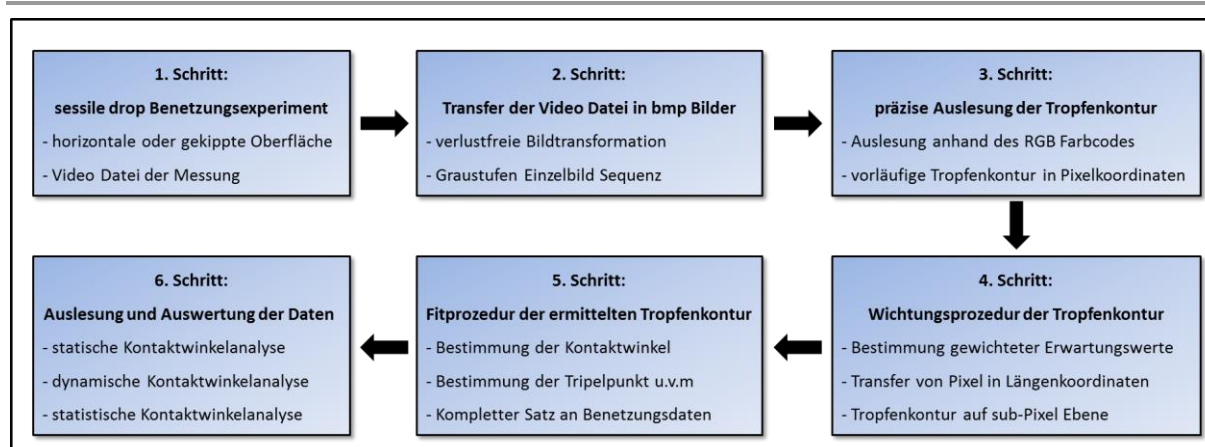


Abbildung 2-7: Fließschema zur Veranschaulichung der grundlegenden Vorgehensweise bei der *high-precision drop shape analysis* zur Auswertung von statischen und dynamischen Benetzungsexperimenten mit sessile drop Methoden.

Besonders der Fitprozedur kommt eine große Bedeutung zu. Auf der einen Seite sollte die Prozedur eine hohe Präzision sowie Auflösung gewährleisten. Auf der anderen Seite sollte die Prozedur eine solide physikalische Grundlage beinhalten. Wird ein Tropfen auf eine Oberfläche aufgebracht, bildet sich immer eine gekrümmte Grenzfläche. Die beiden fundamentalen Gleichungen, welche die Zweiphasengrenze in Abhängigkeit der Krümmung beschreiben, stellen die Young-Laplace und die verallgemeinerte Young-Laplace Gleichung dar,

$$\Delta p^{Laplace} = \frac{\Delta F}{A} = \gamma_{\alpha,\beta}^D \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2-13),$$

$$\Delta p^{generalized Laplace} = \Delta p^{Laplace} - \frac{c_1}{R_1^2} - \frac{c_2}{R_2^2} + \Gamma^D \cdot g \cdot \cos \Phi \quad (2-10),$$

mit der Druckdifferenz Δp ($\equiv$ Kraft ΔF pro Fläche A) zwischen den Phasen, der Grenzflächenspannung $\gamma_{\alpha,\beta}^D$, den Hauptkrümmungsradien R_i , Krümmungskonstanten c_i , Adsorption an der Grenzfläche Γ^D , Gravitationsbeschleunigung g und dem Winkel relativ zum Gravitationsfeld Φ . Somit ist es grundsätzlich sinnvoll die Tropfenkontur mit einer Kreisfunktion anstatt einer linearen Tangentenfunktion anzupassen. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 2.6.7 näher eingegangen.

2.6.4 Bildtransformation zur Kontaktwinkelanalyse mit der HPDSA

Der erste Schritt der Tropfenkonturanalyse mittels HPDSA ist die Extraktion der Tropfenkontur aus den Rohdaten (Bilder oder Video Dateien). Natürlich kann die Extraktion Bild für Bild mit einer entsprechenden Bild-Auswertesoftware durchgeführt werden, aber einer der wichtigsten Punkte der Prozedur besteht darin jeden Schritt nachvollziehbar und kontrollierbar zu machen. Aus diesem Grund wurde ein rationaler mathematischer Ansatz gewählt, welcher in kartesischen Koordinaten mit sub-Pixel Auflösung unabhängig von jeglichem unbekannten oder unkontrollierten Algorithmus einer Auswertesoftware oder Programmierbibliothek ist. Diese Technik wurde in eine C-basierte Software integriert, welche unabhängig von anderen Softwarekomponenten ist. Das verwendete OCA Kontaktwinkelmesssystem produziert ein avi-file, welcher verlustfrei in bmp Bildersequenz konvertiert werden kann (beispielsweise durch das Programm VirtualDub v1.911 1998-2010 von Avery Lee oder durch eine Labview Routine). Für jeden Pixel enthält das bmp Format einen hexadezimalen Farbcode zwischen „00“ ($\equiv$ schwarz) und „ff“ ($\equiv$ weiß). Dieser hexadezimale Farbcode wird zuerst in einen RGB-Farbcode übersetzt, welcher von „0 0 0“ ($\equiv$ schwarz) bis „255 255 255“ ($\equiv$ weiß) reicht. Anschließend wird die Summe der Farbwerte *col*

bestimmt, welche zwischen 0 (*col*(schwarz) = 0) bis 765 (*col*(weiß) = 765) reicht. Bei der bmp Bildsequenz handelt es sich um Graustufenbilder. Ein wichtiger Umstand für die Tropfenkonturerkennung mittels HPDSA ist, dass ein Graustufenbild immer drei gleiche Farbwerte enthält. Dies bedeutet, dass jede einzelne Graustufe ihre definierte Summe der Farbwerte *col* besitzt und somit niemals zwei verschiedene Farben denselben Summenwert besitzen können. Das sukzessive automatische Auslesen der Daten und die Analyse der Pixelfarben wird dabei durch eine C-basierte Software durchgeführt. Die Richtung im kartesischen Koordinatensystem ist dabei von unten nach oben als x-Achse und von links nach rechts vom Bild aus gesehen als y-Achse definiert. Zur Bestimmung der Tropfenkontur wird anschließend jeweils eine dynamische lineare Regression der Summe von fünf benachbarten dezimalen Farbwerten *col* mit $n = 5$, $P \in \{0,1,2,3,4\}$ und von drei benachbarten dezimalen Farbwerten $n = 3$, $P \in \{0,1,2\}$ durchgeführt, um die Steigung von jedem Farbwert p für jeden Pixel zu bestimmen,

$$\frac{d \text{ col}}{dP} = \frac{\sum(\text{col}_i \cdot P_i) \cdot n - \sum \text{col}_i \cdot \sum P_i}{n \cdot \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2} = p \quad (2-14).$$

Die 5-Punkte Regression startet dabei von Pixel No. 2 und die 3-Punkte Regression von Pixel No.1. Diese Prozedur wird für zwei unabhängige, orthogonale Richtungen (axial, y-Richtung, p_{yi} ; und horizontal, x-Richtung, p_{xi}) durchgeführt. Dieses Vorgehen führt dazu, dass ein bmp-Bild der genutzten Hardware zuerst in 440832 sechsdimensionale Punkte umgewandelt wird. Die neueste, publizierte HPDSA-Version verwendet mittlerweile an Stelle der 1D Analyse eine 2D Analyse, welche für die beiden Regression 9, bzw. 25 Punkte berücksichtigt, anstatt 3, bzw. 5 Punkte. Das Grundprinzip der Steigungsanalyse ist jedoch gleich. Die 3-Punkte Regression ist im Vergleich zu der 5-Punkte Regression deutlich spezifischer was die Position des Farbsprungs angeht. Jedoch ist sie auch deutlich anfälliger gegenüber Rauschen und möglichen Farbstörungen. Die 5-Punkte Regression hingegen ist deutlich unspezifischer bezüglich der Position des Farbsprungs. Jedoch ist sie deutlich weniger anfällig gegenüber Rauschen. Somit wird die 5-Punkte Regression hauptsächlich für die Rauschkorrektur verwendet. Die Kombination beider Verfahren führt dazu, dass die Tropfenkontur mit hoher Präzision unter Ausschluss von Rauscheffekten bestimmt werden kann. Zur Illustration sind in Tabelle 2-3 mögliche Steigungen der 5-Punkte Regression und der 3-Punkte Regression am Beispiel eines schwarz-weiß Übergangs dargestellt. In der Realität erfolgt bei den Graustufenbildern natürlich kein eindeutiger schwarz-weiß Übergang sondern der Übergang von einer Graustufe in eine andere. Dadurch sind auch die real erhaltenen Steigungen kleiner.

Tabelle 2-3: Beispiel für mögliche Steigungen p der Farbwerte bei einem bmp Bild. Die 5-Punkte Regression ist weniger anfällig bezüglich Rauschen (Spalte 11 und 13) aber ist unspezifischer bezüglich der Position (Spalte 3 und 6).

Nummer	Summe der Farbwerte	Steigung der 5-Punkte Regression	Steigung der 3-Punkte Regression
1	765	0,0	0,0
2	765	0,0	0,0
3	765	-153,0	0,0
4	765	-229,5	-382,5
5	0	-229,5	-382,5
6	0	-153,0	0,0
7	0	0,0	0,0
8	0	0,0	0,0
9	0	0,0	0,0
10	0	42,0	0,0
11	0	21,0	105,0
12	201	0,0	0,0
13	0	-21,0	-105,0
14	0	-42,0	0,0

Um nun die Tropfenkontur mit der HPDSA zu identifizieren, werden nur Punkte, deren Steigungen p bei beiden Regressionen deutlich von 0 verschieden sind (Rausch-Korrektur), berücksichtigt (Tabelle 2-3, Abbildung 2-8). Die Auflösung der Prozedur kann durch den Benutzer durch die Vorgabe eines Grenzwertes für die Steigung p ($\equiv$ *limit value lv*) beeinflusst werden, welcher mindestens erreicht werden muss, um den entsprechenden Punkt zu berücksichtigen.

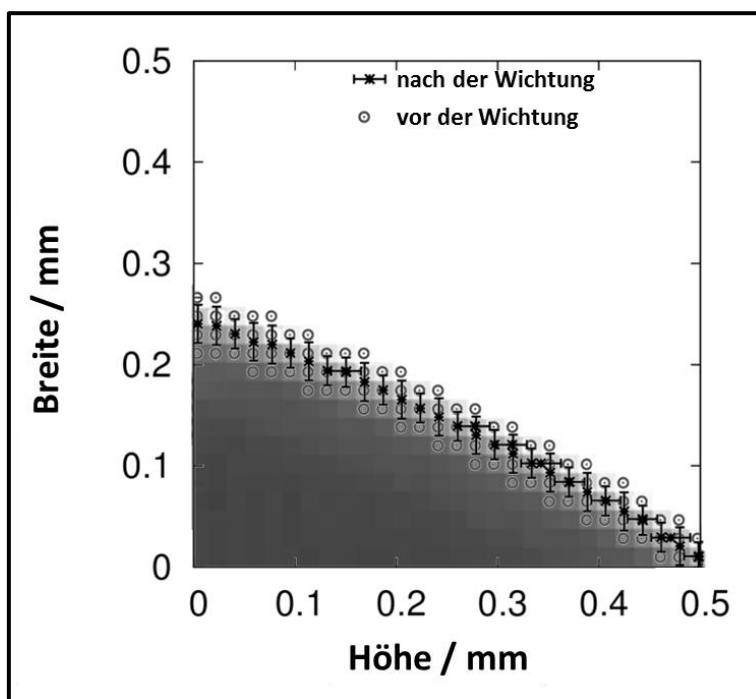


Abbildung 2-8: Überlagerung der Bilder einer Tropfenkontur mit den berechneten Koordinaten und nach der Wichtungsprozedur. Die Kontur wird in Koordinaten in mit sub-Pixel Auflösung transformiert [104].

Selbst im idealen Fall (schwarz-weiß Farbübergang) führt diese Prozedur zu mindestens zwei/vier Punkten für eine Farbstufe. Deshalb wird für jede Farbstufe eine Wichtungsprozedur in horizontaler und vertikaler Richtung durchgeführt, welche auf den Steigungen der Farbwerte p_{xi} und p_{yi} beruht,

$$E(x) = \frac{\sum(x_i \cdot p_{x_i})}{\sum p_{x_i}} \quad \text{und} \quad E(y) = \frac{\sum(y_i \cdot p_{y_i})}{\sum p_{y_i}} \quad (2-15),$$

was in den Erwartungswerten $E(x)$ und $E(y)$ mit den entsprechenden Standardabweichungen $\sigma(x)$ und $\sigma(y)$ resultiert,

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{p_{x_i}}{\sum p_{x_i}} (x_i - E(x))^2} \quad \text{und} \quad \sigma(y) = \sqrt{\frac{p_{y_i}}{\sum p_{y_i}} (y_i - E(y))^2} \quad (2-16).$$

Anschließend werden die so ermittelten Pixel-Koordinaten mit dem Bildmaßstab (z.B. 1 Pixel $\approx$ 18.3 μm) multipliziert, was letztendlich in einer Tropfenkontur in (vier-dimensionalen) kartesischen Koordinaten mit sub-Pixel Auflösung resultiert (Abbildung 2-8).

2.6.5 Basislinien Detektion und Tripelpunktbestimmung mit der HPDSA

Die Basislinie eines liegenden Tropfens ist ein wichtiger Parameter für die Kontaktwinkel- und Tripelpunktbestimmung. Aus diesem Grund ist die Präzision bei der Basislinien Detektion von großer Bedeutung. Die Basislinie wird während der HPDSA Prozedur durch das Anfitten von zwei linearen Funktionen auf jeder Tropfenseite (eine für die *wahre* Tropfenkontur und eine für die *gespiegelte* Tropfenkontur) in einem Bereich zwischen 1 bis 10 Pixeln ($\leq 200 \mu\text{m}$), ausgehend von einer vorgegebenen Basislinie, durch den Schnittpunkt beider linearen Funktionen bestimmt. Diese Prozedur wird für jedes einzelne Bild der Messung durchgeführt, so dass eine dynamische Kontrolle der Basislinie möglich ist und selbst nicht-horizontale Basislinien unproblematisch sind. Alternativ dazu können für die Basislinie Mittelwerte aus ca. 40% der Tropfenbilder bestimmt werden, was in einer über die Messung gemittelten Basislinie resultiert. Diese Prozedur ist dann zu bevorzugen, wenn die Messung stark von Rauschen beeinflusst ist. Generell können die bestimmten Punkte der Basislinie für die Tripelpunkt Detektion verwendet werden. Jedoch können diese Punkte in y-Richtung abhängig vom Kontaktwinkel und von der Auflösung der gespiegelten Tropfenkontur von dem wahren Tripelpunkt abweichen. Aus diesem Grund werden die Koordinaten der Tripelpunkte $X_{TP} : Y_{TP}$ aus dem Schnittpunkt des Fit-Halbkreises (siehe Abschnitt 2.6.7) mit der Basislinie bestimmt. Diese

Schnittpunkte sind weniger empfindlich gegenüber Rauscheffekten. Die Tripelpunkte ergeben sich somit aus den Gleichungen 2-17 bis 2-20,

$$T1 = \frac{R^2 - (b - y_{MP})^2 - x_{MP}^2}{1 + m^2} \quad (2-17),$$

$$T2 = \frac{b \cdot m - y_{MP} \cdot m - x_{MP}}{1 + m^2} \quad (2-18),$$

$$x_{TP} = \pm \sqrt{(T1 - T2^2)} - T2 \quad (2-19),$$

$$y_{TP} = m \cdot x_{TP} + b \quad (2-20),$$

wobei m und b die Steigung, bzw. den Achsenabschnitt der Basislinie darstellen und X_{MP} und Y_{MP} den Mittelpunkt eines Fit-Halbkreises definieren. Das Vorzeichen in den Gleichungen 2-19 und 2-20 hängt dabei jeweils davon ab, welche Seite der Tropfenkontur bei der Messung betrachtet wird (- = linke Tropfenkontur $\equiv$ uphill side; + = rechte Tropfenkontur $\equiv$ downhill side).

2.6.6 Rauscheliminierung während der Bildtransformation

Die Eliminierung von Rauscheffekten durch beispielsweise Beleuchtungseffekte, Lichtreflexionen, etc. ist entscheidender Punkt für die hochpräzise Kontaktwinkel Bestimmung mit der HPDSA. Die innere Reflexion durch die Beleuchtung des Tropfens wird durch eine dynamische elliptische Fläche eliminiert, welche durch Gleichung 2-21 gegeben ist,

$$y_{1/2} = y_{EC} \pm R_y \sqrt{1 - \left(\frac{x - x_{EC}}{R_x} \right)^2} \quad (2-21),$$

wobei X_{EC} und Y_{EC} den Mittelpunkt der Ellipse und R_x und R_y die Haupt-Ellipsenradien darstellen, welche durch den Anwender festlegbar sind. Deutlich problematischer sind Rausch- und Reflexionseffekte, welche in der Nähe der realen Tropfenkontur auftreten und nicht durch die Ellipse entfernt werden können. Zu diesem Zweck enthält die HPDSA einen Algorithmus, welcher grundsätzlich auf der Wichtungsprozedur in Abschnitt 2.6.4. beruht. Dabei werden zuerst die Maxima und Minima der Steigungen in den Farbwerten $p_{x_i} \equiv dp$ bestimmt ($p_i^{max}: |dp_i^{max}|; p_i^{min}: |dp_i^{min}|$). Anschließend wird für jede beeinflusste Koordinate x das Verhältnis aus dem Abstand des Minimums von beiden Maxima bestimmt. Somit

kann der Einfluss des zweiten Punktes w_2 auf den ersten Punkt $w_1 = w_2 - 1$ vor dem Minimum ($x < P_1^{min} < P_2^{min}$) mit den Gleichung 2-22 bis 2-24 abgeschätzt werden,

$$a(x) = \frac{P_2^{max} - P_1^{min}}{P_2^{min} - x} \quad (2-22),$$

$$b = \frac{dp_2^{max}}{dp_1^{max} + dp_2^{max}} \quad (2-23),$$

$$w_2(x) = \frac{a(x)b}{a(x)b + [1 - a(x)][1 - b]} \quad (2-24).$$

Werden nun die Steigungen der Farbwerte p_{x_i} mit den entsprechenden Einflussfaktoren $w_i(x)$ modifiziert und die Wichtungsprozedur aus Abschnitt 2.6.4. durchgeführt, resultiert dies darin, dass angrenzende Punkte voneinander getrennt werden können. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 2-9 veranschaulicht.

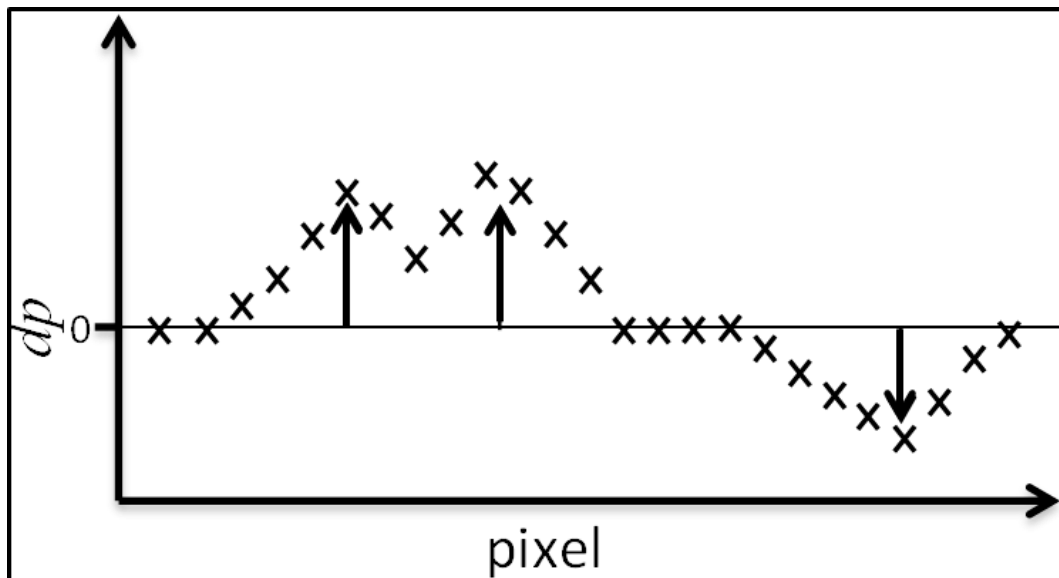


Abbildung 2-9: Beispiel für einen möglichen Verlauf der Steigungen der Farbwerte in einer Dimension. Die erhaltenen Punkte durch Rauscheliminierung sind jeweils mit Pfeilen markiert [104].

Natürlich können nicht alle Hardware-bedingten Einflüsse auf die Qualität der Graustufenbilder vollständig kompensiert werden. Aus diesem Grund ist es generell ratsam optische Hardware mit höchster Präzision und Auflösung zu verwenden.

2.6.7 Fit-Prozedur und Kontaktwinkelbestimmung mit der HPDSA

Die vier-dimensionalen Datenpunkte, welche durch die Bildtransformation in Abschnitt 2.6.4. erhalten werden, basieren auf kartesischen x- und y-Koordinaten. Deshalb

können alle gängigen Datenanalyse- und graphischen Softwares, wie OriginLab oder Microsoft Excel und jede beliebige mathematische Funktion verwendet werden um eine *kleinste Quadrate* Fit-Prozedur durchzuführen. Der Theorie nach ist gemäß der Young-Laplace Gleichung (Gleichung 2-10, 2-13) die Krümmung in jedem Punkt des Tropfenmeniskus von Interesse. Aus diesem Grund wird bei der HPDSA eine Kreisfunktion verwendet, um den Radius R für einen Krümmungsradius zu bestimmen,

$$y_{1/2}(x) = y_{CC} \pm \sqrt{R^2 - (x - x_{CC})^2} \quad (2-25),$$

wobei die Koordinaten $x_{CC} : y_{CC}$ den Mittelpunkt eines Fit-Kreises CC bestimmen. Die verwendeten Fitfunktionen bei der HPDSA stellen dabei jeweils einen Halbkreis $y_1(x)$ und $y_2(x)$ dar. Wie bereits erwähnt findet während der Bildtransformation ein Koordinatenaustausch statt (Rotation der Koordinaten um 90). Der Grund dafür liegt darin, dass ohne diesen Austausch ein Kontaktwinkel größer gleich 90° in einer Steigung gegen plus minus unendlich resultieren würde und somit nicht auswertbar wäre. Während dieser Prozedur wird die Tropfenkontur an ihrem höchsten Punkt ($x_{max} : y_{max}$) jeweils in einen linken (oben) und rechten (unten) Anteil aufgeteilt. Diese Vorgehensweise besitzt den Vorteil, dass beide Seiten der Tropfenkontur unabhängig voneinander angefitet werden können, so dass auch stark unsymmetrische Tropfenkonturen ausgewertet werden können. Dazu wird das freeware Programm gnuplot v4.6 1986-2012 (entwickelt von Thomas Williams, Colin Kelley u.a.) verwendet, um die Fit-Prozedur durchzuführen. Da alle Parameter in Gleichung 2-25 miteinander korreliert sind, ist die Konvergenz des kleinsten Quadrate Fits zu dem nicht-linearen kleinste Quadrate Algorithmus, welcher in der gnuplot v.4.6 1986-2010 Software implementiert ist, ein wichtiger und entscheidender Parameter und muss daher äußerst aufmerksam kontrolliert werden (besonders für große Radien = kleine Kontaktwinkel). Eine Methode, welche häufig die Konvergenz der Fit-Prozedur gewährleistet, ist die Variation der minimalen Länge eines Berechnungsbogens ($\approx$ Länge des berücksichtigten Bogen, Fit Grenze). Die minimale Länge eines Berechnungsbogens eines Kreises d_{arc} ,

$$d_{arc} = \sqrt{(y_{B1} - y_{B2})^2 + (x_{B1} - x_{B2})^2} \quad (2.26),$$

kann durch den Anwender festgelegt werden (in den bisherigen Studien zwischen 0,5 mm und 1,5 mm). Zunächst bestimmt das C-basierte Programm die Randpunkte $B1$ mit $X_{B1} : Y_{B1}$ und $B2$ mit $X_{B2} : Y_{B2}$ der Fitprozedur, beginnend bei dem Tripelpunkt $B1_0$ mit $X_{B1_0} : Y_{B1_0}$. Die Fit-Prozedur selbst führt zu der wahren Bogenlänge für jeden Kreis b_{arc} ,

$$b_{arc} = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \frac{\beta_{arc}}{360^\circ} \quad (2-27),$$

wobei β_{arc} der Winkel zwischen den Vektoren $\vec{d}_{B1:CC}$ und $\vec{d}_{B2:CC}$ (Vektor zwischen den Randpunkten und dem Mittelpunkt des Kreises) darstellen. Dieser Winkel kann über den Kosinussatz bestimmt werden,

$$d_{arc}^2 = d_{B1:CC}^2 + d_{B2:CC}^2 - 2d_{B1:CC}d_{B2:CC} \cos \beta_{arc} \quad (2-28),$$

wobei die Länge des Vektors dem Krümmungsradius R entspricht. Aus der Bestimmung des Krümmungsradius R kann letztendlich der Kontaktwinkel durch ein tangentialfreies Verfahren aus dem Sinussatz im rechtwinkligen Dreieck bestimmt werden,

$$\theta_m = 90^\circ + \arcsin\left(\frac{\Delta y}{R}\right) \pm \alpha_{BL} \quad (2-29).$$

Der Hauptkrümmungsradius R , der Kippwinkel der Basislinie α_{BL} (=Arkustangens der Steigung) und der Unterschied der Höhenkoordinaten Δy zwischen dem Mittelpunkt des Kreises ($X_{cc} : Y_{cc}$) und dem Tripelpunkt ($X_{TP} : Y_{TP}$) werden dabei für beide Seiten der Tropfenkontur und für jedes Bild berechnet. Eine schematische Darstellung der Fit-Prozedur und der Kontaktwinkelbestimmung für verschiedene Benetzungssituationen ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Die neueste Version der HPDSA enthält neben der Hauptfitroutine eine „Fast-Circle-Fit“ (FCF) Subroutine. Aufgrund der mathematischen Struktur einer Kreisfunktion,

$$R^2 = (x - x_{cc})^2 + (y - y_{cc})^2 \quad (2-30),$$

sind drei repräsentative Punkte ausreichend, um gute Startwerte für den Radius des Fit-Kreises zu bestimmen. Diese Punkte werden durch eine kleinste Quadrate Polynom (2ter Ordnung) Regression der Datenpunkte am Anfang, der Mitte und am Ende der Fit-Grenze erhalten. Aufgrund der dadurch erhaltenen Startwerte wird der Zeitaufwand der Hauptfitroutine deutlich erniedrigt. Weiterhin kann die FCF Routine auch für eine schnelle Kontaktwinkelbestimmung verwendet werden. Besonders bei Kontaktwinkelbereichen kleiner als 20° und unter Änderung der Krümmung des Tropfenmeniskus hat sich die FCF bewährt. Analog zu der Hauptroutine können auch mit der FCF die Tripellinienpunkte aus dem Schnittpunkt des Fitkreises mit der Basislinie bestimmt werden. Die Präzision der FCF Routine ist zwar nicht so hoch wie die Präzision der Hauptfitroutine, doch haben praktische Arbeiten gezeigt, dass besonders im Bereich kleiner Kontaktwinkel ($\theta_m \leq 20^\circ$) die FCF Routine eine ausreichend hohe Genauigkeit gewährleistet.

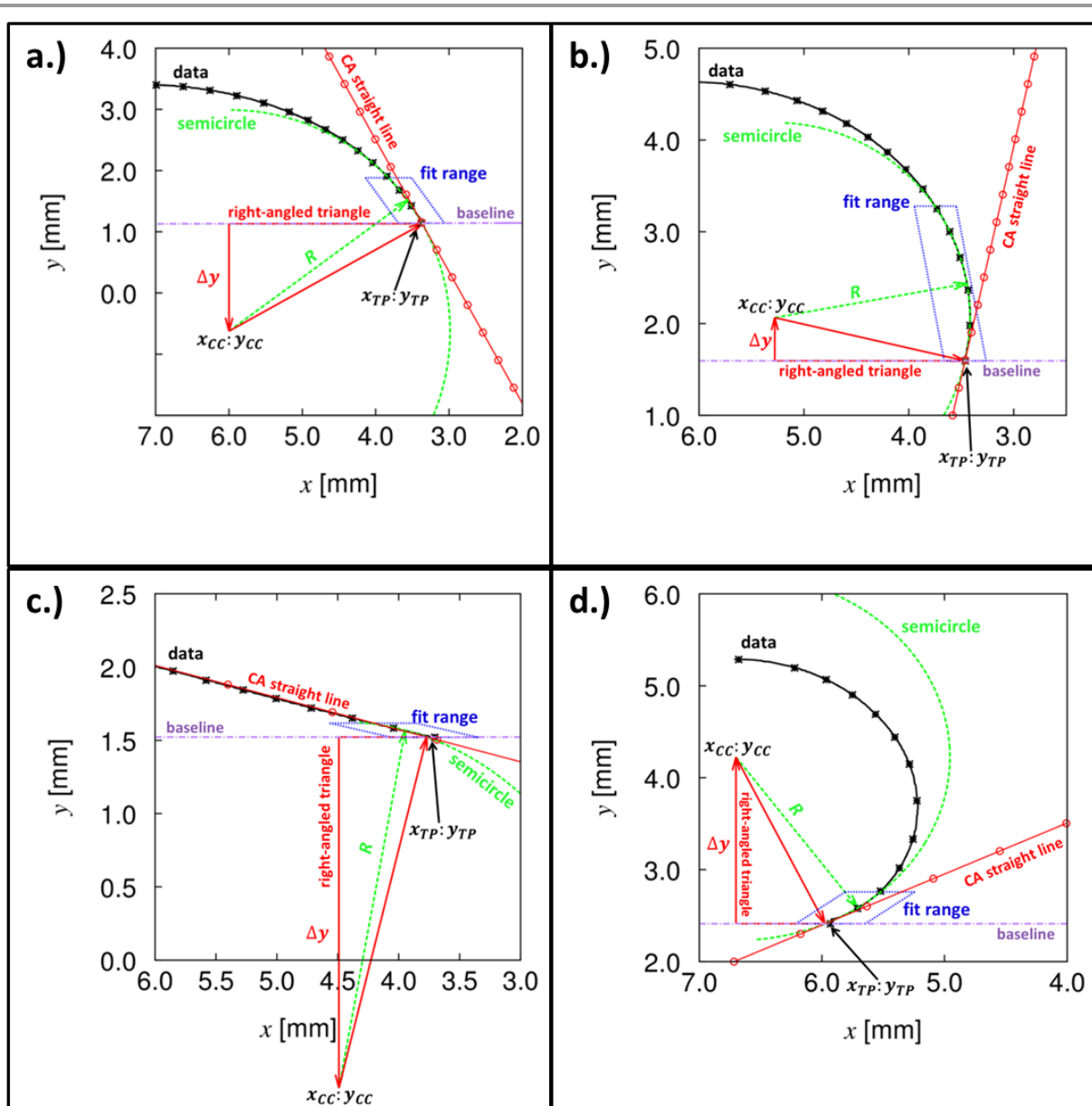


Abbildung 2-10: Veranschaulichung der Fit-Prozedur und der Kontaktwinkelbestimmung mit HPDSA. a.) Wassertropfen auf einem Siliziumwafer $\theta_m = 61,2^\circ$, Fit-Grenze = 0,75 mm. b.) Wassertropfen auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer $\theta_m = 102,9^\circ$, Fit-Grenze = 1,50 mm. c.) ionischer Flüssigkeitstropfen auf einem Siliziumwafer $\theta_m = 16,2^\circ$, Fit-Grenze = 0,50 mm. d.) Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche $\theta_m = 161,9^\circ$, Fit-Grenze = 0,50 mm. Aus Anschaulichkeitsgründen ist nur jeder 20zigste Datenpunkt aufgetragen.

2.6.8 Statische Kontaktwinkelanalyse mittels HPDSA

Unter „statischer Kontaktwinkelanalyse“ versteht man generell die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese einer Oberfläche durch die Bestimmung der experimentell zugänglichen Fortschreite- θ_a und Rückzugswinkel θ_r . In der Literatur werden dazu verschiedene Vorgehensweisen verwendet [66,105-107]. Generell erfolgt die Bestimmung dieser Winkel durch die optische Beobachtung der Messung mit dem menschlichen Auge, wobei die Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit von

der Bewegung der Tripellinie identifiziert werden. Das Hauptproblem liegt darin, dass diese Vorgehensweise von zahlreichen subjektiven Kriterien des Experimentators und von zahlreichen Messparametern und der Güte des verwendeten Equipments abhängig ist (beispielweise Bildrate und Auflösung der Kamera). Weiterhin existiert keine einheitliche Definition der Fortschreite- und Rückzugswinkel bezüglich der Tripellinienbewegung. So ist es beispielsweise üblich diese Winkel als „Kontaktwinkel vor der Bewegung der Tripellinie“, „Kontaktwinkel nach der Bewegung der Tripellinie“ oder „Kontaktwinkel während der Bewegung der Tripellinie“ aus demselben oder verschiedenen Bildern der Messung zu bestimmen. Unglücklicherweise sind diese wichtigen Angaben zur experimentellen Durchführung nur in den seltensten Fällen im Detail angegeben. Dies hat zur Folge, dass die Prozedur weder reproduzierbar noch vergleichbar ist und generell in großen Fehlern resultiert. Besonders auf Oberflächen mit großen Kontakthysteresen mit sogenanntem „*slip-stick behaviour*“ führt dies zu großen Abweichungen und Fehlern bei der Bestimmung der entsprechenden Winkel. Um diese Prozedur von der Subjektivität des Experimentators zu befreien, die Reproduzierbarkeit der Bestimmung zu erhöhen und auf eine solide wissenschaftliche Basis zu stellen, werden bei der HPDSA Prozedur die Koordinaten der Tripelpunkte verwendet, um die Fortschreite- und Rückzugswinkel zu bestimmen (siehe Abbildung 2-11). Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, kann aufgrund der Bildtransformation in kartesische Koordinaten und Tripelpunkt Detektion ($\equiv$ chronologisch erster Randpunkt X_{B10}) die Änderung der Rand-/Tripelpunkte ΔX_{B10} bestimmt werden, was der Tripellinienbewegung entspricht. Somit führt die HPDSA Methode zu einer objektiven Bestimmung der Fortschreite- und Rückzugswinkel auf einer soliden wissenschaftlichen Basis. Dieser Umstand ist besonders interessant, wenn Oberflächen mit kompliziertem Benetzungsverhalten untersucht werden, da bei diesem Oberflächentyp mehrere Fortschreite- $\theta_{d,e}^i$ und Rückzugs $\theta_{u,e}^i$ Winkel/Bewegungen in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur auftreten (Abbildung 2-11c und d). Die reproduzierbare Analyse des Bewegungsverhaltens flüssiger Tropfen auf diesen Oberflächen ist äußerst komplex und schwierig. Da jedoch der Kontaktwinkel sehr sensitiv auf die lokale Oberflächenstruktur reagiert (schon eine Änderung von wenigen Nanometern in der Oberfläche ändert den Kontaktwinkel), eröffnet diese Vorgehensweise die Möglichkeit den dynamischen Verlauf der Kontaktwinkel mit der lokalen Oberflächenstruktur (Rauigkeit/Heterogenität) sowie die Kinetik der Tripelliniendynamik zu analysieren und somit Kontaktwinkelmessungen als sensitive Probensonde einzusetzen.

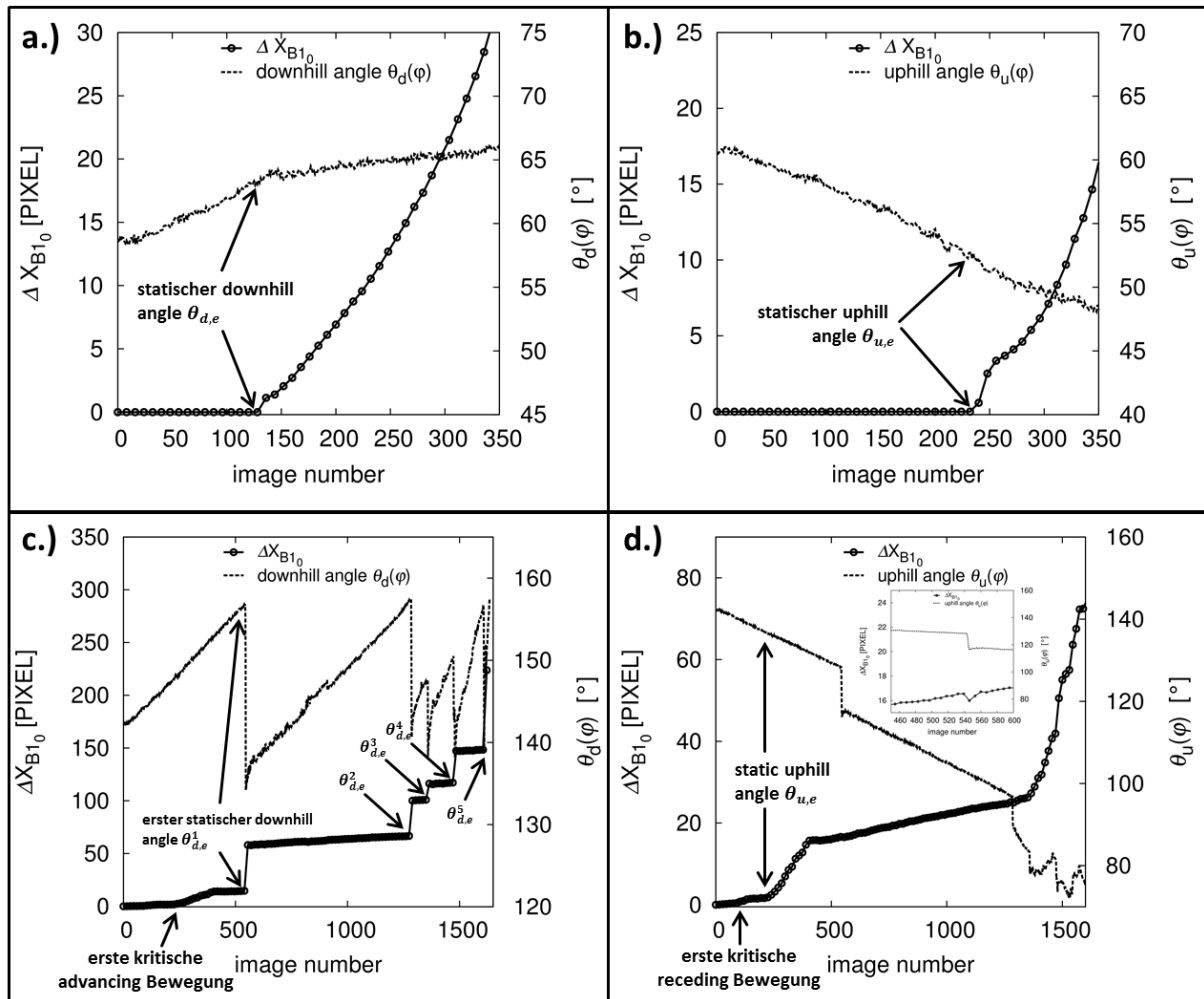


Abbildung 2-11: Beispiel für die Bestimmung der statischen downhill $\theta_{d,e}$ (links) und statischen uphill $\theta_{u,e}$ Winkel (rechts) in Abhängigkeit der Änderung der Tripelpunktkoordinaten ΔX_{B1_0} mit der HPDSA auf einer „non-sticking“ Oberfläche (a.) und b.) mono-aminopropylsiloxan (APS) beschichtete Oberfläche) und auf einer „slip-stick“ Oberfläche (c.) und d.) Linienstrukturierte, hydrophob modifizierte Oberfläche).

Dies war zugleich die Hauptmotivation zur Entwicklung der statistischen Auswerteverfahren für Kontaktwinkelmessungen, welche in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

2.6.9 Individuelle (= individual) und allgemeine (= overall) Kontaktwinkelanalyse mittels *Gompertzian fitting*

Die individuelle und allgemeine Kontaktwinkelanalyse mittels „*Gompertzian fitting*“ beruht auf dem Anfitzen einer modifizierten sigmoiden Funktion (= Gompertzfunktion) [108,109] an den Verlauf der gemessenen Kontaktwinkel in Abhängigkeit eines korrelierten Parameters. Aufgrund seiner hohen mathematischen Flexibilität eignet sich dieser Funktionstyp besonders gut zur empirischen Beschreibung und Glättung

von Datenpunkten. Die entsprechenden korrelierten Parameter stellen der Kippwinkel φ bei der gekippten Messanordnung (*inclining-plate* Methode) oder der Änderung des Tropfenvolumens ΔV , bzw. der Messzeit t bei der horizontalen Messanordnung (*horizontal-plate* Methode) dar. Dabei wird jede Kontaktwinkelmessposition einzeln angefitet. Die dabei verwendeten Gompertzfunktionen sind durch die Gleichungen 2-31 bis 2-33 gegeben,

$$f(\varphi) = \theta_m^{calc.}(\varphi) = \theta_{shift} + A \cdot \exp[-\exp(-k(\varphi - \varphi_{shift}))] \quad (2-31),$$

$$f(\Delta V) = \theta_m^{calc.}(\Delta V) = \theta_{shift} + A \cdot \exp[-\exp(-k(\Delta V - \Delta V_{shift}))] \quad (2-32),$$

$$f(t) = \theta_m^{calc.}(t) = \theta_{shift} + A \cdot \exp[-\exp(-k(t - t_{shift}))] \quad (2-33),$$

wobei A , k und φ_{shift} , bzw. ΔV_{shift} und t_{shift} , die Fitparameter und $\theta_m^{calc.}$ den durch die Gompertzfunktion berechneten Kontaktwinkel darstellen. Die Gompertzfunktion simuliert dabei generell einen „idealisierten“ Verlauf der Kontaktwinkel in Abhängigkeit des gewählten Parameters. „Idealisiert“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Verlauf der Gompertzfunktion stetig und glatt ist im Unterschied zu dem realen Verlauf, welcher durch *pinning*- und *slip-stick* Effekte generell unstetig/sprunghaft ist. Die Prozedur wird im Folgenden jeweils für die gekippte und die horizontale Messanordnung im Einzelnen erläutert.

Beispiel: Gekippte Messanordnung

Das Anfiten der gemessenen Kontaktwinkeldaten ($\varphi : \theta$) für jede Messposition durch Gleichung 2-31 ist der erste Schritt der *allgemeinen* (= *overall*) Kontaktwinkelanalyse. Die Fitgrenzen L_d und L_u für die Fortschreite- (*downhill* = rechte Tropfenseite) und Rückzugsseite (*uphill* = linke Tropfenseite) können dabei manuell definiert werden. In der Praxis hat es sich bewährt die Fitgrenzen auf den sogenannten „*slow-moving*“ Bereich ($\equiv$ Geschwindigkeit der Tripellinie $\leq 200 \mu\text{m/s}$) zu beschränken, was einer „*quasi-statischen*“ Benetzungssituation entspricht. Bei höheren Geschwindigkeiten der Tripellinie ($\equiv$ schneller Tropfenablauf) sind die Messungen von weiteren Parametern, wie beispielsweise der Fluidodynamik, Reibungseffekten, etc. beeinflusst, so dass in diesem Bereich keine reproduzierbaren Kontaktwinkeldaten erhalten werden können. Besonders die Korrelation zwischen dem Fortschreite- und Rückzugswinkel, welche dadurch zustande kommt, dass beide Winkel durch den gemeinsamen Tropfenmeniskus miteinander verbunden sind, führt in diesem Bereich dazu, dass der Rückzugswinkel durch den Ablauf an der Fortschreiteseite stark beeinflusst wird.

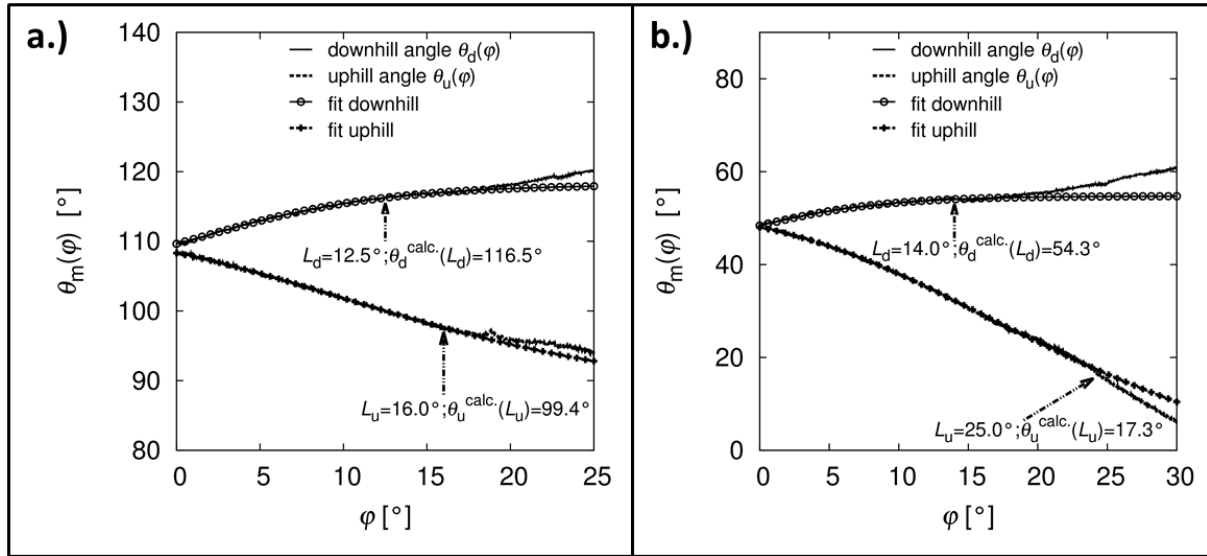


Abbildung 2-12: Exemplarische Beispiele für das Anfitzen einer Gompertz-Funktion und den Verlauf der gemessenen Kontaktwinkel für a.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer glatten, „nicht-klebenden“ Oberfläche und b.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer Oberfläche mit signifikanten *pinning* Effekten.

Ein Beispiel für das Anfitzen einer Gompertz-Funktion an den Verlauf der Kontaktwinkel auf einer gekippten Oberfläche ist exemplarisch in Abbildung 2-12 dargestellt. Um mehr spezifische/lokale Informationen über die Benetzungssituation auf einer Oberfläche zu erhalten, können die sogenannten *verbleibenden* (engl. *Residual*) Kontaktwinkel $\Delta\theta_{d,u}(\varphi)$ durch Subtraktion der individuellen Fitfunktion ($\equiv$ Individuelle Kontaktwinkelanalyse) vom entsprechenden gemessenen Verlauf der Kontaktwinkel für eine definierte Messposition durch Gleichung 2-34 berechnet werden,

$$\Delta\theta_{d,u}(\varphi) = \theta_{d,u}(\varphi) - f(\varphi) = \theta_{d,u}(\varphi) - \theta_{d,u}^{calc.}(\varphi) \quad (2-34).$$

Mit Hilfe dieser Vorgehensweise können besonders kleinste Abweichungen von der Fitfunktion dargestellt und analysiert werden, welche durch lokale pinning-Effekte aufgrund von Oberflächenrauigkeiten und/oder Heterogenitäten hervorgerufen werden. Besonders in Verbindung mit der Bestimmung der Kinetik der Tripellinie (= Geschwindigkeit der Tripellinienpunkte) können solche Bereiche mit hoher Präzision identifiziert werden. Weiterhin kann mit dieser Methode die Abhängigkeit zwischen den Fortschreite- und Rückzugswinkel detailliert untersucht werden. Da besonders bei hohen Kippwinkeln starke Abweichungen von dem idealisierten Verlauf erhalten werden, können damit die Fitgrenzen für die Gompertz-Anpassung sehr genau festgelegt werden. Weiterhin kann die Prozedur auch dazu verwendet werden, um mögliche Ausreißer innerhalb der Messserie zu identifizieren und zu entfernen. Beispielhafte Verläufe sind in Abbildung 2-13 dargestellt.

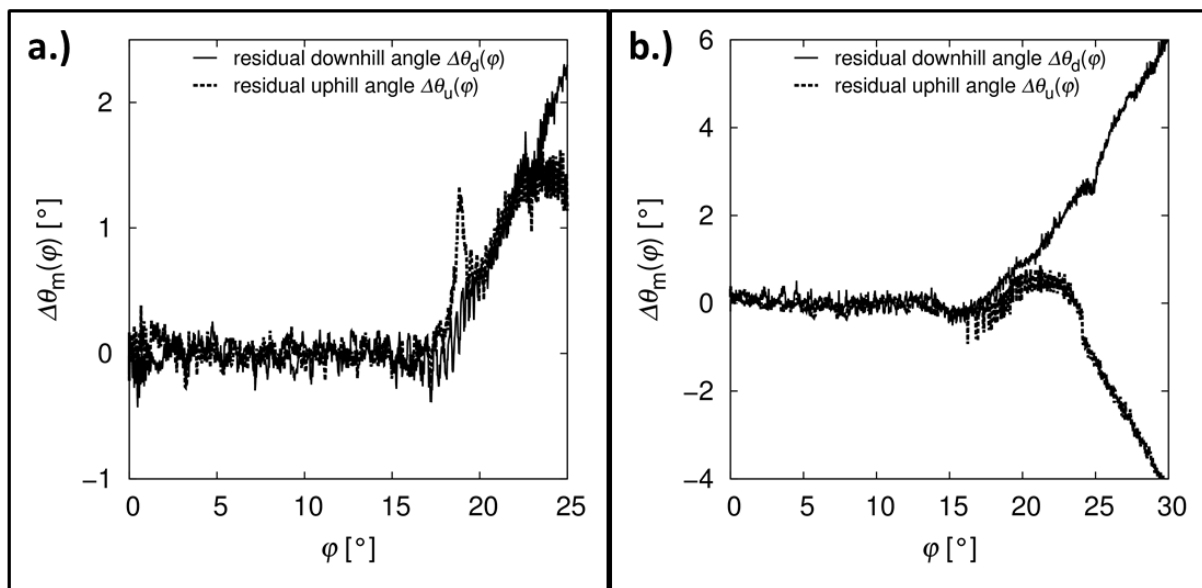


Abbildung 2-13: Berechneter Verlauf der verbleibenden Kontaktwinkel für a.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer „nicht-klebenden“ Oberfläche b.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer Oberfläche mit signifikanten pinning-Effekten.

Im Anschluss an die individuelle Analyse kann durch Mittelung der Daten aus den individuellen Gompertzfunktion eine allgemeine/gemittelte Gompertzfunktion bestimmt werden, was der allgemeinen (= overall) Kontaktwinkelanalyse entspricht. Dieser Ansatz ist besonders effektiv um die Entwicklung der dynamischen Kontaktwinkel-daten mit einer einzelnen Gleichung und einer reduzierten Anzahl an Parametern (zwischen ≈ 10000 bis zu 35000 Kontaktwinkel pro Messserie werden zur Analyse berücksichtigt und durch 4 Parameter dargestellt) zu beschreiben. Die gemittelten Gompertzdaten beschreiben dabei das gemittelte Benetzungsverhalten von Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche. Auf idealen Oberflächen kann davon ausgegangen werden, dass ein Schnittpunkt aller individuellen Gompertzfunktionen existieren sollte. Auf einer realen Oberfläche führen zusätzliche Einflussgrößen wie Oberflächenrauigkeit, Heterogenität, Tropfenaufbringung etc. dazu, dass Abweichungen zwischen dem realen und idealisierten Verhalten auftreten. Dadurch, dass ebenfalls Standardabweichungen bestimmt werden, können mit der allgemeinen Kontaktwinkelanalyse Kontaktwinkel $\theta_{d/u}$ und Kontaktwinkelbereiche identifiziert werden, in denen die Abweichung zwischen realem und idealisiertem Verhalten am geringsten ist. Diese Kontaktwinkel stellen somit statistisch reproduzierbare und robuste Parameter dar, um die mittlere Benetzbarkeit einer Oberfläche zu charakterisieren. Diese Winkel dürfen aber nicht mit den (quasi-)statischen Fortschreite- und Rückzugswinkel verwechselt werden, welche in Abhängigkeit der Tripellinien-geschwindigkeit bestimmt werden. Die Prozedur ist in Abbildung 2-14 veranschaulicht.

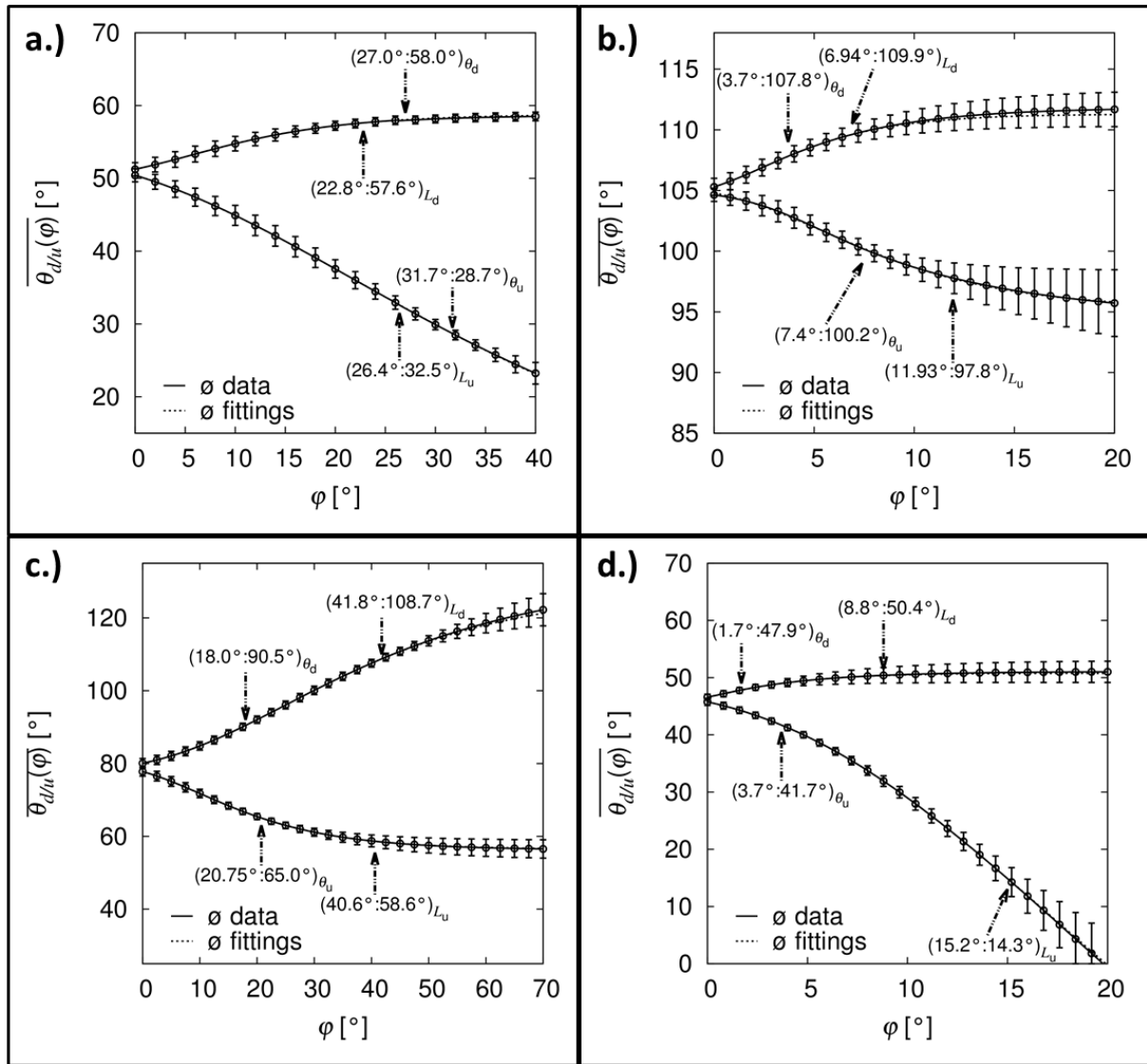


Abbildung 2-14: Beispiele für verschiedene gemittelte Gompertz-Funktionen mit Standardabweichungen für a.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem gealterten Siliziumwafer b.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer c.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem modifizierten Siliziumwafer mit variierender fest-gasförmig Grenzflächenspannung d.) Messungen mit gekippter Messanordnung mit einer ionischen Flüssigkeit auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer.

Die entsprechenden gemittelten Gompertz-Funktionen aus Abbildung 2-14 sind dabei durch die Gleichungen 2-35 bis 2-42 gegeben,

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_d^{calc.}(\varphi) = 49,87^\circ + 8,93^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,113^\circ^{-1}(\varphi - 5,51^\circ))] \quad (2-35),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_u^{calc.}(\varphi) = 54,41^\circ - 49,63^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,042^\circ^{-1}(\varphi + 21,82^\circ))] \quad (2-36),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_d^{calc.}(\varphi) = 104,37^\circ + 6,93^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,287^\circ^{-1}(\varphi - 2,44^\circ))] \quad (2-37),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_u^{calc.}(\varphi) = 105,35^\circ - 10,14^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,194^\circ^{-1}(\varphi + 5,49^\circ))] \quad (2-38),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_d^{calc.}(\varphi) = 77,59^\circ + 50,07^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,044^\circ^{-1}(\varphi - 24,94^\circ))] \quad (2-39),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_u^{calc.}(\varphi) = 80,57^\circ - 24,14^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,077^\circ^{-1}(\varphi + 10,07^\circ))] \quad (2-40),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_d^{calc.}(\varphi) = 44,16^\circ + 6,62^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,312^\circ^{-1}(\varphi - 0,00^\circ))] \quad (2-41),$$

$$\bar{f}(\varphi) = \bar{\theta}_u^{calc.}(\varphi) = 48,58^\circ - 109,86^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,075^\circ^{-1}(\varphi - 17,21^\circ))] \quad (2-42).$$

Neben der statistischen Beschreibung der Messdaten und Identifizierung von Kontaktwinkeln/Kontaktwinkelbereichen mit geringster Standardabweichung kann die allgemeine Kontaktwinkelanalyse dazu verwendet werden, das Ablauf- und Rückhalteverhalten (engl. „pinning“) von Flüssigkeitstropfen auf Oberflächen näher zu charakterisieren. Im Unterschied zu der statischen Kontaktwinkelanalyse berücksichtigt die Gompertz-Analyse den ganzen Kontaktwinkelbereich innerhalb des slow-moving Bereichs. Besonders die Fitparameter A (= Amplitude der Kontaktwinkel-daten $\equiv$ Differenz zwischen dem theoretisch kleinsten und größten Kontaktwinkel) und k (= Steigung Ratenkonstante der Verteilungsfunktion) bestimmen den Verlauf der Gompertz-Funktion.

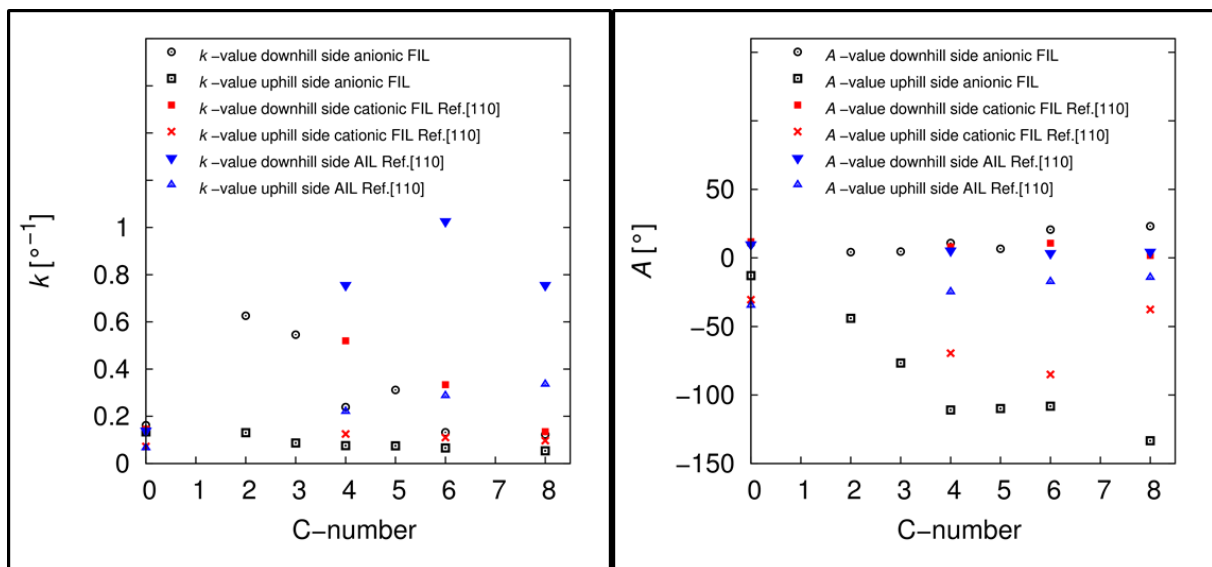


Abbildung 2-15: Darstellung der k -Werte (links) und A -Werte (rechts) von den gemittelten Gompertz-Funktionen gegen die Anzahl an C-Atomen in der Seitenkette anionisch fluorierte ionischer Flüssigkeiten (schwarz), kationisch fluorierte ionischer Flüssigkeiten (rot, Ref. [110]) und unfluorierte alkylierte ionischer Flüssigkeiten (blau, Ref. [110]) als Kontaktwinkel Testflüssigkeiten auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer. Die Anzahl an C-Atomen = 0 bezieht sich auf die Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Testflüssigkeit.

Das bedeutet, dass geringes pinning in kleinen A - und großen k -Werten resultiert, wohingegen starkes pinning in großen A - und kleinen k -Werten resultiert. In Abbildung

2-15 sind die erhaltenen A - und k -Werte der mittleren Gompertzfunktionen aus Benetzungsexperimenten mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten dargestellt [110]. Die veranschaulichten Beispiele für den Plot der k - und A -Werte gegen die Anzahl an C-Atomen in der Seitenkette der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten zeigt, dass die pinning-Effekte von der molekularen Struktur der Testflüssigkeiten abhängen. Dabei wurde gezeigt, dass die allgemeine Kontaktwinkelanalyse äußerst effektiv darin ist diese Eigenschaften zu charakterisieren und fest-flüssig Kombinationen in Abhängigkeit ihrer k - und A -Werte zu klassifizieren. Diese Parameter sind dann von besonderem Interesse, wenn Flüssigkeiten oder fest-flüssig Interphasen in einen Prozess involviert sind.

Beispiel: Horizontale Messanordnung mit eingetauchter Dosiernadel

Die Vorgehensweise bezüglich der Datenauswertung bei der horizontalen Messanordnung ist prinzipiell analog zu der gekippten Messanordnung. Daher wird im Folgenden nur kurz auf die generellen Unterschiede zwischen beiden Methoden eingegangen. Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist in Referenz [111] zusammengefasst. Analog zu der Vorgehensweise bei einem *inclining-plate* Experiment besteht der erste Schritt darin die Messdaten ($V : \theta$) für jede Messposition und Tropfenseite mit einer volumenabhängigen Gompertzfunktion (Gleichung 2-32) anzufitten. Die Bestimmung der Volumenänderung stellt dabei ein Messgerätbedingtes Problem dar. Im Falle der HPDSA Auswertung wird der Beginn und das Ende der Volumenänderung (Volumenerhöhung und –erniedrigung) durch eine Änderung des Flächenintegrals des Tropfens im 2D Bild ermittelt, da aufgrund des vorhandenen Messgerätes die Volumenzugabe/-erniedrigung nicht direkt mit der Bildsequenz korreliert werden kann. Alternativ kann jedoch auch die zeitabhängige Gompertzfunktion (Gleichung 2-33) mit den entsprechenden Messdaten ($t : \theta$) verwendet werden. Diese Daten sind in der realen Messsituation einfacher zugänglich, da auch immer eine gewisse messgerätbedingte Varianz des Tropfenvolumens auftreten kann. Der Hauptunterschied zu der Methode mit gekippter Probengeometrie besteht darin, dass an jeder Tropfenseite während der Volumenänderung der gleiche Kontaktwinkel bestimmt wird. So werden bei der Volumenzugabe, bzw. –erniedrigung, jeweils zwei Fortschreite, bzw. Rückzugswinkel bestimmt. Die zehn verschiedenen Messpositionen entsprechen somit jeweils zwanzig Fortschreite- und zwanzig Rückzugsbewegungen des Tropfens. Die daraus resultierenden Verläufe der volumen- und zeitabhängigen Gompertzfunktion für die

Fortschreite- und Rückzugsbewegung sind exemplarisch in Abbildung 2-16 dargestellt.

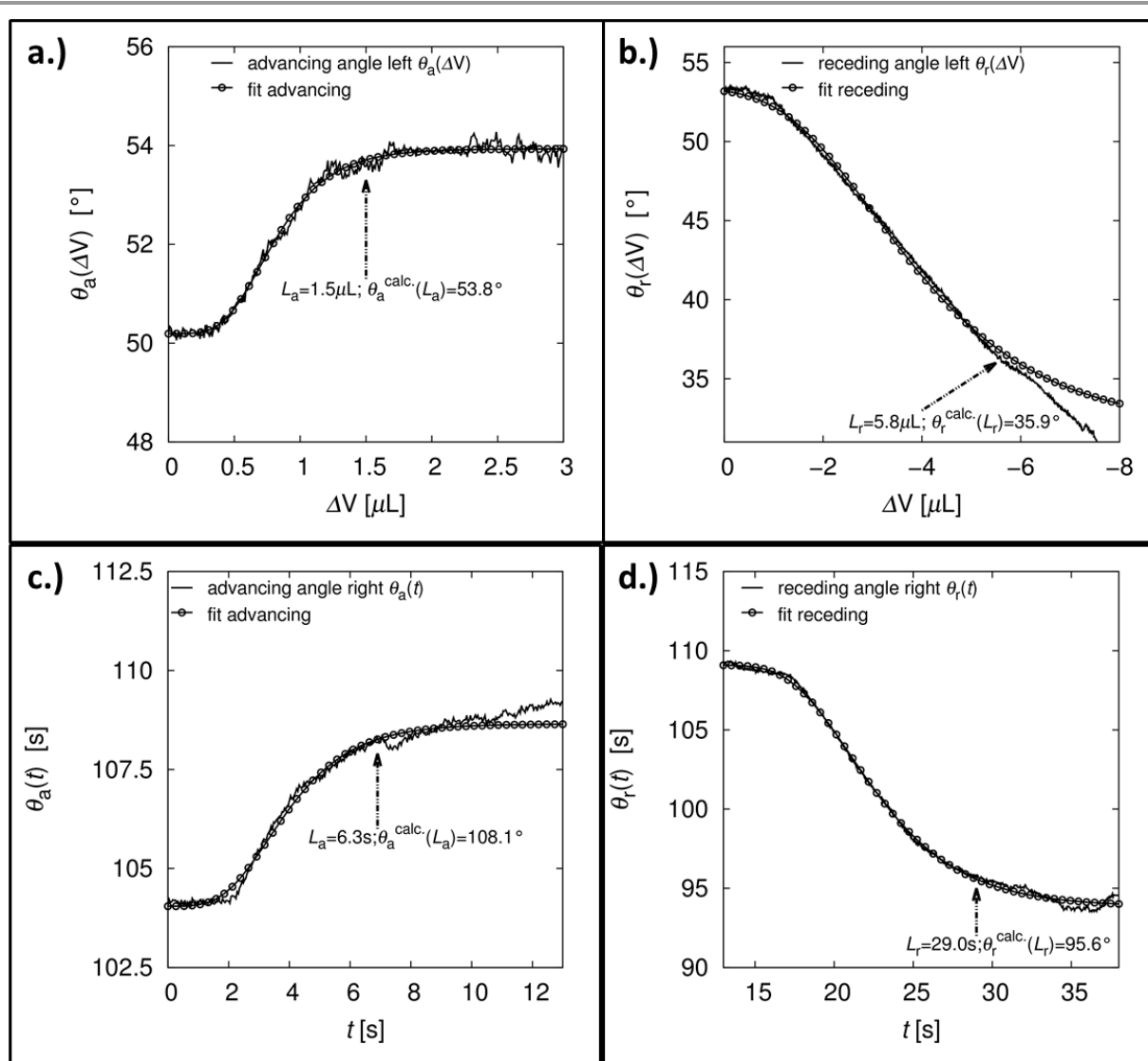


Abbildung 2-16: Beispiele für das Anfitzen einer Gompertz-Funktion bei horizontaler Messanordnung für a.) den Verlauf des advancing Winkels in Abhängigkeit der Volumenänderung ΔV , b.) den Verlauf des receding Winkels in Abhängigkeit der Volumenänderung ΔV , c.) den Verlauf des advancing Winkels in Abhängigkeit der Messzeit t , d.) den Verlauf des receding Winkels in Abhängigkeit der Messzeit t .

Analog zu der Vorgehensweise bei gekippter Messanordnung führt eine Mittelung der individuellen Gompertzfunktionen zu den allgemeinen/gemittelten Gompertzfunktionen. Da bei dieser Messweise jeweils zwei Fortschreite- und Rückzugsbewegungen gemessen werden, führt die Analyse im Unterschied zu der gekippten Anordnung zu jeweils einer gemittelten Fortschreite- und Rückzugs-Gompertzfunktion pro Tropfenseite, was insgesamt in vier allgemeinen/gemittelten Gompertzfunktionen resultiert. Analog zu den inclining-Plate Experimenten können diese Funktionen dazu verwendet werden, Kontaktwinkel und Kontaktwinkelbereiche mit geringster

Standardabweichung zu bestimmen und das dynamische Tropfenverhalten zu beschreiben. In Abbildung 2-17 sind exemplarisch die gemittelten Gompertz-Funktionen in Abhängigkeit der Volumenänderung ΔV dargestellt.

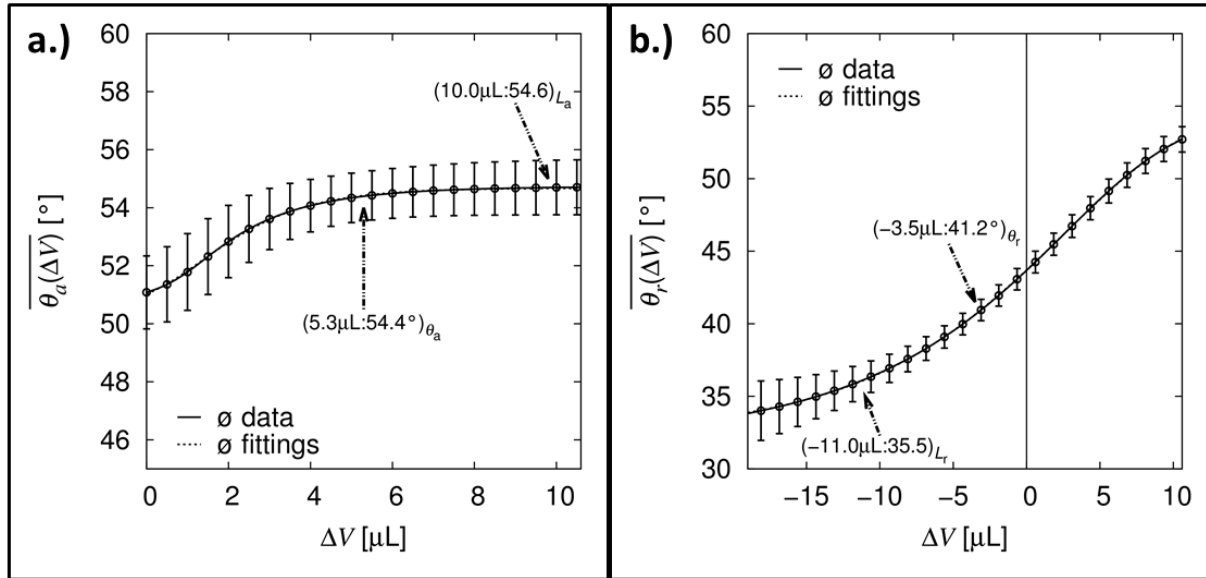


Abbildung 2-17: Beispielhafte Verläufe der gemittelten Gompertz-Funktionen mit Standardabweichungen für a.) die Fortschreitebewegung auf einem gealterten Siliziumwafer b.) die Rückzugsbewegung auf einem gealterten Siliziumwafer.

Die entsprechenden gemittelten Gompertz-Funktionen aus Abbildung 2-14 sind dabei durch die Gleichungen 2-43 bis 2-44 gegeben,

$$\bar{f}(\Delta V) = \bar{\theta}_a^{calc.}(\Delta V) = 50,7^\circ + 4,0^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,69\mu L^{-1}(\Delta V + 1,4\mu L))] \quad (2-43),$$

$$\bar{f}(\Delta V) = \bar{\theta}_r^{calc.}(\Delta V) = 54,3^\circ - 21,9^\circ \cdot \exp[-\exp(-0,12\mu L^{-1}(\Delta V + 8,0\mu L))] \quad (2-44),$$

Die notwendige Kraft, welche die Fortschreite-/ Rückzugsbewegung der Tripellinie des Tropfens induziert, resultiert in einer bevorzugten Bewegungsrichtung in Fortschreiterichtung (downhill), wenn die Oberfläche abgekippt wird. Bei auf horizontalen Oberflächen durchgeführten dynamischen sessile-drop Experimenten, besonders mit eingetauchter Dosiernadel, ist die Fortschreite-/ Rückzugsbewegung deutlich ungleichmäßiger (in Bezug auf die Bewegungsrichtung), da geringste Widerstände zu Bewegungen in unterschiedliche Richtungen führen. Zusätzlich kann die Position der eingetauchten Nadel zu einer bevorzugten Bewegungsrichtung führen. Hier eignet sich besonders die Bestimmung der verbleibenden/Residual Kontaktwinkel durch die Gleichungen 2-45 und 2-46,

$$\Delta\theta_{a,r}(\Delta V) = \theta_{a,r}(\Delta V) - f(\Delta V) = \theta_{a,r}(\Delta V) - \theta_{a,r}^{calc.}(\Delta V) \quad (2-45),$$

$$\Delta\theta_{a,r}(t) = \theta_{a,r}(t) - f(t) = \theta_{a,r}(t) - \theta_{a,r}^{calc.}(t) \quad (2-46),$$

um spezifische Besonderheiten der Proben (z.B. Topographie), respektive der Probenposition zu analysieren, siehe Abbildung 2-18.

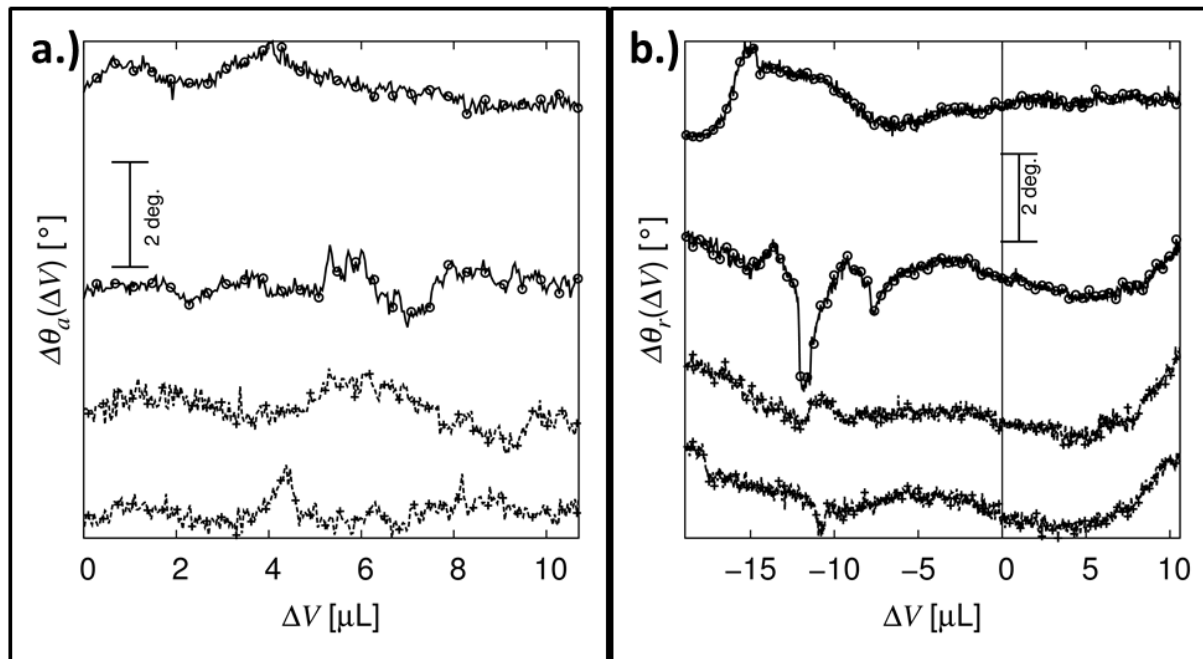


Abbildung 2-18: Exemplarischer Verlauf der verbleibenden/Residual Kontaktwinkel für die a.) Fortschreitebewegung und b.) Rückzugsbewegung. Spezifische Variationen von der Fit-Funktion können zur Identifikation von lokalen Oberflächeneffekten genutzt werden [111].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die sigmoide Gompertzfunktion den Trend der Messdaten auf horizontalen Oberflächen nahezu ideal beschreibt (siehe Abbildung 2-16). Dies belegen die bei den *inclining-plate* Experimenten getroffenen Rückschlüsse, dass ausschließlich Bereiche mit hoher Tropfengeschwindigkeit zu einer großen Variance der Fitkurve führen.

2.6.10 Statistische Kontaktwinkelanalyse: Geschwindigkeit- und Kontaktwinkel-element Definitionen

Routinemäßig durchgeführte Kontaktwinkelauswertungen analysieren nicht die ganze Kontaktwinkelmessung wie beispielsweise die Prozedur, die im vorangegangenen Abschnitt beschrieben ist. Die Tropfengeschwindigkeit und/oder ihre Änderung ist die Bedingung, welche normalerweise benutzt wird um *spezifische Kontaktwinkel*, wie beispielsweise die Fortschreite- und Rückzugswinkel, durch subjektive Beobachtung der Tripellinienbewegung zu definieren. Für Experimente mit gekippter Messanordnung ist ebenfalls der Kippwinkel, bei dem die Tropfenbewegung stattfindet, von

hohem Interesse. Die große Anzahl experimenteller Daten (Videos) und die hohe Sensitivität des Kontaktwinkels bezüglich der lokalen Oberflächenstruktur waren die grundlegende Motivation für die im Folgenden näher erläuterten statistischen Auswerteverfahren für Benetzungsexperimente. Die Messdaten von jeder Messposition werden dabei als unabhängige zufällige Experimente angesehen. Wie bei jeder statistischen Analyse müssen zunächst Bedingungen für die Zählung eines Ereignisses (= Events) festgelegt werden. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten sind besonders die Tropfengeschwindigkeit und ihre Änderung geeignete Marker. Die HPDSA Prozedur liefert dazu die Rohdaten in Form der Messzeit (Bildnummer), den berechneten Kontaktwinkel θ_m , den Kippwinkel φ und die Koordinaten der Tripelpunkte $(x_{TP}; y_{TP})$. Die Prozedur zur statistischen Kontaktwinkelauswertung kann grundsätzlich sowohl für die gekippte wie auch für die horizontale Messanordnung durchgeführt werden [111-113]. Im Folgenden wird die Prozedur am Beispiel der gekippten Messanordnung im Detail beschrieben. Der grundlegende Unterschied zwischen beiden Messanordnung besteht einzig in der Wahl des abhängigen Parameters (Kippwinkel φ für gekippte Messanordnung; Volumenänderung ΔV , bzw. Messzeit t für horizontale Messanordnung), welcher verwendet wird um die Geschwindigkeit der Tripellinie zu bestimmen. Dies ist auch gleichzeitig der erste Schritt der Prozedur. Dazu werden zuerst die Raten der Koordinaten des Tripelpunktes relativ zum Kippwinkel durch eine 3-Punkte Regression dreier benachbarter Punkte mittels der Gleichungen 2-47 und 2-48 bestimmt ($No.$ = Bildnummer),

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)_{No.} = \frac{\sum_{No.-1}^{No.+1}(x_i \varphi_i) \times 3 - \sum_{No.-1}^{No.+1}(x_i) \sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i)}{\sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i^2) \times 3 - (\sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i))^2} \quad (2-47),$$

$$\left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{No.} = \frac{\sum_{No.-1}^{No.+1}(y_i \varphi_i) \times 3 - \sum_{No.-1}^{No.+1}(y_i) \sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i)}{\sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i^2) \times 3 - (\sum_{No.-1}^{No.+1}(\varphi_i))^2} \quad (2-48),$$

Die totale Geschwindigkeit des Tripelpunktes $vel(\varphi)$ ergibt sich somit aus Gleichung 2-49 zu,

$$vel(\varphi)_{No.} = f \times \sqrt{\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)_{No.}^2 + \left(\frac{dy}{d\varphi}\right)_{No.}^2} \quad (2-49),$$

wobei $f = +1$ für die Fortschreibungsbewegung (*downhill*) und $f = -1$ für die Rückzugsbewegung (*uphill*) steht. Zusätzlich kann die zurückgelegte Strecke relativ zu dem ersten bestimmten Tripelpunkt (*dis*) berechnet werden. Um ein gewisses „Spektrum an Kontaktwinkeln“ zu definieren, welches für die statistische Analyse relevant ist,

werden die Kontaktwinkel grundsätzlich durch zwei Bedingungen in Klassen eingeteilt: Kontaktwinkel während einer konstanten Geschwindigkeit der Tripellinie (0 oder konstant) und Kontaktwinkel während einer Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinie. Im Falle einer Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinie werden die Kontaktwinkel zusätzlich in: Kontaktwinkel vor einer Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinie, Kontaktwinkel während einer Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinie und Kontaktwinkel nach einer Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinie eingeteilt, um die gängigen Definitionen der dynamische Kontaktwinkel abzudecken [66,105-107]. Diese Definitionen entsprechen meist einem Sprung in der Tropfenbewegung. Diese Bedingungen müssen nun in logische Operationen für eine automatische Routine übersetzt werden. Aus diesem Grund wird die Geschwindigkeitsänderung (Δvel),

$$\Delta vel_{No./No.\pm l} = \pm \left(vel(\varphi(No.\pm l)) - vel(\varphi(No.)) \right) \quad (2-50),$$

zwischen verschiedenen Bildern herangezogen, um einen Wert zu erhalten, welche mit einem entsprechenden Grenzwert lv verglichen werden kann. Die entsprechenden logischen Operationen für die verschiedenen Klassifizierungsbedingungen sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Zusammenstellung der logischen Operationen für die automatische Auslesung spezifischer Kontaktwinkellevents in Abhängigkeit eines frei wählbaren Grenzwertes lv .

Kontaktwinkellevent	Bedingung	Anmerkung
vor der Beschleunigung/ Verlangsamung der Tripellinie	$\Delta vel_{No./No.+1} > lv$ $ \Delta vel_{No./No.-1} < lv$	sensitiv für Beschleunigung
während der Beschleunigung/ Verlangsamung der Tripellinie	$ \Delta vel_{No./No.-1} > lv$	sensitiv für Beschleunigung und Verlangsamung
nach der Beschleunigung/ Verlangsamung der Tripellinie	$ \Delta vel_{No./No.+1} < lv$ $ \Delta vel_{No./No.+2} < lv$ $\Delta vel_{No./No.-1} < -lv$	Verlangsamung gefolgt von konstanter Geschwindigkeit
konstante Geschwindigkeit	$ \Delta vel_{No./No.-2} < lv$ $ \Delta vel_{No./No.-1} < lv$ $ \Delta vel_{No./No.+1} < lv$ $ \Delta vel_{No./No.+2} < lv$	

Aus den entsprechenden Klassifizierungsbedingungen resultieren somit insgesamt vier Spektren für die entsprechenden Kontaktwinkellevents, welche durch die HPDSA automatisch ausgelesen werden. Diese Prozedur hat den Vorteil, dass sie frei von jeglicher Subjektivität durch den Benutzer ist. Da wie bereits erwähnt die Tripellinienbewegung auf realen Oberflächen deutlich komplizierter als auf idealen Oberflächen ist, führt dies dazu, dass für jede Einzelmessung generell mehr als nur ein Kontakt-

winkelevent bestimmt wird. Es existieren also generell mehrere Geschwindigkeitsänderungen in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu der statischen Kontaktwinkelanalyse, die jeweils nur einen spezifischen Kontaktwinkel pro Messung bestimmt. Ein Beispiel für die automatische Ausleseprozedur in Abhängigkeit der Klassifizierungsbedingungen aus Tabelle 2-4 ist in Abbildung 2-19 dargestellt.

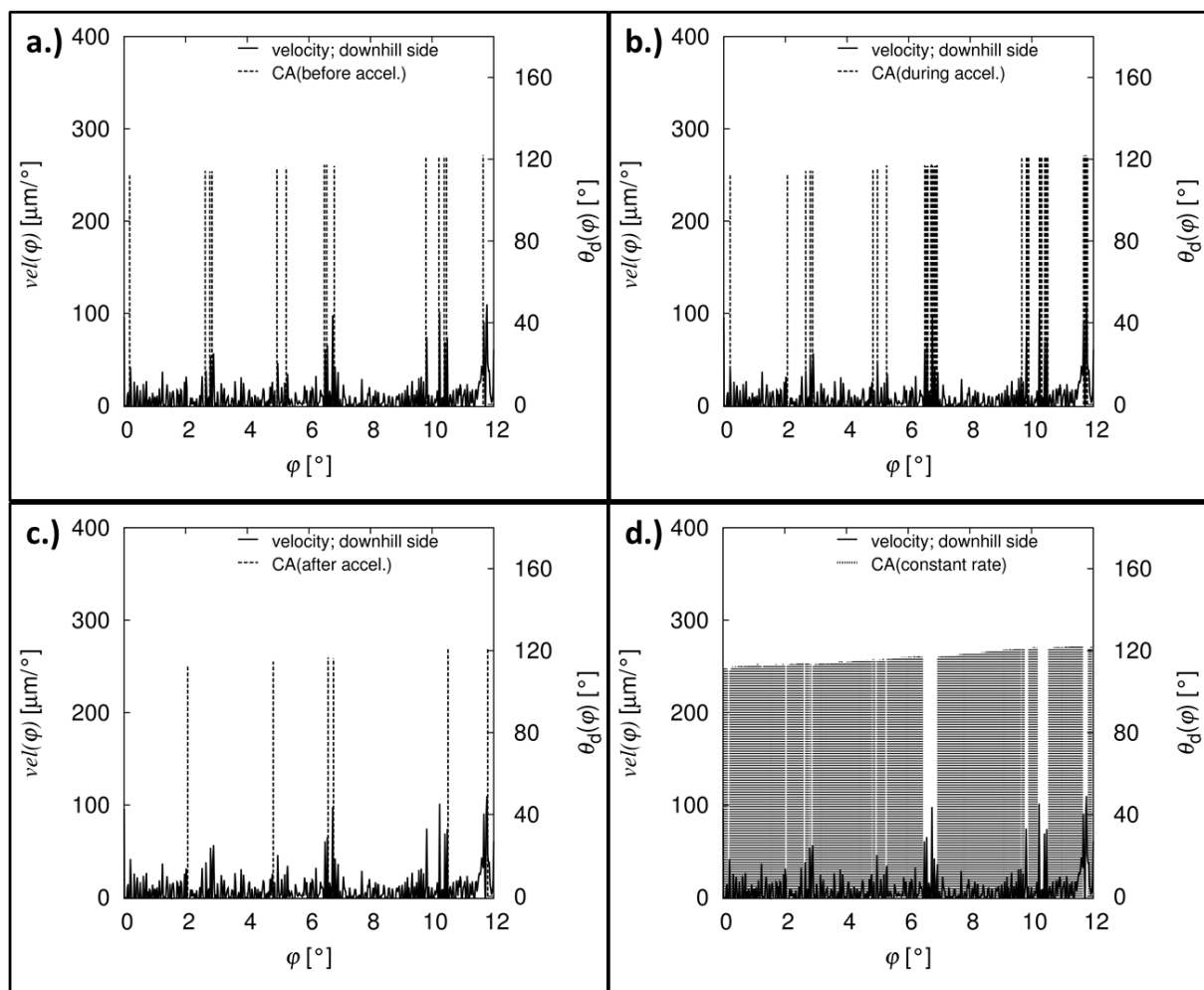


Abbildung 2-19: Beispiele für die Identifikation von Kontaktwinklevents ($\equiv$ vertikale Linien) für die Fortschreitebewegung der Tripellinie ($\equiv$ downhill) in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Tripellinie für a.) das Event vor der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien b.) das Event während der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien c.) das Event nach der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien d.) das Event konstante Geschwindigkeit.

Zusammenfassend ergeben die identifizierten Kontaktwinklevents ein Set von vier Parametern ($\phi : \theta : vel : dis$), wenn die entsprechende logische Bedingung für die Geschwindigkeitsänderung zur Identifikation des Events erfüllt ist.

2.6.11 Unabhängige statistische (= globale) Kontaktwinkelanalyse

Der Kern der statistischen Analyse ist ein Zähl- und Kalkulationsalgorithmus der unter Abschnitt 2.6.10 vorher definierten und erhaltenen Kontaktwinklevents. Die vier untersuchten Parameter p für jedes Kontaktwinklevent sind der Kippwinkel (φ), bzw. die Volumenänderung (ΔV) oder Zeit t bei horizontaler Messweise, der Kontaktwinkel (θ), die Geschwindigkeit des Tripelpunktes (vel) sowie die zurückgelegte Strecke der Tripellinie relativ zu dem ersten Tripelpunkt (dis). Bei der *unabhängigen* (= globalen) Kontaktwinkelanalyse werden die unabhängigen Erwartungswerte $E(p)$ mit den zugehörigen Standardabweichungen $\sigma(p)$ durch die Gleichungen 2-51 und 2-52 bestimmt, wobei n die Anzahl der berücksichtigten Kontaktwinklevents darstellt. Dies führt zuerst zu den sogenannten „Globalen Werten“ für jedes Kontaktwinklevent (= unabhängige Analyse).

$$E(p) = \frac{\sum p_i}{n} \quad (2-51),$$

$$\sigma(p) = \sqrt{\sum ((n-1)^{-1}(p_i - E(p))^2)} \quad (2-52).$$

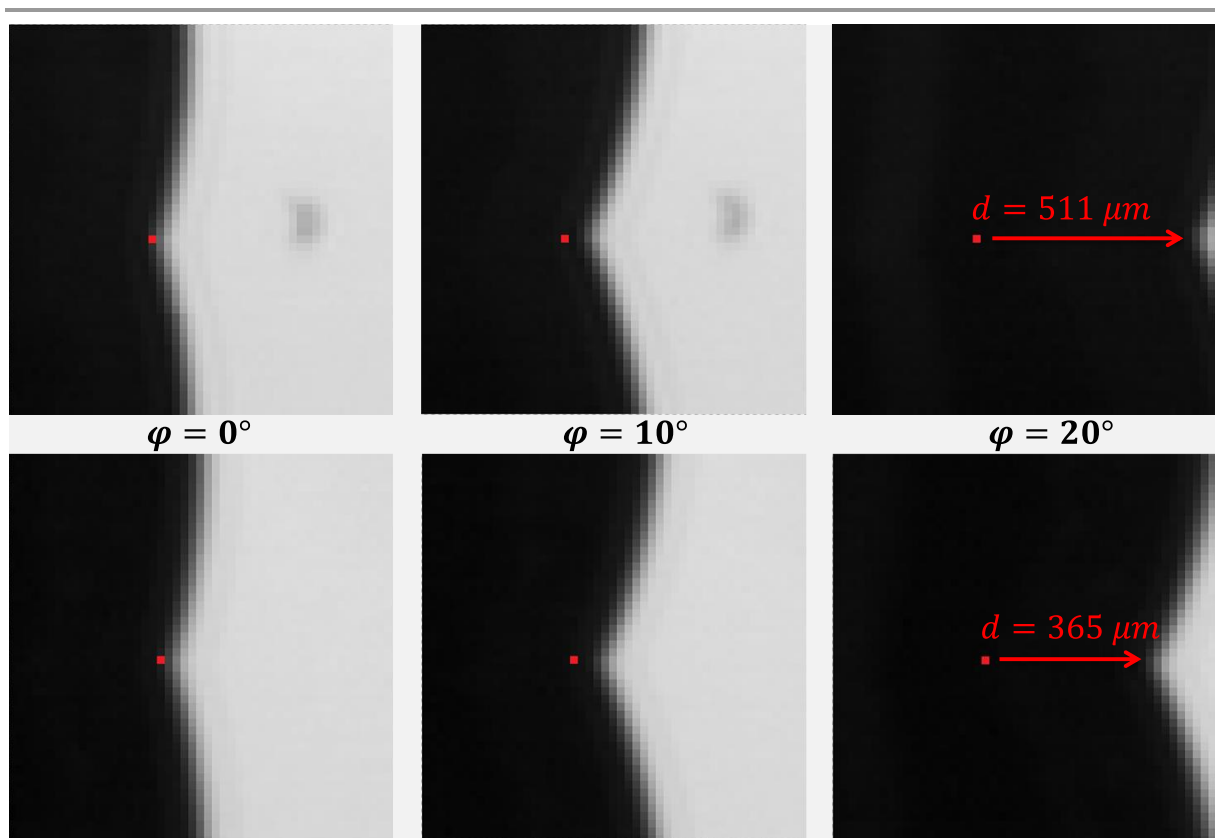


Abbildung 2-20: Veranschaulichung des „slow-moving“ Bereichs für Messungen mit gekippter Messanordnung auf hydrophob modifizierten Siliziumwafer. In jedem Bild ist jeweils der gleiche Pixel rot markiert.

Wie bereits bei der individuellen und allgemeinen Analyse mittels Gompertzfunktion erwähnt, ist es in der Praxis ratsam den zu analysierenden Bereich auf den sogenannten „*slow-moving*“ Bereich ($\equiv$ Geschwindigkeit der Tripellinie $\leq 200 \mu\text{m/s}$) zu beschränken, da bei höheren Geschwindigkeiten der Tripellinie die Varianz der Rohdaten deutlich zunimmt und somit die Reproduzierbarkeit der Analyse deutlich abnimmt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2-20 der „*slow-moving*“ Bereich für jeweils einen Wassertropfen auf zwei unterschiedlich hydrophob modifizierten Siliziumwafern dargestellt. Wenn der auszuwertende Bereich sorgfältig auf den Punkt, bevor die makroskopische Bewegung der Tripellinie startet, festgelegt wird, ist diese Prozedur besonders geeignet, um glatte und homogene Oberflächen zu analysieren. Selbst wenn der auszuwertende Bereich nicht sorgfältig festgelegt wird, resultiert die Prozedur dennoch in einer ausreichenden statistischen Sicherheit sowohl für Experimente unter gekippter wie auch unter horizontaler Probengeometrie. Aufgrund der Vielzahl an berücksichtigten Kontaktwinklevents führt diese Prozedur in erster Linie zu einem statistisch gesicherten Erwartungswert für den untersuchten Parameter. Besonders auf nicht-idealen Oberflächen ist diese Vorgehensweise sinnvoll, da hier die Bewegung der Tripellinie generell äußerst komplex von der Oberflächenstruktur abhängt und zu einer entsprechenden Varianz der Daten führt. Ein Beispiel [114] für die globale Auswertung einer Kontaktwinkelmessserie auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer ist exemplarisch in Tabelle 2-5 dargestellt.

Tabelle 2-5: Übersicht der Ergebnisse aus der unabhängigen statistischen Kontaktwinkelanalyse durch unabhängig bestimmten globalen Werte für die entsprechenden Kontaktwinklevents [114].

Kontaktwinkel-event (downhill)	$E(\theta_d)$ [°]	$\sigma(\theta_d)$ [°]	Zählrate	Kontaktwinkel-event (uphill)	$E(\theta_u)$ [°]	$\sigma(\theta_u)$ [°]	Zählrate
before acceleration	115,37	3,29	895	before acceleration	89,33	8,73	468
during acceleration	114,89	4,75	2665	during acceleration	89,08	8,78	1142
after acceleration	114,13	3,09	523	after acceleration	91,75	8,23	229
constant speed	112,55	3,59	5797	constant speed	95,39	7,49	8621
Kontaktwinkel-event (downhill)	$E(\varphi_d)$ [°]	$\sigma(\varphi_d)$ [°]	Zählrate	Kontaktwinkel-event (uphill)	$E(\varphi_u)$ [°]	$\sigma(\varphi_u)$ [°]	Zählrate
before acceleration	11,07	7,34	895	before acceleration	17,54	8,82	468
during acceleration	16,90	7,49	2665	during acceleration	17,90	8,79	1142
after acceleration	15,37	6,50	523	after acceleration	15,24	8,23	229
constant speed	10,13	6,77	5797	constant speed	11,95	6,87	8621

2.6.12 Abhängige statistische (= individuelle) Kontaktwinkelanalyse

Das Hauptziel der abhängigen/individuellen Analyse ist es, einen Formalismus zu entwickeln, um die Verteilungen der Kontaktwinkelvevents untersuchen zu können. Aus diesem Grund wird im Unterschied zu der unabhängigen Analyse die Abhängigkeit zwischen den Parametern berücksichtigt. Dazu erfolgt eine Einteilung der Kontaktwinkelvevents in Klassen in Abhängigkeit der Standardabweichungen aus der unabhängigen Analyse (Abschnitt 2.6.11). Aus dieser Vorgehensweise ergeben sich die Rohdaten für die folgende abhängige statistische Analyse. Die entsprechende Klassenbreite beträgt in der Regel zwischen $\sigma(p) \times 0.5$, für die einfache Veranschaulichung, und $\sigma(p) \times 0.125$, für die detaillierte individuelle Analyse, kann aber grundsätzlich von dem Anwender frei bestimmt werden. Durch die Einteilung der Kontaktwinkelvevents in Klassen können somit Dichteverteilungen in Abhängigkeit des unabhängigen Parameters (= abhängiger Parameter/ Analyse) bestimmt werden. Werden dabei jeweils ein Parameter als unabhängig und der zweite Parameter als abhängig definiert, lassen sich die Dichteverteilungen als Histogramme darstellen, siehe Abbildung 2-21.

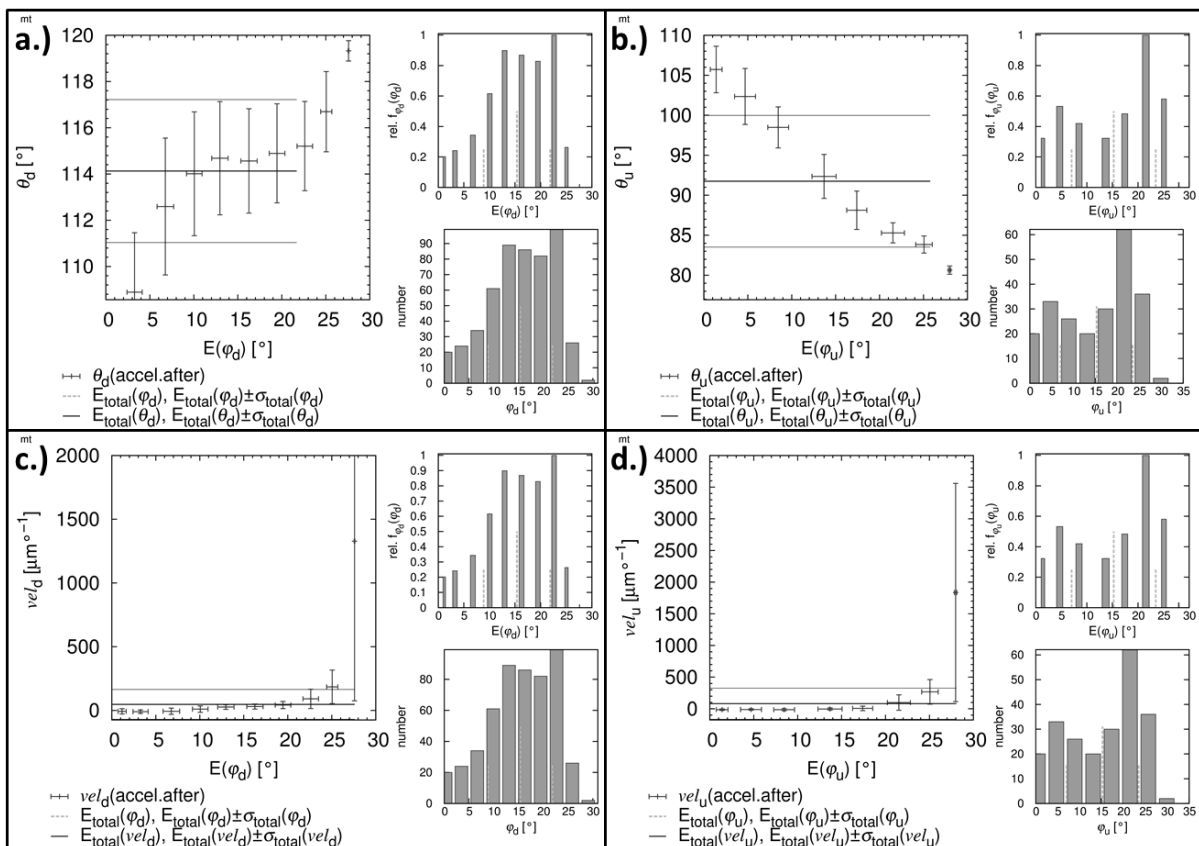


Abbildung 2-21: Beispiel für verschiedene Dichteverteilungen mit dem Kippwinkel φ als unabhängigen Parameter und dem Kontaktwinkel $\theta_{d,u}$ als abhängigen Parameter (a. und b.), sowie der Geschwindigkeit der Tripellinie vel als abhängigen Parameter (c. und d.).

Zusätzlich werden für jede Klasse der Erwartungswert und die entsprechende Standardabweichung mit den Gleichungen 2-51 und 2-52 bestimmt. Insgesamt resultiert die Prozedur bei vier Parametern ($\varphi : \theta : vel : dis$) in der Möglichkeit 2×48 Dichteverteilungen für jedes Kontaktwinklevent zu bestimmen. Die Erwartungswerte zusammen mit den Standardabweichungen beinhalten zusätzlich Informationen über die Verteilung der unabhängigen Parameter durch die Klassenbreite und sind generell geeigneter, anstelle des Mittelwertes der Klasse, um die Histogramme darzustellen. Besonders in den Publikationen 2, 4 und 5 wurden beide Verfahren verwendet, um das Benetzungsverhalten auf flachen und homogenen, sowie auf verschieden strukturierter Oberflächen im Detail zu analysieren. Die sehr hohe lokale Auflösung ermöglichte es charakteristische Unterschiede im Benetzungsverhalten zu detektieren und somit das lokale Benetzungsverhalten mit der Oberflächenstruktur zu korrelieren, was die Möglichkeit eröffnet Kontaktwinkelmessungen als sensitive Probesonde für Oberflächeneigenschaften zu verwenden

3. Experimentelles

3.1 Herstellung der Siloxan-Beschichtungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von beschichteten und unbeschichteten Oberflächen hergestellt. Als Substrat wurden dabei Siliziumwafer (n- oder p-dotiert, 5-10 mΩ; [100]) der Firma Microchemicals (Ulm, Deutschland) verwendet. Vor der Beschichtung wurden die Wafer bei Bedarf zusätzlich gereinigt und aktiviert. Dazu wurden die Wafer zuerst für 30 Minuten in eine frisch hergestellte RCA Lösung (H_2O_2 (30 wt%) : NH_4OH (29 wt%) : H_2O (entionisiert) - 1:1:5) bei 80°C getaucht und anschließend mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurden die Wafer für 10 Minuten in frisch hergestellte Caro'sche Säure (H_2O_2 (30 wt%) : H_2SO_4 (konz.) – 1:1) getaucht, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und anschließend unter trockenem Stickstoffstrom getrocknet. Die in dieser Arbeit untersuchten Siloxan-Beschichtungen wurden generell durch eine Gasphasenabscheidung in einer mit trockenem Stickstoff gefluteten Glove-Box hergestellt (siehe Abbildung 3-1, links).

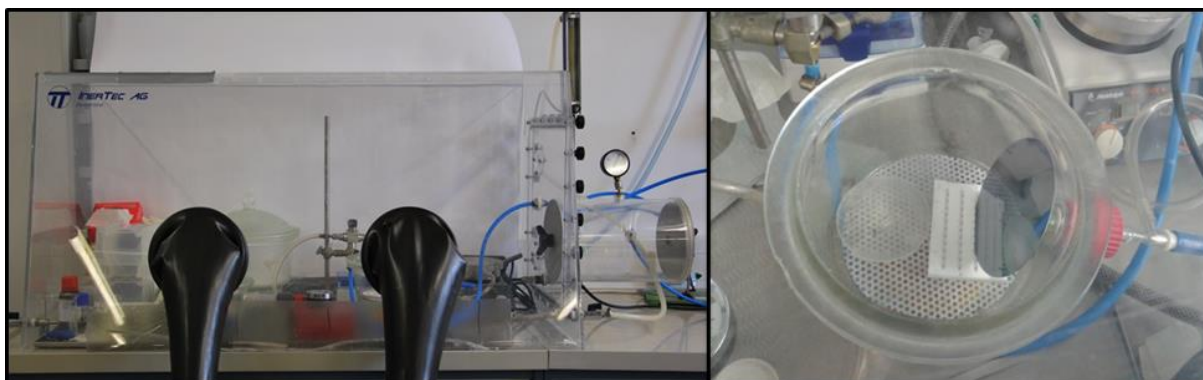


Abbildung 3-1: Links: Darstellung der zur Herstellung von Siloxan-Beschichtungen verwendeten mit trockenem Stickstoff gefluteten Glove-Box. Rechts: Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Gasphasenabscheidung in einem Exsikkator innerhalb der Glove-Box.

Dazu wurden die zu beschichtenden Siliziumwafer in einen Probenhalter vor das Auslassventil eines Exsikkators gestellt, eine definierte Menge des für die Beschichtung verwendeten Silanes auf ein Uhrglas pipettiert, der Exsikkator verschlossen und anschließend der Druck für eine Stunde auf 100 mbar reduziert. Der Aufbau ist in Abbildung 3-1 rechts dargestellt. Für die in den Publikationen 2 bis 5 hergestellten Siloxanbeschichtungen wurde jeweils 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltri-

chlorosilan (Sigma Aldrich) zur Synthese der Perfluorosiloxan Beschichtungen verwendet.

Die zusätzlich in der Publikation 4 untersuchten strukturierten Oberflächen wurden durch photolithographische Strukturierungsverfahren hergestellt. Die strukturierte Oberfläche wurde dabei wie folgt hergestellt: Zuerst wurde eine 200 nm dicke Aluminiumschicht durch AC-Sputtern auf einem Siliziumwafer aufgebracht. Anschließend wurde mittels Spin-Coating der positiv Resist AR-P 3100 DNQ (Allresist, Strausberg, Deutschland) aufgeschleudert und eine Quarzglas Maske mit einer definierten Linienstruktur (Breite = 100 nm) aufgebracht. Anschließend wurde mit einer Quecksilberlampe (i-Linie bei 365 nm) für zehn Sekunden belichtet und der nicht ausgehärtete Resist mit dem Entwickler AR 300-26 (Allresist, Strausberg, Deutschland) entfernt. Danach wurde die Oberfläche in einer Mischung aus HNO₃ und H₃PO₄ geätzt, um das unmaskierte Aluminium zu entfernen. Im Anschluss wurde die Oberfläche mit Propylenglykolmonomethyletheracetat (PG-MEA) gestrippt, um den gehärteten Resist zu entfernen und die Aluminiumlinien zu öffnen. Anschließend wurden die Aluminiumlinien in einer Mischung aus HNO₃ und H₃PO₄ auf eine Höhe zwischen 40 nm und 80 nm geätzt. Im Anschluss erfolgte die beschriebene Siloxanbeschichtung.

Die strukturierten Oberflächen in Publikation 5 wurden durch die Anwendung einer Schattenmaske hergestellt. Dazu wurden in einen Siliziumwafer kreisrunde Löcher mit einem Durchmesser von 7 mm mit einem Industrielaser (TRUMF Laser- und Systemtechnik GmbH, Ditzingen, Deutschland) geschnitten, deren Positionen den Kontaktwinkelmesspositionen entsprechen. Für die erste Oberfläche wurde zunächst die Siloxanbeschichtung durchgeführt. Im Anschluss wurde die Schattenmaske aufgebracht, bevor die Oberfläche für fünf Minuten mit UV-Licht ($P = 1,5 \text{ kW}$) in einer UV-Härtungsanlage (IST METZ GmbH, Nürtingen, Deutschland) bestrahlt wurde. Für die zweite Oberfläche wurde zuerst die Schattenmaske aufgebracht, bevor die Siloxanbeschichtung durchgeführt wurde.

3.2 Praktische Durchführung der Kontaktwinkelmessungen

Alle statischen und dynamischen sessile drop Messungen wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 (Dataphysics, Filderstadt, Deutschland), welches Kontaktwinkelmessungen unter horizontaler und gekippter Probengeometrie erlaubt, durchgeführt (siehe Abbildung 3-2).

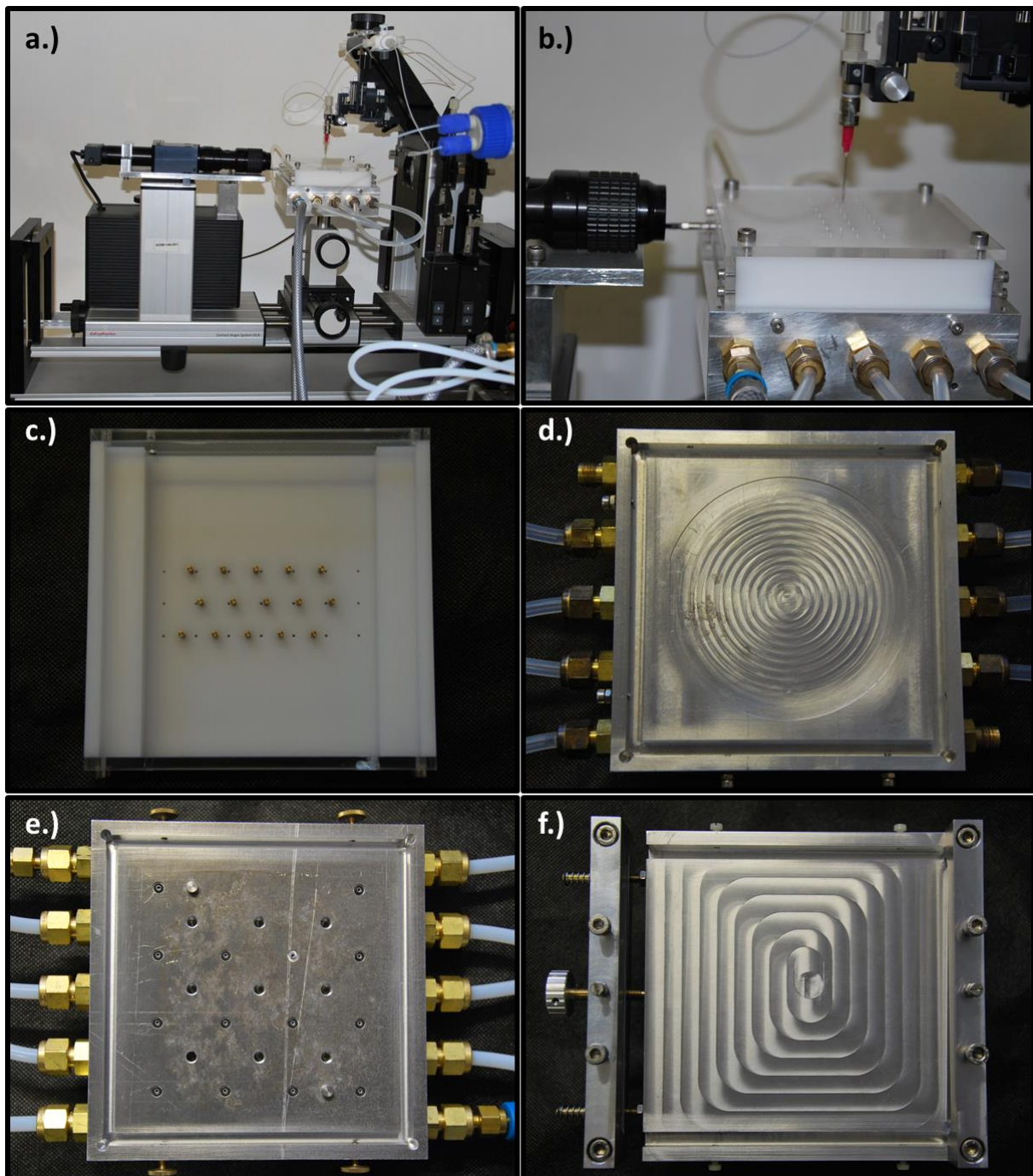


Abbildung 3-2: Darstellung der verwendeten OCA 20 Messapparatur (a.) und Darstellung der Messposition (b). Das Standardsystem wurde um eine geschlossene Messzelle (c.) erweitert. d.) temperierbare Probenaufnahme für Siliziumwafer, e.) temperierbare Probenaufnahme für quadratische Proben zur Flüssigkeitsdosierung von unten, f.) temperierbare Probenaufnahme zur Messungen von Folien und Filzen.

Das Standardmessgerät wurde dabei um einen geschlossenen Dosierkreislauf, eine temperierbare Probenaufnahme (Abbildung 3-2 d.-f.) sowie um eine geschlossene Messzelle mit definierten Messpositionen und internem Positionsstandard (Abbildung 3-2 c.) erweitert. Je nach Art der Messung und Testflüssigkeit betrug das Tropfenvolumen zwischen $0,03 \text{ mL}$ und $0,05 \text{ mL}$ (Tropfendurchmesser $\geq 3 \text{ mm}$) bei

einer konstanten Temperatur ($T = 30^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) nach einer entsprechenden Wartezeit ($> 2\text{ h}$). Diese Ausgangsbedingungen garantieren eine konstante und gesättigte Gasatmosphäre der Testflüssigkeit. Insgesamt wurden auf jeder Probe mindestens zehn Messungen durchgeführt, wobei jede einzelne Messung mit einer Bildrate von 25 Bilder/s aufgezeichnet wurde. Als Messmethoden wurden sowohl die gekippte Messanordnung (= *inclining-plate*) sowie die horizontale Messanordnung mit eingetauchter Dosiernadel (= *needle-in*) verwendet. Bei der *inclining-plate* Methode wurde ein Flüssigkeitstropfen mit einer Dosierate von $0,2\text{ }\mu\text{L/s}$ auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend das Messgerät mit einer Kipprate von $0,59\text{ }^{\circ}/\text{s}$ abgekippt bis der Tropfen vollständig von der Oberfläche abgelaufen war. Bei der *needle-in* Methode wurde ein Flüssigkeitstropfen mit einer Dosierate von $0,2\text{ }\mu\text{L/s}$ auf die Oberfläche aufgebracht, anschließend wurde die Dosiernadel möglichst mittig mit dem Tropfen in Kontakt gebracht, wobei darauf geachtet wurde, dass die Tropfenkontur durch die Nadel nicht gestört wurde (= kreisförmige Tropfenkontur). Anschließend wurde das Tropfenvolumen mit einer Dosierate von $0,2\text{ }\mu\text{L/s}$ solange erhöht, bis ein makroskopisches Fortschreiten der Tripellinie zu beobachten war. Danach wurde die Dosierung gestoppt und solange gewartet, bis die Tripellinie zur Ruhe kam. Im Anschluss wurde das Tropfenvolumen solange erniedrigt bis ein makroskopischer Rückzug der Tripellinie zu beobachten war. Die entsprechenden exportierten avi-Dateien der aufgezeichneten Messungen bilden die Grundlage für die HPDSA Prozedur.

3.3 Durchführung der Rasterkraftmikroskopie (AFM) Messungen

Die in dem Zeitraum dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Charakterisierung der Oberflächentopographie und –rauigkeit wurden mit einem Rasterkraftmikroskop Dimension™ 3100 der Firma Digital Instruments (Tonawanda, New York, USA) durchgeführt (siehe Abbildung 3-3). Die Rasterkraftmikroskopie ist eine äußerst effektive Methode, um Oberflächentopographien bis zu fast atomarer Auflösung mit großer Genauigkeit darstellen und analysieren zu können [115-117]. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass diese im Unterschied zur Elektronenmikroskopie kein Hochvakuum benötigt und auch nicht leitfähige Proben untersucht werden können. Jedoch gilt es bei dieser Methode besonders auf die Reinheit der Oberfläche zu achten, da schon kleinste Verunreinigungen (bsp. Staubkörnchen) die Messung stören und zu falsch-positiven Signalen führen können. Aus diesem Grund wurden alle analysierten Oberflächen kurz vor der Messung mit trockenem Stickstoff unter hohem Druck abgeblasen.

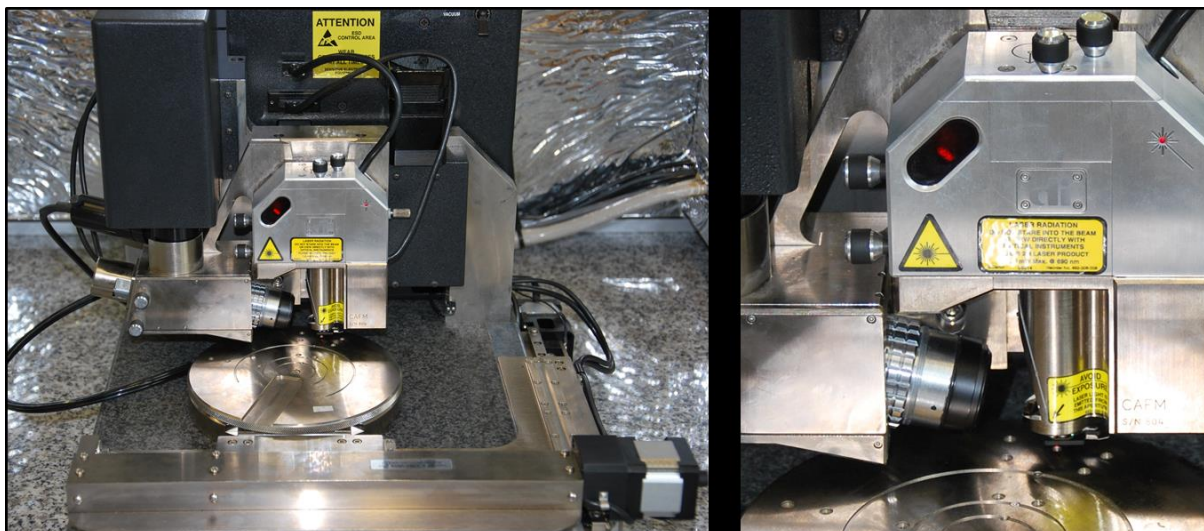


Abbildung 3-3: Links: Darstellung des verwendeten Rasterkraftmikroskops Dimension™ 3100 zur Charakterisierung der Oberflächentopographie und –rauigkeit. Rechts: Darstellung des Messkopfes des Rasterkraftmikroskops Dimension™ 3100.

Als Messmodus wurde in dieser Arbeit ausschließlich der „tapping-mode“ [118] verwendet. Dabei oszilliert der Cantilever (= Blattfeder) nahe seiner Resonanzfrequenz, während Amplitude und Frequenz durch einen Piezokristall konstant gehalten werden. Die Spitze wird dabei so über die Probe bewegt, dass diese nur kurzzeitig Kontakt mit der Oberfläche erfährt. Der Modus ist somit für die untersuchte Oberfläche zerstörungsfrei und schont zusätzlich die Probespitze. Das Messsignal entsteht nun dadurch, dass sich in Abhängigkeit des Abstandes zwischen der Probenoberfläche und Spitze die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ändert, so dass sich die Schwingungsfrequenz und -amplitude des Cantilever ändert. Die Änderung der Schwingungsfrequenz und –amplitude wird dabei durch einen Laserstrahl bestimmt, welcher auf den Cantilever fokussiert und reflektiert wird. Im *tapping mode* wird nun durch einen elektrischen Regelkreis der Abstand zwischen Probe und Spitze reguliert um die Schwingungsamplitude konstant zu halten. Das Bild entsteht somit durch die wirkende Kraft zwischen Oberfläche und Spitze während der Kontaktphase. Die Messungen in dieser Arbeit wurden in der Regel auf fünf definierten Positionen auf der Oberfläche durchgeführt, wobei jeweils eine Fläche $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ abgerastert wurde.

3.4 Durchführung der spektroskopischen Ellipsometrie Messungen

Zur Bestimmung der Schichtdicke d_{layer} der hergestellten Siloxanbeschichtungen wurden in dieser Arbeit spektroskopische Ellipsometriemessungen mit dem spektroskopischen Ellipsometer SE850 (Sentech, Berlin, Deutschland, siehe

Abbildung 3-4) unter einem Einfallswinkel von 70° in einem Spektralbereich zwischen 270 nm und 700 nm durchgeführt. Das Prinzip der Ellipsometrie besteht darin, dass linear polarisiertes Licht beim Durchdringen und/oder Reflexion an einer Oberfläche elliptisch polarisiert wird [119]. Um eine ausreichende Reflektivität der Oberfläche zu gewährleisten, wurde auf den verwendeten Siliziumwafer zuerst eine Siliziumdioxid Schicht zwischen 150 nm und 200 nm durch trockene thermische Oxidation erzeugt.



Abbildung 3-4: Darstellung des spektroskopischen Ellipsometer SE850 zur Bestimmung der Schichtdicke der Siloxanbeschichtungen.

Die entstehende Polarisationsellipse kann bei der Ellipsometrie durch die beiden ellipsometrischen Winkel Δ und Ψ durch die Gleichung 3-1 und 3-2 beschrieben werden [120],

$$\Delta = \arg[\rho(\lambda, \varphi, d, n_0, n_1, \dots, n_i)] \quad (3-1),$$

$$\Psi = \arg[\rho(\lambda, \varphi, d, n_0, n_1, \dots, n_i)] \quad (3-2).$$

Wie aus den Gleichungen 3-1 und 3-2 ersichtlich ist, müssen die Brechungsindizes der einzelnen Schichten n_i als Funktion der Wellenlänge λ bekannt sein. Da diese generell nicht bekannt sind, wurde zur Auswertung das *Cauchy* Modell [121] verwendet. Dabei müssen zunächst entsprechende Schichtmodelle definiert werden (siehe Abbildung 3-5). Zur Bestimmung der unbekannten Brechungsindizes kann nun die *Cauchy* Gleichung verwendet werden,

$$n(\lambda) = n_0 + C_0 \cdot \frac{n_1}{\lambda^2} + C_1 \cdot \frac{n_2}{\lambda^4} + \dots \quad (3-3),$$

$$k(\lambda) = k_0 + C_0 \cdot \frac{k_1}{\lambda^2} + C_1 \cdot \frac{k_2}{\lambda^4} + \dots \quad (3-4),$$

wobei C_n die Streuparameter und k_i die Extinktionskoeffizienten, welche für ein optisch ideal transparentes Material null sind, darstellen.

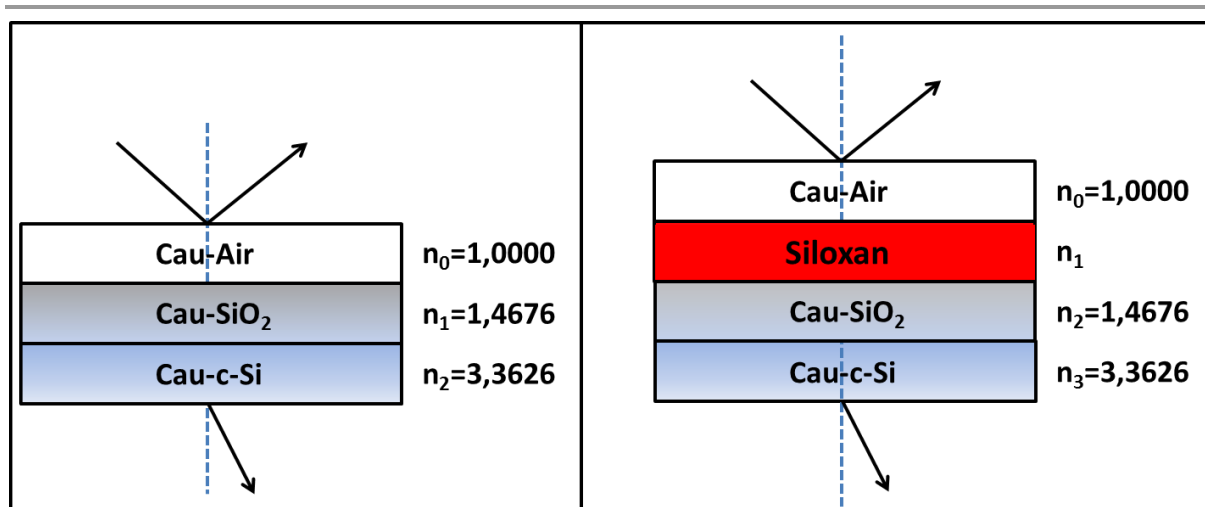


Abbildung 3-5: Links: Darstellung eines 3-Schichtmodells zur Bestimmung der Schichtdicke des Siliziumdioxids. Rechts: Darstellung eines 4-Schichtmodells zur Bestimmung der Siloxanschichtdicke.

Somit können der Real- und Imaginärteil des Brechungsindex $n_i + i k_i$ durch das Anpassen des Schichtmodells an die experimentellen Daten mit der Software SpectraRay (Sentec, Berlin, Deutschland) bestimmt werden. Anschließend kann die Schichtdicke aus der ellipsometrischen Gleichung [120],

$$d_{layer} = \left(\frac{1}{4} \cdot \frac{\lambda}{\pi \cdot \cos(\varphi) \cdot n_1} \right) \cdot i \cdot \ln X + \frac{1}{2} \frac{m \cdot \lambda}{\cos(\varphi) \cdot n_1} \quad (3-5),$$

bestimmt werden. Im Falle von Siliziumdioxid sind die Brechungsindizes aus der Literatur bekannt (siehe Abbildung 3-5 links), so dass direkt die Schichtdicke des Siliziumdioxids bestimmt werden kann.

3.5 Durchführung der FTIR Messungen

Neben der topographischen Charakterisierung wurden die in dieser Arbeit erzeugten Beschichtungen mittels FTIR Spektroskopie bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Dazu wurden zum einen Fourier-Transform-Infrarot-Reflexions-Absorptions Messungen (FTIRRAS), Fourier-Transform-Infrarot-gedämpfte Totalreflexions Messungen (ATR $\equiv$ attenuated total reflection) sowie Transmissionsmessungen durchgeführt. Die FTIRRAS Messungen wurden mit Hilfe des Reflexionsspektrometers IFS 66v/s (Bruker Billerica, USA) durchgeführt. Dazu wurden die Proben auf eine Größe von 25 mm x 25 mm geschnitten und in den unter

trockenem Stickstoffgas stehenden Probenhalter eingebaut. Die Messungen wurden jeweils mit *p*-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 80° durchgeführt. Eine Besonderheit der FTIRRAS besteht darin, dass die Intensität des reflektierten IR-Strahls vom Einfallswinkel, der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und der Polarisation der Oberfläche abhängig ist [122-126]. Aufgrund der Polarisierbarkeit einer metallischen Oberfläche (die Schichten wurden auf Cu beschichteten Wafern hergestellt) kann diese ein Bilddipolmoment erzeugen, welches die Schwingungen in horizontaler Ebene auslöscht und in vertikaler Ebene verstärkt. Weiterhin ist die Orientierung des Schwingungsdipolmomentes einer funktionellen Gruppe relativ zu der Oberfläche dafür verantwortlich, ob die Schwingung bei gegebenem Einfallswinkel angeregt werden kann oder nicht. Dies bedeutet, dass sich die Schwingungsbanden in der FTIRRAS deutlich von den Banden in Transmissionsgeometrie unterscheiden können. Ein Vorteil der Methode besteht jedoch darin, dass oberflächensensitive Spektren erhalten werden, aus denen zusätzlich Informationen über die Orientierung der funktionellen Gruppe relativ zur Oberfläche gewonnen werden können. Die FTIR-ATR und Transmissionsmessungen wurden durchgeführt, um für jedes verwendete Silan und jede erzeugte Siloxanbeschichtung ein entsprechendes Referenzspektrum zu erhalten. Die entsprechenden Messungen wurden mit dem FTIR Frontier (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) durchgeführt, wobei für die ATR Messungen ein Zinkselenid-Kristall und für Transmissionsmessungen eine Gaszelle mit Natriumchlorid Fenstern verwendet wurde. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte anhand der Referenzwerte in G. Socrates „*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*“ [127].

4. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit umfasst insgesamt fünf Publikationen, welche sich mit der Entwicklung und Testung einer neuartigen Auswertesoftware und drei neuartigen Auswertestrategien für Benetzungsexperimente mit der Methode des liegenden Tropfens befasst. Darüber hinaus wurden in diesem Themenbereich noch acht weitere Publikationen mit mir als Autor publiziert.

Im Folgenden wird jede Publikation kurz zusammengefasst und eine wesentliche Kernaussage herausgearbeitet. Anschließend werden diese kurz in den Gesamtzusammenhang der Grenzflächenforschung eingeordnet. Besonders durch die Entdeckung und Erforschung neuer Phänomene wie bsp. Superhydrophobizität [26,27], superspreaders [128-130], disjoining pressure [131-133], drop-impact Experimente [134-136], Elektrowetting [137-139], etc. aber auch immer noch alter ungelöster Probleme wie beispielsweise die Bestimmung der Oberflächenspannung/-energie der festen Phase aus Kontaktwinkelmessungen [140-142], hat sich diese wissenschaftliche Disziplin immer mehr in den Fokus moderner Forschung und industrieller Anwendung gerückt. Denn Grenzflächen sind omnipräsent und spielen bei jedem Prozess eine wichtige Rolle und Kontaktwinkel, respektive Benetzungseigenschaften müssen immer berücksichtigt werden, um entsprechende Rückschlüsse aus dem Experiment zu erhalten. Die HPDSA Prozedur bietet in diesem Zusammenhang eine deutlich gesteigerte Präzision/Reproduzierbarkeit bei der Auswertung von Benetzungsexperimenten, was sowohl für die Grundlagenforschung aber auch für die industrielle Anwendung interessant ist. Das Potenzial des Verfahrens ist bis dato dabei noch nicht zur Gänze ausgereizt. So kann die lokale Präzision und der Erkenntnisgewinn durch die Methode noch deutlich durch die verwendete Hardware (bsp. Kamera mit höherer Auflösung und höherer Bildrate) gesteigert werden. Besonders die Verbindung mit der Laplace- und der verallgemeinerten Laplace Gleichung stellt eine interessante Forschungsrichtung dar. Mit der HPDSA kann der Krümmungsradius in jedem Punkt der Tropfenkontur angepasst und bestimmt werden, so dass hierdurch der Einfluss der Zweiphasengrenze auf die Dreiphasengrenze näher untersucht werden kann. Weiterhin bietet sich hier auch die Möglichkeit eine bisher äußerst schwer zugängliche Eigenschaft der Phasengrenze, nämlich den Adsorptionsexzess

bestimmbar zu machen, was den Schlüssel zur Bestimmung der Grenzflächen-
spannung der Oberfläche und der Oberflächenenergie darstellt.

4.1 High-precision drop shape analysis auf flachen und gekippten Oberflächen: Einführung und Vergleich dieser speziellen Methode mit kommerziellen Kontaktwinkelanalyse Verfahren

In der ersten Publikation sind die Grundprinzipien der *high-precision drop shape analysis* Software im Detail beschrieben. Die Technik beinhaltet voneinander unabhängige Bestandteile, welche die Pixel-Analyse durchführen, und somit in der Lage ist nahezu jedes Tropfenkonturbild in kartesische Koordinaten im μm Maßstab zu transformieren. Aus den entsprechenden Koordinaten können dann unabhängig von der Tropfensymmetrie die Krümmungsradien und daraus die Kontaktwinkel bestimmt werden. Im Unterschied zu kommerziellen Methoden wird der Kontaktwinkel aus einer geometrischen Relation (Sinus-Satz) anstatt eines Tangentenverfahren erhalten. Dabei wird der Kontaktwinkel durch Anpassung des Krümmungsradius am Tripelpunkt mit einer frei wählbaren minimalen Bogenlänge erhalten. Je kürzer die Bogenlänge dabei gewählt wird, desto sensitiver ist die Anpassung bezüglich des Kontaktwinkels. Die reproduzierbare Bestimmung des Kontaktwinkels stellt die entscheidende Grundlage für alle folgenden Analyseverfahren dar. Dieser Punkt wird meistens von dem Anwender unterschätzt, da die Methode der Kontaktwinkelmessung scheinbar einfach durchzuführen ist. Der Kontaktwinkel selbst hingegen stellt eine äußerst sensitive Eigenschaft der Oberfläche dar. Schon wenige nm an Rauigkeit und/oder kleinste chemische Heterogenitäten ändern den Kontaktwinkel spürbar. Besonders kommerzielle Auswerteverfahren, welche auf dem Anpassen von Kreis-, Ellipsen- oder Tangentenfunktionen an die experimentelle Tropfenkontur beruhen, sind nicht in der Lage die Kontaktwinkel mit der nötigen Präzision, besonders bei nicht-achsensymmetrischen Systemen, zu bestimmen. Dieser Umstand hat dazu geführt, dass selbst in den hochzitierten Publikationen in diesem Gebiet eine Fülle von Missinterpretationen von Kontaktwinkel Daten zu finden ist. Weiterhin sind die kommerziellen Auswerteverfahren nicht durch den Anwender beeinflussbar. Selbst wenn der Fehler in der Auswertung erkannt wird muss der Anwender dies hinnehmen.

Wie in der Publikation gezeigt resultiert die HPDSA in einer deutlich gesteigerten Präzision und Sensitivität in Bezug auf Kontaktwinkeländerung, wie die zum Vergleich herangezogene kommerzielle SCA20 Software. So konnten unter anderem die Fortschreite- und Rückzugswinkel repräsentativ und reproduzierbar durch die Bestimmung der Geschwindigkeit der Tripellinie, anstatt wie in einigen Publikationen

in der Literatur durch die Analyse eines einzigen Bildes, definiert werden. Weiterhin wurde anhand der in dieser Arbeit untersuchten ideal glatten Oberflächen (Silizium-Wafer) eine Fit-Methode für Kontaktwinkelmessungen auf Grundlage einer Gompertzfunktion eingeführt, welche zu einer deutlich gesteigerten Vergleichbarkeit der Messwerte führt, im Vergleich zu der sonst üblichen Bestimmung von lediglich zwei spezifischen Kontaktwinkel aus dem gesamten Datenmaterial. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine solch detaillierte Analyse des Benetzungsverhaltens durch Kontaktwinkelmessungen noch nicht durchgeführt. Die erfolgreiche Testung der HPDSA Software bildete den Startpunkt für die folgenden durchgeführten Untersuchungen des Benetzungsverhaltens deutlich komplizierterer Systemen mit gewissen Oberflächenrauigkeiten und chemischen Heterogenitäten, verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Testflüssigkeit, usw.

4.2 Statistischer Ansatz für Kontaktwinkelbestimmungen auf gekippten Oberflächen: „slow-moving“ Analyse von nicht-achsensymmetrischen Tropfen auf flachen und silanisierten Siliziumwafern

Die zweite Publikation beinhaltet die Einführung eigens entwickelter statistischer Ansätze für Kontaktwinkelmessungen. Diese werden am Beispiel von Messungen mit der inclining-plate Methode auf glatten Perfluorosiloxan beschichteten Siliziumwafern (Oberflächenrauigkeit $\leq 0,30 \text{ nm}$), welche in nicht-achsensymmetrischen Tropfen resultieren, detailliert erläutert. Die Vorgehensweise ist aber auch ohne weiteres auf Messungen mit horizontaler Messanordnung übertragbar. Wie in dieser und allen weiteren Publikationen gezeigt, ist es äußerst wichtig die experimentellen Parameter (Tropfenvolumen, Probenposition, Temperatur, gesättigte Gasphase, Kipprate) und die Vorgehensweise detailliert wiederzugeben, um eine Vergleichbarkeit der Messwerte sicherzustellen.

Für die Auswertung der Benetzungsexperimente wurde die HPDSA verwendet. Durch die Koordinatentransformation, welche die Bestimmung der Tripelpunkte X_{B10} ermöglicht, kann somit auch das dynamische Benetzungsverhalten detailliert beschrieben werden. Durch die kinetische Analyse durch die Bestimmung der Geschwindigkeit der Tripellinie $vel(\varphi)$ konnten charakteristische Bereiche der Tropfenbewegung, welche als „Induktionsphase (engl. *initial pinning/induction*)“, „langsam bewegende (engl. *slow-moving*)“ und „Hochgeschwindigkeitsphase (engl. *high velocity*)“ bezeichnet wurden, identifiziert und analysiert werden. Besonders die hohe lokale Auflösung der HPDSA im Sub-Pixel Bereich konnte anhand der bestimmten zurückgelegten Wegstrecken der Tripellinie während der slow-moving Phase ($\leq 500 \mu\text{m}$) verdeutlicht werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Bewegung der Tripellinie und damit auch die verwendeten Definitionen spezifischer Kontaktwinkel, wie bsp. Fortschreite- und Rückzugswinkel, bei weitem nicht so eindeutig und damit reproduzierbar sind wie behauptet. Generell werden diese Winkel durch die makroskopische Beobachtung der Messung mit dem bloßen Auge bestimmt, indem ein Sprung der Tripellinie beobachtet wird. Dieser beobachtete makroskopische Sprung hängt jedoch sehr stark von dem Betrachter selbst, sowie der verwendeten Auflösung, Bildrate, etc. ab. Bei der Analyse mit HPDSA hat sich dahingehend gezeigt, dass mehrere Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Tripellinienbewegung als

Fortschreite-, bzw. Rückzugswinkel definiert werden können. Sprich, es existieren auf realen Oberflächen generell mehrere mikroskopische Sprünge/Geschwindigkeitsänderungen der Tripellinie, welche von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche abhängen.

Aus diesem Umstand erwuchs die Motivation eine statistische Auswerteprozedur zu entwickeln, welche zum einen automatisierbar ist und zum anderen frei von jeglicher Subjektivität des Anwenders. Grundlage dieser Prozedur bildet die Bestimmung der Geschwindigkeitsänderung der Tripellinie mit der HPDSA, auf welcher ein Zählalgorithmus für vorher definierte Kontaktwinklevents basiert. Die Kontaktwinkel events werden dabei, wie in Abschnitt 2.6.10 näher beschrieben, in Abhängigkeit der Geschwindigkeitsänderung der Tripellinie *vor der Beschleunigung der Tripellinie* (engl. *before acceleration*), *während der Beschleunigung der Tripellinie* (engl. *during acceleration*), *nach der Beschleunigung der Tripellinie* (engl. *after acceleration*) und *bei konstanter Geschwindigkeit der Tripellinie* (engl. *constant rate*), um alle gängigen Definition der Fortschreite- und Rückzugswinkel zu berücksichtigen, bestimmt. Wie in der Publikation gezeigt resultiert diese Vorgehensweise in einer Fülle von ausgelesenen Fortschreite- und Rückzugswinkel (*before acceleration* ≈ 1400 ; *during acceleration* ≈ 3800 ; *after acceleration* ≈ 750) bei zehn auf der Oberfläche durchgeführten Kontaktwinkelmessungen. Im Vergleich dazu würden mit dem in der Literatur gängigen Verfahren jeweils nur zehn Fortschreite- und zehn Rückzugswinkel bestimmt werden. Aus den ausgelesenen Kontaktwinklevent Daten können jetzt entsprechend statistische Erwartungswerte mit Standardabweichungen ($\equiv$ *global values*) bestimmt werden, welche durch ihre statistische Natur eine deutlich erhöhte Reproduzierbarkeit gewährleisten. Weiterhin wurden auf Grundlage dieses Ansatzes Dichteverteilungen aus den vierdimensionalen Daten (Kippwinkel φ , Kontaktwinkel θ , Geschwindigkeit der Tripellinie vel , zurückgelegte Strecke der Tripelpunkte dis) erstellt, welche sich als Histogramme darstellen lassen. Da die Parameter nicht gänzlich unabhängig voneinander sind, wurden dazu jeweils ein Parameter als unabhängig definiert und die Histogramme in Abhängigkeit eines weiteren abhängigen Parameters erstellt. So lassen sich für die vier gewählten Parameter insgesamt sechsundneunzig Histogramme erstellen, aus denen spezifische Charakteristika des Benetzungsverhaltens der Oberfläche extrahiert werden konnten. Die hohe lokale Auflösung dieser Methode bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen, welche die Korrelation des lokalen Benetzungsverhalten mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche ermöglichen sollten. Darüber hinaus stellt sich hier unmittelbar die Frage wie reproduzierbar die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese ist und welche Rückschlüsse daraus

bezüglich der Oberfläche getroffen werden können. Dieser Punkt ist in den letzten Jahren durch die Erforschung der sogenannten „*wetting transitions*“, also Übergänge zwischen homogener und heterogener Benetzung, und ihre Auswirkung, bzw. Charakterisierung durch die Kontaktwinkelhysterese in der wissenschaftlichen Forschergemeinschaft viel diskutiert worden. Hier bietet die HPDSA in Verbindung mit der statistischen Analyse einen vielversprechenden Ansatz zur detaillierten Erforschung und Beschreibung dieser Phänomene.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit die bereits in Publikation 1 eingeführte Fitprozedur mittels Gompertzfunktion angewendet, um die Daten zu beschreiben und eine gemittelte Benetzungsanalyse durchzuführen. Um spezifischere Informationen über die Oberfläche zu erhalten, wurden zusätzlich die sogenannten „*verbleibenden Kontaktwinkel*“ (engl. *residual contact angle* $\equiv$ Differenz zwischen der Fitkurve und den experimentell gemessenen Kontaktwinkeln) bestimmt und analysiert. Hierbei konnte unter anderem gezeigt werden, dass die gemessenen Fortschreite- und Rückzugswinkel nicht unabhängig voneinander sind, da sie die Randbedingungen für die gemeinsame Tropfenkontur darstellen, welche bestrebt ist die Kugelgestalt zu erhalten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Kontaktwinkel, welche unter gekippter Messanordnung bestimmt werden, deutlich von den Kontaktwinkeln bei horizontaler Messanordnung unterscheiden, so dass die verwendete Messmethode ebenfalls relevant ist. Dies wurde in theoretischen Arbeiten von Krasovitski und Marmur [43] beschrieben und konnte hier experimentell bestätigt werden.

4.3 Einfluss der Kettenlänge und des Fluorierungsgrades auf die Oberflächeneigenschaften ionischer Flüssigkeiten des Typs 1-Methyl-imidazol bis(tirfluoromethansulfonyl)Imide [(MIM)(NTf₂)]

Publikation drei beinhaltet die Synthese und Charakterisierung von ionischen Flüssigkeiten, welche auf dem Strukturprinzip des Methyl-Imidazolium-Kations (MIM) und des bis(tirfluoromethansulfonyl)Imide-Anions (NTf₂) beruhen. Dabei wurden sowohl die Länge der Seitenkette des Kations (C₄ = Butyl-; C₆ = Hexyl-; C₈ = Octyl-; C₁₀ = Decyl-) sowie deren Fluorierungsgrad (unfluorierte Seitenketten = alkylierte ionische Flüssigkeit (AIL) und vollständig fluorierte Seitenkette = fluorierte ionische Flüssigkeit (FIL)) variiert. Neben der physikalischen Charakterisierung wurden zusätzlich die rheologischen Eigenschaften (Fließverhalten und Viskosität) und die Polaritäten der Flüssigkeiten, sowie die Benetzungseigenschaften auf drei verschiedenen Oberflächen bestimmt. Das Forschungsgebiet der ionischen Flüssigkeiten hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in vielen Bereichen eine große Aufmerksamkeit erfahren. So werden diese beispielsweise aufgrund ihres großen elektrochemischen Fensters als Elektrolyt in Batterien diskutiert [143], finden als Löse- und Extraktionsmittel Anwendung [144-145], werden zur Phasen-Transfer-Katalyse [146] oder auch als künstlicher Blutersatz verwendet [147]. Aufgrund ihrer Rezyklisierbarkeit, geringen Flüchtigkeit, geringen Entflammbarkeit und thermischen Belastbarkeit eignen sie sich für eine Vielzahl verschiedenster Anwendung, wobei Oberflächen und Grenzflächen eine wichtige Rolle spielen [148]. Aufgrund ihres sehr geringen Dampfdrucks und der damit verbundenen geringen Flüchtigkeit stellen ionische Flüssigkeiten ideale Testflüssigkeiten für Benetzungsmessungen dar, da somit Evaporationseffekte praktisch ausgeschlossen sind. Aufgrund ihrer äußerst geringen Löslichkeit in Wasser ist zusätzlich eine hohe Reinheit der Testflüssigkeit während der Messung gewährleistet. Weiterhin kann die Struktur aufgrund der einfachen Synthese sehr leicht variiert werden, wodurch sich die Grenzflächenspannung der Testflüssigkeit einstellen lässt. Eine besondere Herausforderung bei der Auswertung der Benetzungsexperimente bestand darin, dass besonders die fluorierten ionischen Flüssigkeiten ein starkes Pinning auf den verwendeten Oberflächen zeigten. Die dadurch erhaltenen stark unsymmetrischen Tropfenkonturen und Rückzugswinkel bis annähernd 0°, wobei sich zusätzlich die Krümmung der Tropfenkontur von konvex nach konkav änderte (siehe Abbildung 4-1), sind mit kommerziellen Methoden nicht auswertbar.

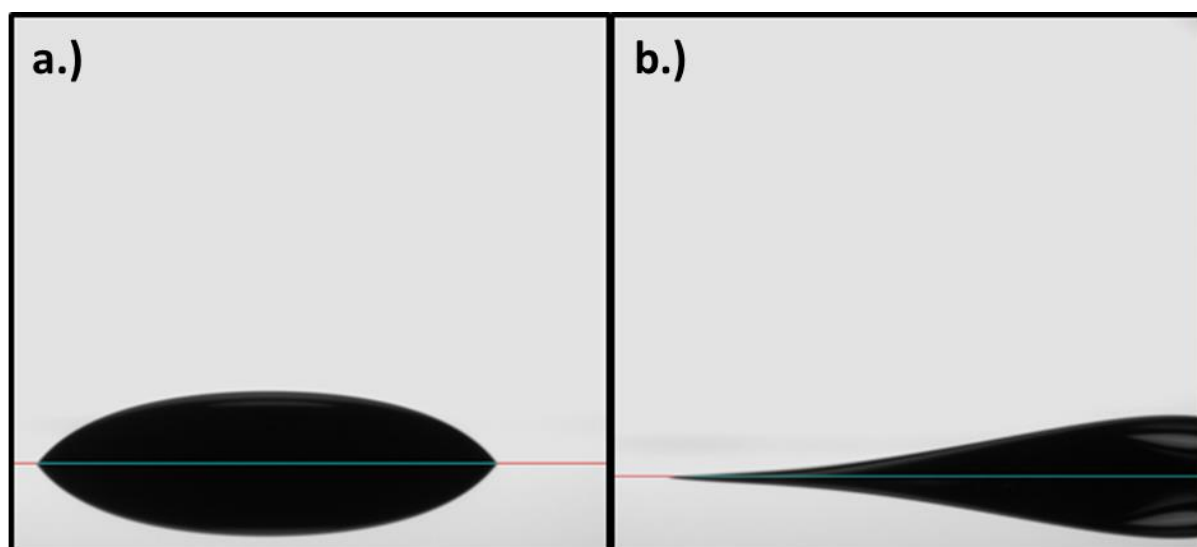


Abbildung 4-1: Darstellung eines ionischen Flüssigkeitstropfen auf einer Silizium Oberfläche bei a.) einem Kippwinkel von 0° und b.) einem Kippwinkel von 15°.

Mit HPDSA hingegen können selbst diese extremen Tropfenkonturen reproduzierbar ausgewertet werden. In diesem Zusammenhang hat sich besonders der neu entwickelte und implementierte „Fast Circle Fit“ für Kontaktwinkelbereiche unter 20° bewährt. Aus den berechneten Kontaktwinkeldaten wurde weiterhin in dieser Publikation eine reproduzierbare Vorgehensweise für die Bestimmung der statischen Fortschreite- und Rückzugswinkel vorgestellt. Aufgrund der Koordinatentransformation in kartesische Koordinaten kann dabei die Änderung der Tripelpunkte ΔX_{B10} berechnet werden, wodurch die entsprechenden Winkel und die sich daraus ergebende Kontaktwinkelhysterese mit hoher Präzision und Reproduzierbarkeit bestimmt werden können. Es sei hier noch einmal angemerkt, dass das sonst übliche Verfahren zur Bestimmung dieser Parameter darin besteht, die Messung optisch zu beobachten und einen entsprechenden Sprung der Tripellinie mit dem menschlichen Auge zu identifizieren. Bei der Bestimmung der statischen Benetzungsparameter hat sich dabei gezeigt, dass besonders bei den fluorierten ionischen Flüssigkeiten deutliche Unterschiede erhalten wurden, wenn die Seitenkette um zwei Kohlenstoffatome verlängert wurde. Zum einen ist dies auf einen deutlichen Anstieg der Viskosität zurückzuführen. Zum anderen wurde auch eine deutliche Änderung der Polarität festgestellt. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungen mit der Oberfläche ebenfalls einen großen Einfluss auf die Messung haben. Dies hat sich bereits bei der Aufbringung der Flüssigkeitstropfen auf die Oberfläche gezeigt, siehe Abbildung 4-2.

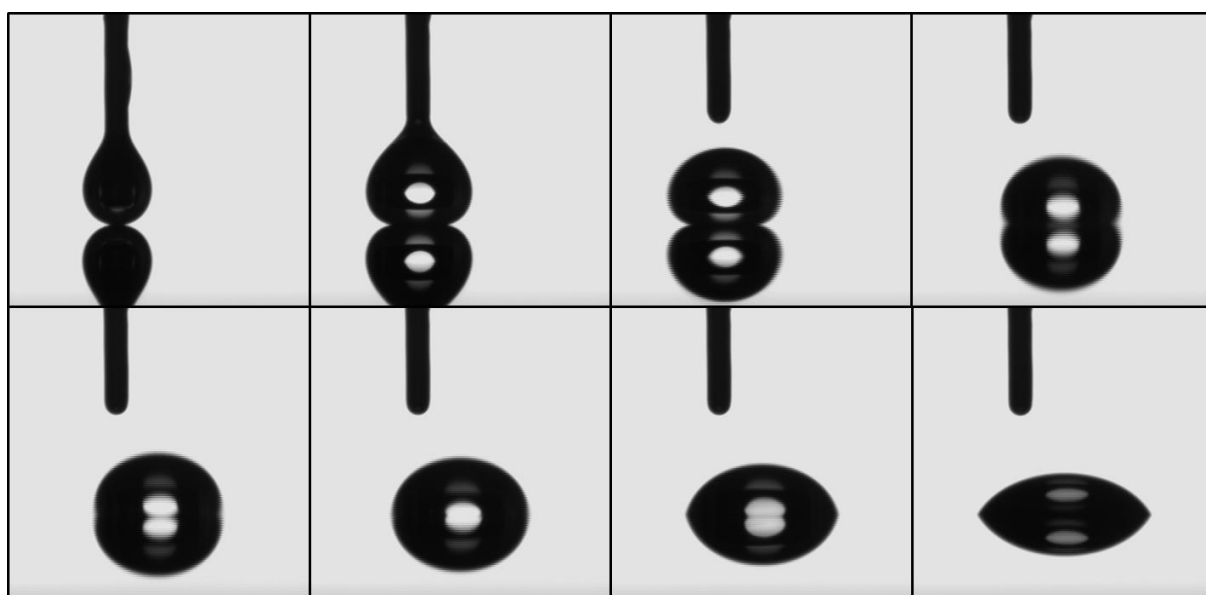


Abbildung 4-2: Darstellung der Aufbringung eines fluorierten ionischen Flüssigkeitstropfens auf einer hydrophob modifizierten Siliziumoberfläche [110].

Dabei hat sich gezeigt, dass der Flüssigkeitstropfen zuerst die Oberfläche nicht benetzt, sondern eine Kugelgestalt einnimmt. Erst nach einigen Sekunden kollabiert der Tropfen und benetzt die Oberfläche. Dieses Verhalten wird bei den unfluorierten ionischen Flüssigkeiten nicht beobachtet und ist wohl auf die starke ionische Natur und Polarität der fluorierten ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen. Der Einfluss der zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche vorliegenden Wechselwirkungen ist in dem Zusammenhang besonders interessant, da Benetzungsmessungen mit ionischen Flüssigkeiten hier neue Wege eröffnen eine bisher ungelöste Fragestellung deutlich voran zu bringen. Es handelt sich dabei um die Bestimmung der Oberflächenenergie/-spannung des Festkörpers aus Benetzungsmessungen, welche auf den Ansatz der „Additivität zwischenmolekularer Wechselwirkungen“ (engl. *additivity of intermolecular forces*) von Frederick M. Fowkes zurückgeht [6]. Dieser Ansatz wurde von einigen Wissenschaftlern in Abhängigkeit der betrachteten Oberfläche um verschiedene Beiträge erweitert. Es bleibt jedoch bis zum heutigen Tage unklar, welche Wechselwirkungen in welchen speziellen Fällen dominant sind und wie der genaue Beitrag jeder Komponente am Ende eingeht. Hier bieten Benetzungsmessungen mit ionischen Flüssigkeiten neue Möglichkeiten diesen Themenbereich voranzubringen, da die Strukturvielfalt und ionische Natur durch einfache organische Chemie leicht zu steuern ist. Neben der statischen Kontaktwinkelanalyse wurde in der Arbeit ebenfalls das dynamische Benetzungsverhalten charakterisiert. Dieses ist besonders dann von Interesse, wenn dynamische Benetzungsprozesse eine Rolle spielen, wie beispielsweise bei Mikrofluidsystemen [149] oder bei Schmieranwendung zur Verhinderung von Reibung [150]. Hierzu ist die statische Kontaktwinkelanalyse ungeeignet, da sie lediglich zwei Werte pro Messung

bestimmt und den dynamischen Bereich gänzlich außer Acht lässt. Aus diesem Grund wurde der bereits in den Publikationen 1 und 2 eingeführte Fit-Ansatz mittels Gompertzfunktion zur Auswertung verwendet, da dieser zusätzlich den slow-moving Bereich und somit das dynamische Verhalten berücksichtigt. Im Unterschied zu dem Verfahren in Publikation 1 und 2 wurde in dieser Arbeit zusätzlich aus den individuellen Gompertzfunktionen für jede Messposition eine gemittelte (= average) Gompertzfunktion bestimmt, welche die gesamte Messung (≈ 10000 Kontaktwinkel pro Messserie; insgesamt ≈ 210000 berücksichtigte Kontaktwinkel) durch lediglich vier Fitparameter darstellt. Diese gemittelten Gompertzfunktionen (= overall curve shape analysis) beschreiben das vollständige dynamische Verhalten von Flüssigkeitstropfen auf der entsprechenden Oberfläche. In diesem Zusammenhang sind besonders die k - und A -Werte interessant, da diese den Verlauf der Gompertzfunktion bestimmen und mit Pinning-Effekten korreliert werden können. Durch die Bestimmung von Standardabweichungen aus den gemittelten Gompertz-Daten können zusätzlich für jede Kombination aus Testflüssigkeit und Oberfläche charakteristische Kontaktwinkel und Kontaktwinkelbereiche mit geringster Standardabweichung identifiziert werden, welche die „mittlere Benetzbarkeit“ einer Oberfläche durch die Testflüssigkeit beschreiben und aufgrund ihrer statistischen Natur robuste und valide Eigenschaften der Oberfläche darstellen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sowohl das statische wie auch das dynamische Benetzungsverhalten von ionischen Flüssigkeiten stark von der molekularen Struktur und damit von den zwischen der Flüssigkeit und Oberfläche wirkenden zwischenmolekularen Kräften abhängt. Besonders die Einführung von fluorierten Seitenketten und die Variation der Kettenlänge führen zu einem deutlich stärkeren Pinning auf der Oberfläche. Beide Effekte können dazu genutzt werden das Benetzungsverhalten von ionischen Flüssigkeiten für mögliche Anwendungen maßzuschneidern. So ist beispielsweise ein deutlich stärkeres Pinning-Verhalten besonders bei Schmierstoffanwendungen von Interesse, da hier sowohl eine gute Benetzbarkeit sowie eine gute Anhaftung auf der Oberfläche notwendig sind. Ist hingegen ein guter Tropfenablauf von Interesse, wie beispielsweise bei Reinigungsprozessen, eignen sich hierfür eher die unfluorierten ionischen Flüssigkeiten, welche eine deutlich schwächere Anhaftung auf der Oberfläche zeigen. Hier besteht also ein großes Potenzial durch kleine Variationen der chemischen Zusammensetzung die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten mit geringem Aufwand für verschiedenste Applikationen definiert einstellen zu können.

4.4 High-precision drop shape analysis (HPDSA) quasi-statischer Kontaktwinkel während inclining-plate Messungen auf silanisierten Siliziumwafern mit verschiedenen Oberflächentopographien: Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Dynamik der Kontaktlinie

Die Publikation 4 beinhaltet die Untersuchung des Benetzungsverhaltens auf zwei mit Perfluorosiloxan hydrophob modifizierten Testoberflächen, welche sich durch ihre physikalische Oberflächentopographie unterscheiden. Für die erste Oberfläche wurde dazu ein Siliziumwafer hydrophob modifiziert, so dass eine nahezu ideal glatte Oberfläche mit einer durchschnittlichen Rauigkeit von ca. $0,5 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$ erhalten wurde. Für die zweite Oberfläche wurde mittels Photolithographie eine definierte Linienstruktur mit einer Breite von $100 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 40 nm bis 80 nm aufgebracht, bevor diese Oberfläche ebenfalls mit Perfluorosiloxan hydrophobisiert wurde. Hier betrug die Rauigkeit auf den glatten Stellen zwischen $0,7 \text{ nm}$ bis $1,5 \text{ nm}$, während auf den Linien eine Rauigkeit von im Mittel $20 \text{ nm} \pm 1,3 \text{ nm}$ gemessen wurde. Diese Linien stellen also definierte Rauigkeitsstufen dar, so dass anhand dieser Oberflächen der Einfluss der Rauigkeit auf das Benetzungsverhalten detailliert untersucht werden konnte. Diese Frage ist von entscheidender Bedeutung, da Kontaktwinkelmessungen immer sowohl von der Oberflächenrauigkeit und Heterogenität abhängig sind. Beide Einflussfaktoren lassen sich im Experiment nie mit letzter Sicherheit voneinander trennen und werden leider in den seltensten Fällen genau charakterisiert. Aus diesem Grund wurden die erzeugten Beschichtungen zusätzlich auf ihre chemische Struktur mittels Fourier-Transform-Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (FTIRRAS) untersucht, um den Einfluss möglicher Oberflächenheterogenitäten zu berücksichtigen.

Zur Auswertung der Benetzungsmessungen wurde der in Publikation 2 vorgestellte statistische Ansatz der Zählung der Kontaktwinklevents aus den mit der HPDSA berechneten Benetzungsdaten verwendet. Dazu wurden zuerst die Kontaktwinklevents in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Tripellinie automatisch ausgelesen und die entsprechenden statistischen Erwartungswerte mit Standardabweichungen ($\equiv$ *global values*) bestimmt. Aus den Erwartungswerten wurden dann im Anschluss die entsprechenden Dichteverteilungen erstellt, welche zur Analyse herangezogen

wurden. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass signifikante Unterschiede im Benetzungsverhalten auf mikroskopischer Ebene aus den Dichteverteilungen extrahiert werden können. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass durch die bloße Beobachtung der entsprechenden Messungen/Videoaufzeichnungen kaum ein signifikanter Unterschied festgestellt werden kann. Da der Kontaktwinkel jedoch auf mikroskopischer Ebene sehr sensitiv auf verschiedene Oberflächeneigenschaften reagiert, bietet die HPDSA in Verbindung mit der statistischen Analyse die Möglichkeit, diese Einflussfaktoren mit hoher lokaler Präzision zu untersuchen. Wie in der Publikation gezeigt, ergeben sich charakteristische Dichteverteilungen, welche mit dem Bewegungsverhalten der Tripellinie auf der entsprechenden Oberfläche korreliert werden können. In dieser Studie wurde besonders die Abhängigkeit zwischen dem Kippwinkel φ als unabhängiger Parameter und dem Kontaktwinkel θ , Tripelliniengeschwindigkeit vel und der zurückgelegten Wegstrecke der Tripellinie dis als entsprechende abhängige Parameter untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass für die definiert raue Oberfläche ausnahmslos monomodale symmetrische Dichteverteilungen erhalten wurden mit einem deutlichen Überwiegen der Kontaktwinkel Events bei konstanter Geschwindigkeit. Dies liegt daran, dass durch die Rauigkeitsstufen die Tripellinienbewegung gestoppt wird, wodurch ein höherer Krümmungsdruck akkumuliert werden muss, um die Barriere zu Überwinden. Somit finden die meisten Beschleunigungsevents bei diesem kritischen Kippwinkel statt. Für die unstrukturierte Oberfläche hingegen ist die Tripellinienbewegung nicht zusätzlich gehindert, wodurch die Tripelliniengeschwindigkeit mit steigendem Kippwinkel ansteigt. Somit finden bei großen Kontaktwinkeln die meisten Events statt, wodurch ausnahmslos monomodale asymmetrische Verteilungen erhalten werden. Zusätzlich sind auf dieser Oberfläche die Tripelliniengeschwindigkeiten und zurückgelegten Strecken der einzelnen Beschleunigungsevents größer. Die erhöhte Sensitivität dieser Vorgehensweise führt nicht nur zu einer gesteigerten Reproduzierbarkeit der Messwerte, sondern ist besonders im Kontext der Untersuchung der Dynamik der Tripellinie während Evaporationsexperimenten [151] und der Ursache für Superhydrophobizität und den damit verbundenen „*wetting transitions*“ [21-23] zwischen homogen benetzenden und heterogen benetzenden Zuständen von hohem wissenschaftlichem und industriellem Interesse.

4.5 Einfluss verschiedener chemischer Oberflächenmuster auf das dynamische Benetzungsverhalten auf flachen und silanisierten Siliziumwafern während inclining-plate Messungen: Eine experimentelle Untersuchung mit dem high-precision drop shape analysis Konzept

In der Publikation 5 wurde das Benetzungsverhalten auf vier verschiedenen hydrophob modifizierten Oberflächen untersucht, welche sich durch verschiedene chemische Oberflächenmuster unterscheiden. Die erzeugten Oberflächen wurden bezüglich ihrer Rauigkeit mittels AFM (durchschnittliche Rauigkeit auf allen Oberflächen zwischen $0,2\text{ nm}$ bis $0,5\text{ nm} \pm 0,02\text{ nm}$) und der erzeugten Schichtdicke mittels spektroskopischer Ellipsometrie (durchschnittliche Schichtdicke zwischen $1,8\text{ nm}$ bis $2,2\text{ nm} \pm 1,0\text{ nm}$) charakterisiert, um Effekte der Oberflächenrauigkeit auf die Benetzungseigenschaften ausschließend zu können. Dazu wurden jeweils lokale Beschichtungsmuster erzeugt, welche zu einer Variation der Grenzflächenspannung der festen Phase $\gamma_{s,v}$ führten. Zwei der Oberflächen wurden dazu zur Festlegung der Randbedingungen verwendet. Hierbei wurden gezielt nur einzelne definierte Bereiche der Oberfläche beschichtet ($\equiv$ *negative patterned FOS preparation* (NFPF) und *positive patterned FOS preparation* (PPFP)). Bei den zwei weiteren Oberflächen bestand der einzige Unterschied in der Vorbehandlung der verwendeten Siliziumwafer. So wurde für die erste Oberfläche ein frisch bezogener Siliziumwafer, welcher in einer Glove-Box gelagert wurde und herstellungsbedingt frei von Oberflächenkontamination ist ($\equiv$ *dry FOS preparation* (DFP)), verwendet, während für die zweite Oberfläche ein gealterter Siliziumwafer verwendet wurde, welche vor der Beschichtung mit RCA- und Caro'scher Säure gereinigt wurde ($\equiv$ *wet FOS preparation* (WFP)). Aus Untersuchungen [152] ist bekannt, dass die Kinetik der zu Grunde liegenden Sol-Gel-Reaktion zur Siloxanbildung ganz entscheidend von der Alkoxy-Spezies und der Präsenz einer geeigneten Säure, bzw. Base zur Aktivierung der Reaktion ist. Beispielsweise ist die Reaktionszeit von säurefreiem Methyltriethoxysilan unter Zugabe entsprechender Mengen Wasser deutlich langsamer ($> 70\text{ h}$), als die Reaktionszeit von Methyltrimethoxysilan ($< 2\text{ h}$) unter Säurezugabe [152]. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass bei der WFP adsorbiertes Wasser und Säure auf der Oberfläche verbleiben und somit zu einer anderen Kinetik und Schichtqualität im Vergleich zu der DFP führen. Obwohl die AFM und spektroskopische Ellipsometrie Messungen keine signifikanten Unterschied zwischen beiden

Oberflächen aufzeigen, unterscheidet sich das Benetzungsverhalten deutlich. Die aus der HPDSA berechneten Kontaktwinkeldaten wurden hierzu mit der Fitprozedur mittels Gompertzfunktion detailliert untersucht. So konnte unter anderem detailliert gezeigt werden, dass neben der Oberflächenrauigkeit (in Publikation 4) die Oberflächenheterogenität (NPFP und PPFP) einen großen Einfluss auf die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese ausübt. Dieser Umstand wird in den meisten Publikationen nicht berücksichtigt, da meistens nur die Oberflächenrauigkeit berücksichtigt wird. Weiterhin wurde das dynamische Benetzungsverhalten anhand der k - und A -Werte der gemittelten Gompertzfunktionen bestimmt, um das Rückhalteverhalten („pinning“) auf diesen Oberflächen analysieren und beschreiben zu können. Da die Oberflächenrauigkeit bei allen hergestellten Oberflächen zu vernachlässigen ist, können diese Unterschiede somit mit der Qualität der Beschichtung/Oberflächenheterogenität korreliert werden. In dieser Arbeit wird das eigentliche Potenzial von Kontaktwinkelmessungen in Verbindung mit HPDSA deutlich. Aufgrund der qualitativ hochwertigen Auswertung der Messdaten, wird hier (in Verbindung mit Publikation 4) die Möglichkeit eröffnet das dynamische Benetzungsverhalten mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche zu korrelieren. Das bedeutet, dass das Potenzial von Kontaktwinkelmessungen nicht nur darin besteht „irgendeinen Kontaktwinkel zu bestimmen“, sondern vielmehr Kontaktwinkelmessungen bei entsprechender Datenauswertung als sensitive Probensonde für Oberflächeneigenschaften einzusetzen. Durch die Analyse der „Residual contact angles“ ist es, wie in der Publikation dargelegt, zudem möglich die lokale Präzision deutlich zu erhöhen, sprich die Oberfläche lokal auf einer definierten Position zu analysieren. Ein weiterer entscheidender Punkt bezüglich des Auflösungsvermögens von Kontaktwinkelmessungen, besteht in der Wahl der verwendeten Testflüssigkeit. Wie in den supporting information dargelegt, spielt die Grenzflächenspannung der Testflüssigkeit $\gamma_{l,v}$ eine wichtige Rolle, besonders bei Messungen mit der inclining-plate Methode. Hier spielen vor allem unterschiedliche zwischenmolekulare (fest-flüssig) und intramolekulare Kräfte, Viskositäten und Dichten eine wichtige Rolle.

4.6 Abschließendes Fazit

In dieser Arbeit ist es gelungen eine neuartig entwickelte Prozedur und Auswertesoftware für Benetzungsmessungen am liegenden Tropfen, welche unter dem Namen „*high-precision drop shape analysis* (HPDSA)“ bekannt ist, erfolgreich für eine Vielzahl verschiedenster Benetzungssituationen zu testen und zu validieren. Darauf aufbauend wurden neuartige Analyseverfahren für Kontaktwinkelmessungen entwickelt, welche die Präzision, Reproduzierbarkeit und den Informationsgehalt deutlich erhöhen.

Obwohl Kontaktwinkelmessungen auf den ersten Blick „einfach“ erscheinen, enthalten diese Art der Messungen doch einen hohen, wenn auch schwierig zu extrahierenden Informationsgehalt. In diesem Zusammenhang muss man immer bedenken, dass Kontaktwinkel eine mikroskopische Eigenschaft der Dreiphasengrenze sind. Dadurch sind sie zwar sehr störanfällig, bieten aber die Möglichkeit bei entsprechender Datenauswertung Oberflächen mit sehr hoher lokaler Präzision zu analysieren. Die entscheidenden Vorteile der HPDSA im Vergleich zu kommerziellen Auswerteverfahren bestehen zum einen darin, dass jeder Schritt der Kontaktwinkelberechnung durch den Anwender vollständig kontrollierbar und anpassbar ist. Man muss also nicht länger damit leben, dass das Ergebnis nicht verbessert werden kann, selbst wenn der Fehler in der Auswertung erkannt wird. Der einzige limitierende Faktor bei der HPDSA stellt die Qualität der Tropfenkonturbilder dar, sprich Hardware-Aspekte, wodurch die Präzision im Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten Equipment noch deutlich gesteigert werden kann. Zum anderen führt die Transformation der Tropfenkontur von „diskreten“ Pixel- in „stetige“ kartesische Koordinaten zu der Möglichkeit, dass grundsätzlich jeder mathematische Ansatz zur Datenauswertung verwendet werden kann. In diesem Zusammenhang wurden sowohl reproduzierbare Vorgehensweisen für die statische als auch die dynamische Kontaktwinkelanalyse entwickelt. Besonders die statistischen Verfahren führen zu einem deutlich gesteigerten Informationsgehalt. Beispielsweise konnten in der Theorie getroffene Vorhersagen von Marmur et al., wie der Unterschied zwischen den Fortschreite- und Rückzugswinkel bei gekippter oder horizontaler Messweise [43], oder die Möglichkeit Kontaktwinkelmessungen zur Detektion von Nano-Heterogenitäten [153], experimentell bestätigt werden. Neben den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen, wurden eine Vielzahl von Untersuchungen auf superhydrophoben, superhydrophilen, rose-petal, verschieden strukturierten sowie elektrochemisch relevanten Oberflächen mit der HPDSA durchgeführt. Das Potenzial dieser Methode ist längst noch nicht völlig ausgeschöpft, so dass auch zukünftig der Erkenntnisgewinn durch HPDSA zu einer weiteren Etablierung der Methode führen kann, wodurch sowohl Forschung als auch Industrie profitieren.

5. Literaturverzeichnis

- [1] P. S. (Marquis de) Laplace; *Mécanique céleste*, Volume 1, 1829.
- [2] T. Young; *An Essay on the Cohesion of Fluids*, T. R. Soc. Lond. 95, 1805, 65-87.
- [3] R. N. Wenzel; *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Ind. Eng. Chem. 28, 1936, 988-994.
- [4] A.B.D. Cassie, S. Baxter; *Wettability of porous surfaces*, T. Faraday Soc. 40, 1944, 546-551
- [5] A. Zisman; *The Spreading of Liquids on Low-Energy Surfaces 1-6*, J. Colloid Sci., 1950-1953.
- [6] F. M. Fowkes; *Additivity of intermolecular forces at Interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids*, J. Phys. Chem. 67, 1963, 2538-2541.
- [7] R. J. Good, L. A. Girifalco; *A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies 1-3*, J. Phys. Chem 1957-1960.
- [8] D. K. Qwens, R. C. Wendt; *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1969, 1741-1747.
- [9] C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury; *Additive and Nonadditive Surface-Tension Components and the Interpretation of Contact Angles*, Langmuir 4, 1988, 884-891.
- [10] W. Barthlott, C. Neinhuis; *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*, Planta 202, 1997, 1-8.
- [11] J. F. Joanny, P. G. de Gennes; *A Model for Contact-Angle Hysteresis*, J. Chem. Phys. 81, 1984, 552-562.
- [12] P. G. de Gennes; *Wetting – Statics and Dynamics*, Rev. Mod. Phys. 57, 1985, 827-863.
- [13] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes; *Dynamics of Partial Wetting*, Adv. Colloid Interface Sci. 39, 1992, 1-11.
- [14] P. G. de Gennes; *Forced wetting by a reactive fluid*, Europhys. Let. 39, 1997, 407-412.
- [15] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré; *Capillarity and Wetting Phenomena Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer Science+Buisness Media, Inc., 2004
- [16] E. Y. Bormashenko; *Wetting of real surfaces*, De Gruyter Verlag, 2013.

- [17] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul; *The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces*, Colloids Surf. A. 156, 1999, 271-279.
- [18] L. C. Gao, T. J. McCarthy; *Contact angle hysteresis explained*, Langmuir 22, 2006, 6234-6237.
- [19] H. B. Eral, D. J. C. M. 't Mannetje, J. M. Oh; *Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications*, Colloid. Polym. Sci. 291, 2013, 247-260.
- [20] N. Belman, K. J. Jin, Y. Golan, J. N. Israelachvili, N. S. Pesika; *Origin of the Contact Angle Hysteresis of Water on Chemisorbed and Physisorbed Self-Assembled Monolayers*, Langmuir 28, 2012, 14609-14617.
- [21] E. Bormashenko; *Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces*, Adv. Colloid Interface Sci. 222, 2015, 92-103.
- [22] R. David, W. Neumann; *Energy barriers between the Cassie and Wenzel wetting states on random superhydrophobic surfaces*, Colloids Surf. A 425, 2013, 51–58.
- [23] M.E. Kavousanakis, C.E. Colosqui, G.I. Kervrekidis, A.G. Papathanasiou; *Mechanism of wetting transitions on patterned surfaces: continuum and mesoscopic analysis*, Soft Matter 8, 2012, 7928–7936.
- [24] G. Whyman, E. Bormashenko; *Wetting transitions on rough substrates: general considerations*, J. Adhes. Sci. Technol. 26, 2012, 207–220.
- [25] G. Liu, F. Fu, A.V. Rode, V.S.J. Craig; *Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the Wenzel-to-Cassie transition*, Langmuir 27, 2011, 2595–2600.
- [26] A. Nakajima; *Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control*, NPGAsia Mater. 3, 2011, 49–56.
- [27] A. Marmur; *Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces: from understanding non-wettability to design considerations*, Soft Matter 9, 2013, 7900–7904.
- [28] Y. Bormashenko, B. Sorokov, D. Auerbach; *Superhydrophobic metallic surfaces and their wetting properties*, J. Adhes. Sci. Technol. 22, 2008, 379–385.
- [29] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott; *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*, Adv. Colloid Interface Sci. 169, 2011, 80–105.
- [30] E. Bormashenko, R. Grynyov, G. Chaniel, H. Taitelbaum, Y. Bormashenko; *Robust technique allowing manufacturing superoleophobic surfaces*, Appl. Surf. Sci. 270, 2013, 98–103.
- [31] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, et al.; *Designing superoleophobic surfaces*, Science 318, 2007, 1618–1622.

- [32] B.J. Ryan, K.M. Poduska; *Roughness effects on contact angle measurements*, Am. J. Phys. 76, 2008, 1074-1077.
- [33] S. Giljean, M. Biggerelle, K. Anselme, H. Haidara; *New insights on contact/roughness dependence on high surface energy materials*, Appl. Surf. Sci. 257, 2011, 9631-9638.
- [34] B.M.L. Koch, A. Amirfazli, A.W. Elliot; *Modelling and measurements of contact angle hysteresis on textured high-contact-angle surfaces*, J. Phys. Chem. C 118, 2014 18554-18563.
- [35] A. Marmur; *Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces*, J. Colloid Interface Sci. 168, 1994, 40-46.
- [36] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul; *Measurements of Solid-Water Contact Angles in the Presence of Different Vapors*, Int. J. Adhes. Adhes. 13, 1993, 243-249.
- [37] G. O. Berim, E. Ruckenstein; *Dependence of the macroscopic contact angle on the liquid-solid interaction parameters and temperature*, J. Chem. Phys. 130, 2009, 184712-1 – 184712-7.
- [38] J. D. Bernardin, I. Mudawar, C. B. Walsh, E. I. Franses; *Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces*; Int. J. Heat Mass Transfer 40, 1997, 1017-1033.
- [39] C. J. Budziak, E. I. Vargha-Butler, A. W. Neumann; *Temperature Dependence of Contact Angles on Elastomers*, J. Appl. Polym. Sci. 42, 1991, 1959-1964.
- [40] J. Drelich; *The Effect of Drop (Bubble) Size on Contact Angle at Solid Surfaces*, J. Adhes. 63, 1997, 31-51.
- [41] J. Drelich, J. D. Miller, R. J. Good; *The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques*, J. Colloid Interface Sci. 179, 1996, 37-50.
- [42] C. Della Volpe; *Use, Abuse, Misuse and Proper Use of Contact Angles: A Critical Review*, Rev. Adhes. Adhes. 3, 2015, 365-385.
- [43] B. Krasovitski, A. Marmur; *Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate*, Langmuir 21, 2005, 3881-3885.
- [44] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib; *Experimental Investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surfaces part I: flat silicon oxide surfaces*, Z. Phys. Chem. 228, 2014, 11-25.
- [45] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib; *Experimental investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surface part II: rough homogeneous surfaces*, Z. Phys. Chem. 228, 2014, 629-648.

- [46] J. Drelich, J. L. Wilbur, J. D. Miller, G. M. Whitesides; *Contact Angles for Liquid Drops at a Model Heterogeneous Surface Consisting of Alternating and Parallel Hydrophobic/Hydrophilic Strips*, Langmuir 12, 1996, 1913-1922.
- [47] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni; *The determination of a 'stable-equilibrium' contact angle on heterogeneous and rough surfaces*, Colloids Surf. A 206, 2002, 47-67.
- [48] D. Li, M. Xie, A. W. Neumann; *Vapour adsorption and contact angles on hydrophobic solid surfaces*, Colloid Polym. Sci. 271, 1993, 573-580.
- [49] M.E.R. Shanahan; *Effects of surface flaws on the wettability of solids*, J. Adhes. Sci. Technol. 6, 1992, 489-501.
- [50] J. W. Gibbs; *On the equilibrium of heterogeneous substances*, Am. J. Sci. 3, 1875-1878, 108-248, 343-524, 441-458.
- [51] L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams; *Handbook of Adhesion Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [52] J. H. Clint; *Adhesion and components of solid surface energies*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 6, 2001, 28-33.
- [53] E. Chibowski; *Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis*, Adv. Colloid Interface Sci. 103, 2003, 149-172.
- [54] H. Y. Erbil, R. A. Meric; *Determination of surface free energy components of polymers from contact angle data using nonlinear programming methods*, Colloids Surf. 33, 1988, 85-97.
- [55] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, G. Whyman, R. Pogreb, A. Musin, R. Jager, Z. Barkay; *Contact angle hysteresis on Polymer Substrates Established with Various Experimental Techniques, Its Interpretation, and Quantitative Characterization*, Langmuir 24, 2008, 4020-4025.
- [56] A. Marmur; *Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis*, Adv. Colloid Interface Sci. 50, 1994, 131-141.
- [57] V. Starov; *Static contact angle hysteresis on smooth, homogeneous solid substrates*, Colloid Poly. Sci. 291, 2013, 261-270.
- [58] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak; *International Tables of the Surface Tension of Water*, J. Phys. Chem. Ref. Data 12, 1983, 817-820.
- [59] www.surface-tension.de, Stand 26.09.2016.
- [60] R. Tadmor, *Approaches in wetting phenomena*, Soft Matter 7, 2011, 1577-1580.
- [61] D. Y. Kwok, C. N. C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok, A. W. Neumann; *Measuring and interpreting contact angles: a complex issue*, Colloids Surf. A. 142, 1998, 219-235.

- [62] D. Y. Kwok, A. W. Neumann; *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, Adv. Colloid Interface Sci. 81, 1999, 167-249.
- [63] P. A. Thiessen, E. Schon; *Benetzung und Adhäsionsarbeit von Oberflächen fester organischer Verbindungen*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 46, 1940, 12.
- [64] N. K. Adam, G. E. P. Elliott; *Contact Angles of Water against Saturated Hydrocarbons*, J. Chem. Soc. 1962, 2206-2209.
- [65] R.-D. Schulze, W. Possart, H. Kamusewitz, C. Bischof; *Young's equilibrium contact angle on rough solid surfaces. Part I. An empirical determination*, J. Adhes. Sci. Technol. 3, 1989, 39-48.
- [66] H. Kamusewitz, W. Possart; *Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle*, Appl. Surf. Sci. 76, 2003, 899-902.
- [67] R. Tadmor; *Line energy and the relation between advancing, receding and Young contact angle*, Langmuir 20, 2004, 7659-7664.
- [68] H. Y. Erbil; *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, 2006.
- [69] J. Drelich; *Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique*, Surf. Innovations 1, 2013, 248-254.
- [70] A. I. Rusanov; *Surface thermodynamics revisited*, Surf. Sci. Rep. 58, 2005, 111-239.
- [71] A. I. Rusanov; *Thermodynamics of solid surfaces*, Surf. Sci. Rep. 23, 1996, 173-247.
- [72] A. Abahneh, A. Amirfazli, J.A.W. Elliott; *Effect of gravity on the macroscopic advancing angle of sessile drops*, Can. J. Chem. Eng. 84, 2006, 39-43.
- [73] C. A. Ward, M. R. Sasges; *Effect of gravity on contact angle: A theoretical investigation*, J. Chem. Phys. 109, 1998, 3651-3660.
- [74] C. A. Ward, M. R. Sasges; *Effect of gravity on contact angle: An experimental investigation*, J. Chem. Phys. 109, 1998, 3661-3670.
- [75] C. A. Ward, P. Rahimi, M. R. Sasges, D. Stanga; *Contact angle hysteresis generated by the residual gravitational field of the Space Shuttle*, J. Chem. Phys. 112, 2000, 7195-7202.
- [76] E. M. Blokhuis; *Comment on „Effect of gravity on contact angle: A theoretical investigation [J. Chem. Phys. 109, 3651(1998)]“*, J. Chem. Phys. 112, 2000, 5511-5512.
- [77] C. A. Ward, M. R. Sasges; *Response to “Comment on ‘Effect of gravity on contact angle: A theoretical investigation’” [J. Chem. Phys. 112, 5511 (2000)]*, J. Chem. Phys. 112, 2000, 5513-5514.

- [78] H. Fuji, H. Nakae; *Effect of gravity on contact angle*, Philos. Magazine A 72, 1995, 1505-1512.
- [79] E. M. Blokhuis, Y. Shilkrot, B. Widom; *Young's law with gravity*, Mol. Phys. 86, 1995, 891-899.
- [80] D. H. Bangham; *The Gibbs adsorption equation and adsorption on solids*, Trans. Farady Soc. 33, 1937, 805-811.
- [81] D. Bhatt, R. Chee, J. Newman, C. J. Radke; *Molecular simulation of the surface tension of simple aqueous electrolytes and the Gibbs adsorption equation*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 9, 2004, 145-148.
- [82] F. Heib; *Untersuchung der Gravitationseinflüsse auf die Kontaktwinkel bei der Tilting-Plate und Needle-in Methode*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2012.
- [83] B. M. L. Koch, J. A. W. Elliott, A. Amirfazli; *Study of Model Superoleophobic Surfaces Fabricated with a Modified Bosch Etch Method*, Langmuir 30, 2014, 14039-14047.
- [84] B. M. L. Koch, A. Amirfazli, J. A. W. Elliott; *Wetting of Rough Surfaces by a Low Surface Tension Liquid*, J. Phys. Chem. C 118, 2014, 23777-23782.
- [85] A. Kalantarian, R. David, A. W. Neumann; *Methodology for High Accuracy Contact Angle Measurements*, Langmuir 25, 2009, 14146-14154.
- [86] O. I. del Río, D. Y. Kwok, R. Wu, K. M. Alvarez, A. W. Neumann; *Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and an automated polynomial fit program*, Colloids Surf. A 143, 1998, 197-210.
- [87] M. Hoorfar, A. W. Neumann; *Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)*, Adv. Colloid Interface Sci. 121, 2006, 25-49.
- [88] A. Kalantarian, R. David, J. Chen, A. W. Neumann; *Simultaneous Measurement of Contact Angle and Surface Tension Using Axisymmetric Drop-Shape Analysis-No Apex (DAS-NA)*, Langmuir 27, 2011, 3485-3495.
- [89] A. Marmur; *Solid-surface characterization by wetting*, Annu. Rev. Mat. 39, 2009, 473-489.
- [90] H. Kamusewitz, W. Possart; *The Thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion*, Int. J. Adhes. Adhes. 13, 1993, 77-84.
- [91] R.J. Good; *Contact-Angle, Wetting, and adhesion - a critical review*, J. Adhes. Sci. Technol. 6, 1993, 1269-1302.
- [92] A. Nakajima, Y. Nakagawa, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita; *Sliding of water droplets on smooth hydrophobic silane coatings with regular triangle hydrophilic regions*, Langmuir 29, 2013; 9269-75.
- [93] S. Suzuki, A. Nakajima, K. Tanaka, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida et al.; *Sliding behavior of water droplets on line-patterned hydrophobic surfaces*, Appl Surf. Sci. 254, 2008, 1797-1805.

- [94] K. Pedersen, J. Bottinger, M. Sridharan, M. Sllassen, P. Eklund, *Texture and microstructure of Cr_2O_3 and $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering*, Thin Solid Films 518, 2010, 4294–4298.
- [95] D. F. Cheng, C. Urata, B. Masheder, A. Hozumi; *A physical approach to specially improve the mobility of alkane liquid drops*, J. Am. Chem. Soc. 134, 2012, 10191–10199.
- [96] C. W. Extrand; *Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands*, Langmuir 19, 2003, 3793–3796.
- [97] S.M.M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub; *Contact angle hysteresis on nanostructured surfaces*, Surf. Sci. 540, 2003, 355–362.
- [98] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäuser, S. Ingebrandt; *Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization*, Thin Solid Films 510, 2006, 175–180.
- [99] R. Lanche, L. E. Delle, M. Weil, X. T. Vu, V. Pachauri, W. M. Munief et al.; *Routine fabrication of reduced graphene oxide microarray devices via all solution processing*, Phys. Status Solidi A 210, 2013, 968-974.
- [100] M. Krunk, T. Dedova, O. Acik; *Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers*, Thin Solid Films 515, 2006, 1157–1160.
- [101] A. Marmur; *in Contact Angle Wettability and Adhesion*, Vol. 6 (Ed.: K. L. Mittal), VSP, Leiden, 2009.
- [102] A. Marmur; *Soft contact: measurements and interpretation of contact angles*, Soft Matter 2, 2006, 12-17.
- [103] E. Bormashenko; *Wetting of real solid surfaces: new glance on well-known problems*, Colloid. Polym. Sci. 291, 2013, 339-342.
- [104] M. Schmitt, F. Heib; *High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis*, J. Chem. Phys. 139, 2013, 134201-1 – 134201-10.
- [105] M. Jin, R. Sanedrin, D. Fresse, C. Scheithauer, T. Willers; *Replacing the solid needle by a liquid one when measuring static and advancing angles*, Colloid Polym. Sci. 294, 2016, 657-665.
- [106] H. Zhang, W. Li, G. Fang; *A new model for thermodynamic analysis on wetting behaviour of superhydrophobic surfaces*, Appl. Surf. Sci. 258, 2012, 2707-2716.
- [107] F. J. Montes Ruiz-Cabello, M. A. Rodriguez-Valverde, M. Cabrerizo-Vilchez; *A new method for evaluating the most stable contact angle using tilting plate experiments*, Soft Matter 7, 2011, 10457-10461.
- [108] B. Gompertz; *On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies*, Philos. Trans. R. Soc. London I, 1825, 513-518.

- [109] M. Schmitt, R. Schulze-Pilot, R. Hempelmann; *Kinetics of bulk polymerisation and Gompertz's law*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2011, 690-695.
- [110] D. Rauber, F. Heib, M. Schmitt, R. Hempelmann; *Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*, L. Mol. Liq. 216, 2016, 246-258.
- [111] M. Schmitt, J. Grub, F. Heib; *Statistical contact angle analyses; „slow moving” drops on a horizontal silicon-oxide surface*, J. Colloid Interface Sci. 447, 2015, 248-253.
- [112] M. Schmitt, K. Groß, J. Grub, F. Heib; *Detailed statistical contact angle analyses; „slow moving” drops on inclining silicon-oxide surface*, J. Colloid Interface Sci. 447, 2015, 229-239.
- [113] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.-M. Munief, K. Groß, J. Grub, F. Heib; *Statistical contact angle analyses: 'slow moving' drops on inclining flat mono-aminopropylsiloxane surfaces*, J. Adhes. Sci. Technol. 29, 2015, 1796-1806.
- [114] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, F. Heib; *Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: “slow-moving” analyses of non-axisymmetric drops on a flat silanized silicon wafer*, Int. J. Adhes. Adhes. 55, 2014, 123-131.
- [115] C. Y. Poon, B. Bhushan; *Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler*, Wear 190, 1995, 76-88.
- [116] A. Karbach, D. Drechsler; *Atomic Force Microscopy – a Powerful Tool for Industrial Applications*, Surf. Interface Anal. 27, 1999, 401-409.
- [117] F. J. Giessibl; *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys. 75, 2003, 949-978.
- [118] L. Wang; *Analytical descriptions of the tapping-mode atomic force microscopy response*, Appl. Phys. Lett. 73, 1998, 3781-3783.
- [119] D. Goncalves, E. A. Irene; *Fundamentals and Applications of Spectroscopic ellipsometry*, Quim. Nova 25, 2002, 794-800.
- [120] T. Dessauvagie; *Untersuchung dünner Si₃N₄-Schichten mit Ellipsometrie und RBS*, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1997.
- [121] D. Y. Smith, M. Inokuti, W. Karstens; *A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors*, J. Phys. Condens. Matter 13, 2001, 3883-3893.
- [122] W. Possart, D. Fanter, M. Bauer, A. Hartwig, O.-D. Hennemann; *Infrared reflection spectroscopy of polycyanurate thin films on solid-state of the interphase*, J. Adhes. 54, 1995, 261-275.

- [123] F. Fug, C. Nies, W. Possart; *In situ FTIR study of adhesive interactions of 4,4 methylene diphenyl diisocyanate and native metals*, Int. J. Adhes. Adhes. 52, 2014, 66–76.
- [124] S. Norimoto, S. Morimne, T. Shimoaka, T. Hasegawa; *Analysis of the surface coverage of a self-assembled monolayer of octadecyl silane on a Si (1 0 0) surface by infrared external-reflection spectroscopy*, Anal. Sci. 29, 2013, 979–984.
- [125] Y. Urai, C. Ohe, K. Itoh, M. Yoshida, K. Limura, T. Kato; *Phase transition of octadecylurea at the air-water interface studied by infrared external reflection spectroscopy*, Langmuir 16, 2000, 3920–3926.
- [126] C. Nies, C. Wehlack, H. Ehbing, D.J. Dijkstra, W. Possart; *Adhesive interactions of polyurethane monomers with native metal surfaces*, J. Adhes. 88, 2012, 665–683.
- [127] G. Socrates; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- [128] J. Radulovic, K. Sefiane, M. E. R. Shanahan; *Capillary rise of superspreaders*, J. Colloid Interface Sci. 361, 2011, 643–648.
- [129] X. Wang, L. Chen, E. Banoccurso, J. Venzmer; *Dynamic Wetting of Hydrophobic Polymers by Aqueous Surfactant and Superspreader Solutions*, Langmuir, 29, 2013, 14855–14864.
- [130] J. Venzmer; *Superspreading – 20 years of physicochemical research*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 16, 2011, 335–343.
- [131] I. V. Kuchin, O. K. Matar, R. V. Craster, V. M. Starov; *Influence of the Disjoining Pressure on the Equilibrium Interfacial Profile in Transition Zone Between a Thin Film and a Capillary Meniscus*, Colloid Interface Sci. Comm. , 2014, 18–22.
- [132] L. G. MacDowell, J. Benet, N. A. Katcho, J. M. G. Palanco; *Disjoining pressure and the film-height-dependent surface tension of thin liquid films: New insight from capillary wave fluctuations*, Adv. Colloid Interface Sci. 206, 2014, 150–171.
- [133] I. V. Kuchin, V. M. Starov; *Hysteresis of the Contact Angle of a Meniscus Inside a Capillary with Smooth, Homogeneous Solid Walls*, Langmuir 32, 2016, 5333–5340.
- [134] C. Antonini, A. Amirfazli, M. Marengo; *Drop impact and wettability: From hydrophilic to superhydrophobic surfaces*, Phys. Fluids 24, 2012, 102104–1 1 102104–13.
- [135] C. Antonini, F. Villa, I. Bernagozzi, A. Amirfazli, M. Marengo; *Drop Rebound after Impact: The Role of the Receding Contact Angle*, Langmuir 29, 2013, 16045–16050.
- [136] V. Grishaev, C. S. Iorio, F. Dubois, A. Amirfazli; *Complex Drop Impact Morphology*, Langmuir 31, 2015, 9833–9844.
- [137] E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Bormashenko, H. Aharoni, W. Shulzinger, R. Grinev, D. Rozenman, Z. Rozenman; *Progress in low voltage Electrowetting with lubricated polymer honeycomb substrates*, RSC Adv. 5, 2015, 32491–32496.

- [138] G. McHale, D. L. Herbertson, S. J. Elliott, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton; *Electrowetting of Nonwetting Liquids and Liquid Marbles*, Langmuir 23, 2007, 918-924.
- [139] M. I. Newton, D. L. Herbertson, S. J. Elliott, N. J. Shirtcliffe, G. McHale; *Electrowetting of liquid marbles*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 2007, 20-24.
- [140] S. Shalel-Levanon, A. Marmur; *Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches*, J. Colloid Interface Sci. 262, 2003, 489-499.
- [141] A- Marmur, D. Valal; *Correlating Interfacial Tensions with Surface Tensions: A Gibbsian Approach*, Langmuir 26, 2010, 5568-5575.
- [142] D. Cwikel, Q. Zhao, C. Liu, X. Su, A. Marmur; *Comparing Contact Angle Measurements and Surface Tension Assessments of Solid Surfaces*, Langmuir 26, 2010, 15289-15294.
- [143] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis Jr., M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell; *Energy applications of ionic liquids*, Energy Environ. Sci. 7, 2014, 232-250.
- [144] T. L. Merrigan, E. D. bates, S. C. Dorman, J. H. Davis Jr.; *New fluoros ionic liquids function as surfactants in conventional room-temperature ionic liquids*, Chem. Comm., 2000, 2051-2052.
- [145] M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke; *Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic liquids*, J. Phys. Chem. B 111, 2007, 9001-9009.
- [146] C. Emnet, K. M. Weber, J. A. Vidal, C. S. Consorti, A. M. Stuart, J. A. Gladysz; *Syntheses and Properties of Fluorous Quaternary Phosphonium Salts that Bear Four Ponytails; New Candidates for Phase Transfer Catalysts and Ionic Liquids*, Adv. Synth. Catal. 348, 2006, 1625-1634.
- [147] A. B. Pereiro, J. M. M. Araújo, S. Martinho, F. Alves, S. Nunes, A. Matias, C. M. M. Duarte, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho; *Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications*, ACS Sustainable Chem. Eng. 1, 2013, 427-439.
- [148] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch; *Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface*, Science 322, 2008, 424-428.
- [149] Z. Barikbin, Md. T. Rahman, P. Parthiban, A. S. Rane, V. Jain, S. Duraiswamy, S. H. Sophia Lee, S. A. Khan; *Ionic liquid-based compound droplet microfluidics for 'on-drop' separations and sensing*, Lab Chip 10, 201, 2458-2463.
- [150] T. Kamijo, H. Arafune, T. Morinaga, S. Honma, T. Sato, M. Hino, M. Mizukami, K. Kurihara; *Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between*

- Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements*, Langmuir 31, 2015, 13265-13270.
- [151] E. Bormashenko, A. Musin, M. Zinigrad; *Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line*, Colloids Surf. A 385, 2011, 235–240.
- [152] M. Schmitt; *Analysis of silanes and siloxanes formation by Raman spectroscopy*, RSC Adv. 4, 2014, 1907–1917.
- [153] E. Bittoun, A. Marmur; *Chemical Nano-Heterogeneities Detection by Contact Angle Hysteresis: Theoretical Feasibility*, Langmuir 26, 2010, 15933-15937.

High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis

Die Präzision und Reproduzierbarkeit von Kontaktwinkelmessungen stellt ein großes Problem dar. Kommerzielle Auswertemethoden liefern nicht die nötige Präzision und Robustheit, welche nötig ist, um die mikroskopisch sensitive Eigenschaft der Dreiphasengrenze = Kontaktwinkel charakterisieren und analysieren zu können. Weiterhin kann die Auswertung vom Anwender nicht beeinflusst werden, so dass selbst wenn der Fehler erkannt wird, dieser mehr oder minder akzeptiert werden muss.

Die eigens entwickelte *high-precision drop shape analysis* löst diese Problem. In dieser Publikation werden detailliert die Grundprinzipien der Methode erläutert, und die deutlich gesteigerte Präzision der Methode im Vergleich mit der kommerziellen SCA20 dargelegt.

Diese Publikation wurde im Journal of Chemical Physics, 139 (2013) 134201 von AIP Publishing LLC (<http://jcp.aip.org>; <http://dx.doi.org/10.1063/1.4822261>) publiziert.

High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis

Michael Schmitt^{a)} and Florian Heib

Physical Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

(Received 24 May 2013; accepted 11 September 2013; published online 4 October 2013)

Drop shape analysis is one of the most important and frequently used methods to characterise surfaces in the scientific and industrial communities. An especially large number of studies, which use contact angle measurements to analyse surfaces, are characterised by incorrect or misdirected conclusions such as the determination of surface energies from poorly performed contact angle determinations. In particular, the characterisation of surfaces, which leads to correlations between the contact angle and other effects, must be critically validated for some publications. A large number of works exist concerning the theoretical and thermodynamic aspects of two- and tri-phase boundaries. The linkage between theory and experiment is generally performed by an axisymmetric drop shape analysis, that is, simulations of the theoretical drop profiles by numerical integration onto a number of points of the drop meniscus (approximately 20). These methods work very well for axisymmetric profiles such as those obtained by pendant drop measurements, but in the case of a sessile drop onto real surfaces, additional unknown and misunderstood effects on the dependence of the surface must be considered. We present a special experimental and practical investigation as another way to transition from experiment to theory. This procedure was developed to be especially sensitive to small variations in the dependence of the dynamic contact angle on the surface; as a result, this procedure will allow the properties of the surface to be monitored with a higher precession and sensitivity. In this context, water drops onto a 111 silicon wafer are dynamically measured by video recording and by inclining the surface, which results in a sequence of non-axisymmetric drops. The drop profiles are analysed by commercial software and by the developed and presented high-precision drop shape analysis. In addition to the enhanced sensitivity for contact angle determination, this analysis technique, in combination with innovative fit algorithms and data presentations, can result in enhanced reproducibility and comparability of the contact angle measurements in terms of the material characterisation in a comprehensible way.

© 2013 AIP Publishing LLC.

I. INTRODUCTION

Wetting and contact angle analysis is of the utmost importance in science and industry. The practical relevance of the sessile drop method is immense, for example, for adhesion¹ and in characterising of surfaces,^{2,3} *exempli gratia*, surfaces coated by self-assembling monolayers⁴ and surfaces with controlled topography.⁵ Unfortunately, wetting experiments by simply applying drops onto surfaces are very critical in terms of the reproducibility, sensitivity, and precision of the determined apparent contact angle. The modern literature has been flooded with the publications presenting contact angles of questionable quality, including contact angles interpretation. Some researchers alarmed surface chemistry community on this problem in several publications over the last decade.⁶ Many parameters with inexact or even unknown influences on the phase contacts (mainly liquid-vapour, solid-liquid-

vapour) and, therefore, on the contact angle exist, such as gravity,⁷ the relative position in the gravity field, the surface roughness and heterogeneities,^{8–12} line tensions,¹³ surface-liquid interactions, the drop size,¹⁴ and the temperature.^{15–17} Theoretical concepts are not sufficiently developed to include all of these effects, and forcing in commercial software routines can result in critical faults. Common software fits one circle/ ellipse or some polynomial function (tangential) onto the drop shape. The procedures and fit-limits are not easily understood and are not controllable. Most of the procedures have fair reproducibility and precision. Theoretical drop shape simulations, particularly the *axisymmetric drop shape analysis*¹⁸ based on numerical optimisation, are very suitable for pendant drop measurements and for flat ideal surfaces that are measured without inclination. Methods that are completely independent from theoretical concepts based on image software also exist.¹⁹ Our investigation is to develop a special rational technique based on theoretical aspects to determine, *inter alia*, the measured contact angle θ_m using the example of non-axisymmetric drops obtained by inclining a surface. In the presented work, an ideal flat chemical homogeneous surface will be under investigation. Therefore, a drop of 50 μl of ultra-pure water onto a 111 silicon wafer is dynamical analysed. This wafer was exposed to atmosphere after the fabrication so that spreading was not expected.²⁰ It is important that all of the limits and the parameters such as the length of the meniscus are controlled and taken into account so that higher sensitivity and precision in comparison to classical methods are obtainable. The developed technique, called high-precision drop shape analysis (HPDSA), will be able to independently and dynamically analyse both contact angles of a sequence/video of sessile drops so that non-axisymmetric analysis is possible. Within this publication, the concept of the technique is explained in detail. The obtained dynamic contact angles are compared with a standard fitting procedure of a modified OCA-contact angle system, which is also used to determine the video of the measurements.

II. BACKGROUND

The most important facts concerning the physical and physical-chemical concepts of the two- and tri-phase contacts taking place in every apparently simple wetting experiment are discussed within this section. This basic knowledge is essential to follow the operational steps of the HPDSA. These topics are explained in detail in textbooks.^{1,21}

A. Theoretical basics

The thermodynamic system of a sessile drop in thermodynamic equilibrium contains more than just solid (s), vapour (v), and liquid (l) phases. The additional interfaces, solid-vapour, solid-liquid, liquid-vapour, and solid-liquid-vapour, are often not considered or are approximated as sharp transitions with a discontinuity in the physical properties.²² This practice is a critical simplification, especially if the effects of the interface, such as surface tension and contact angles, are investigated. The exact mathematical description of the interphases is impossible due to discontinuities and the unknown

thicknesses of the transition region. An approach is given by Gibbs and his dividing surface, *D-face*.^{15, 16, 23} This approximation is based on the introduction of excess values, *exempli gratia*, the total amount (mol) $n_{total,i}$ of the compound i in two-phase-system α and β ,

$$n_{total,i} = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_{i;\alpha,\beta}^D \quad (1)$$

with n_i^α and n_i^β being the bulk amount of the substances and $n_{i;\alpha,\beta}^D$ being an excess value. As a function of the position of the *D-face* in relation to the amount of substance, this value is positive, zero, or even negative. The absolute absorption Γ_i^D is the excess amount of substance relative to the area of the *D-face* A . The thermodynamic model leads to the specific *free energy* of the interface $f_{\alpha,\beta}^D$ (J m^{-2}),

$$f_{\alpha,\beta}^D = \sigma_{\alpha,\beta}^D + \sum_i \mu_i \Gamma_i^D \quad (2)$$

known as the surface or interface energy that correlates the energy with the surface tension $\sigma_{\alpha,\beta}^D$ plus the sum of the product of the chemical potential μ_i and the absolute absorption of every compound of the system. The product is not determined because the position of the *D-face* is unknown. The thermodynamic surface tension $\sigma_{\alpha,\beta}^D$, which is defined as the work of the formation of a new surface area, is correlated with the mechanical surface tension $\gamma_{\alpha,\beta}^D$, which is defined as an excess surface stress per unit surface area.^{15, 24} As a result of Eq. (2), it is impossible, even in a one-compound system, to postulate that the surface energy is equal to the surface tension. In almost every contact angle measurement, at least two compounds are present; therefore, the determination of surface energies is *a priori* impossible. The solid considered within this study is a flat silicon wafer that has nearly no effect on the vapour phase and a very low solubility in the liquid phase of water. The liquid used for this investigation is ultrapure water so that the amount of addition species is reduced as far as possible. The two-phase interface with an enormous effect is the meniscus of liquid. The generalised *Laplace equation*,

$$\Delta p = \frac{\Delta F}{A} = \gamma_{\alpha,\beta}^D \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - \frac{c_1}{R_1^2} - \frac{c_2}{R_2^2} + \Gamma_i^D \times g \times \cos \Phi \quad (3)$$

describes the relation of the difference in the pressures Δp , that is, in the forces ΔF per area A , between the two phases with interfacial tensions $\gamma_{\alpha,\beta}^D$, principal radii of curvature R_i , curvature constants c_i , absolute absorption Γ_i^D , a gravity acceleration g , and an angle Φ relative to the gravitation field. For the tri-phase solid-liquid-vapour contact, which is known as the triple line or, due to the 2D-projection of 3D-object, as the triple point, in 1804, Young published one of the most well-known equations that correlates the mechanical surface tensions with the equilibrium contact angle θ_e in a thermodynamic and mechanical equilibrium:

$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \times \cos \theta_e \quad (4)$$

Especially for solids with large mechanic moduli, additional parameters such as the line tension are negligible. To also exclude the line-tension effects, large drops¹⁴ with 0.05 ml volumes corresponding to ≈ 8 mm diameters are used in this investigation.

B. Practical aspects

Apparent contact angles are determined as the angles between the solid-liquid and solid-vapour interfaces, *exempli gratia*, from drops after simply applying the liquid onto the surface. In this way, neither any comparable contact angle nor the thermodynamic equilibrium contact angle θ_e are determined. However, even if no effect of the surface exists, only the macroscopic artefact of the thermodynamic contact angle is obtained due to the macroscopic tangent on the liquid-vapour interphase. Nevertheless, the macroscopic determination of such apparent contact angles from sessile drops is regularly published without even a consideration of the additional effects or without referring to important parameters such as the measurement procedure, the tilting angle, the temperature, the volume, both compounds, the surface roughness, the heterogeneity, and the phases. Scientific investigations clearly demonstrate that, in particular, the roughness, the temperature, the vapour, and the volume influence the contact angle.²⁵ Therefore, all experiments of this investigation are performed with controlled temperature and atmosphere. For example, the surface roughness results in a huge difference between the advancing contact angle $\theta_{a,e}$, which corresponds to the angle measured after the triple line advanced onto an area that was not previously wetted, and the receding contact angle $\theta_{r,e}$, which corresponds to the angle measured after the triple line receded onto a previously wetted area.²⁶ For the sake of completeness, both angles are sometimes also defined as the angles measured before the triple line shows this jumping motion or are even determined at defined inclination angles. Unfortunately, not all authors clearly defined the used definition. The difference between the two angles is known as the contact angle hysteresis $\Delta\theta$,¹² whose existence is often mainly attributed to the surface roughness. In particular, the influence of gravity (due to factors like changing distribution of the weight force on the triple line) and other variations on the two-phase interface of the drop are not studied in detail for sessile drop experiments. Due to different changes in the position relative to the gravity field, compared to Eq. (3), advancing θ_a and receding θ_r must differ from the downhill angle θ_d and the uphill angle θ_u , which are measured by the inclined surface and will also be functions of the tilting angle in a complex combination with the surface roughness. In this study an ideal flat silicon oxide surface is used to reduce surface roughness dependent contact angle hysteresis. To investigate all these points, adequate software working with rational theories do not exist, are not well-known, or have not been available until now.

III. EXPERIMENTAL

A. Materials

The test liquid water was produced by a Milli-Q[®] Type 1 ultrapure water system, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland. The polished p-type 111 silicon wafer was provided by Siltronic AG, München, Germany, and was cleaned by successive rinsing with pure hexane, ethanol, and isopropanol before the experiment. The surface roughness was in the regime of 100 nm; therefore, the effects of the roughness would not dominate the contact angle measurements. The wafer was exposed to air after the fabrication. A strong suggestion exists that the surface was well passivized by the formed thin film of oxide and would not react with the water.

B. Measurement

An OCA20-contact angle measuring system, dataphysics, Filderstadt, Germany, was used to record the changes and movements (resolution 768×574 pixel; 12.5 images/second) of the 0.05 ml drop during the inclining of the surface with $0.943^\circ/\text{s} \pm 0.005^\circ/\text{s}$. The OCA-equipment tilts to the right-hand side. A modified measuring chamber was utilised, which was closed so that the liquid could be measured in thermodynamic equilibrium with its vapour, 100% atmospheric humidity (moist air atmospheric pressure 1 bar) at temperature 29.7°C , which was kept constant by a Lauda ecoline control head E100 and a cryothermostat RE194, Lauda Dr. R. Wobser GmbH and co. KG, Lauda-Königshofen, Germany. The vapour was saturated by additional drops during a 2 h dwell time at the temperature. In addition to the “ellipse fitting” analysis of the drop profile, the measurement was saved as an avi-video file.

C. From image to coordinates

The first step in the drop shape analysis is the extraction of the drop contour from the data (image or video). Of course, this extraction can be performed picture-by-picture by image analysis software, but a major aspect of our investigations is to maintain control and traceability of the procedure. Therefore, we decided to use a rational mathematical approach that will result in Cartesian coordinates, even at sub-pixel resolutions, independent from any image analysis software or even programming library. For this study, the technique is implemented in a c-based software, which is independent from other main software. The OCA-system produces an avi-file, which is convertible into loss-free bmp images by a program such as the freeware program virtualdub v1.9.11 1998-2010 by Avery Lee. For every pixel, the bmp format contains three hexadecimal numbers between “00” and “ff” (decimal 0 and 255) that correspond to the *RGB* colour. Hence, the sum of the decimal colour values *col* ranges from 0 (black) to 765 (white). The successive automatic read-out of the data and analysis of the pixel colours are performed by the c-based software. During this process, a pixel-to-length transformation with 54.6 pixels/mm takes place due to the used magnification of the OCA-system. The direction of the *Cartesian* coordinate system is rationally defined from the bottom to the top as the *x*-axis and from the left to the right of the image as the *y*-axis (to compare to Sec. III D). Dynamic linear regressions of the sum of the decimal colour values *col* of five $n = 5$, $P_i \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ and of three neighbouring pixels $n = 3$, $P_i \in \{0, 1, 2\}$ occur to calculate the rates of the colour $p_{x/y}$ for every pixel,

$$\left(\frac{d \text{ col}}{d P}\right)_{x/y} = \frac{\sum(\text{col}_i \times P_i) \times n - \sum \text{col}_i \times \sum P_i}{n \times \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2} \quad (5)$$

where the considered pixel is No. 2 for a five-point regression and No. 1 for a three-point regression. This procedure takes place in two independent, orthogonal directions (axial, y -direction, p_{yj} , and horizontal, x -direction, p_{xj}). The software has implemented different procedures to reduce the reflections and noise within/of the images. For example, only pixels with rate values that significantly differ from zero in both regressions are considered suitable (Table II). Using the above procedure and implementing adjustable limits for the rates in the program code result in different numbers of x , y -points as shown in Figure 1 and Table I.

TABLE I. Example for colour rates in bmp-images. The 5-point regression is less sensitive to noise (Nos. 8 and 10) but less specific to the position (Nos. 2 and 5).

Number	Sum of colour value	Rate of the 5 points regression	Rate of the 3 points regression
1	765	0.0	0.0
2	765	-153.0	0.0
3	765	-229.5	-382.5
4	0	-229.5	-382.5
5	0	-153.0	0.0
6	0	0.0	0.0
7	0	80.4	0.0
8	0	40.2	201.0
9	402	0.0	0.0
10	0	-40.2	-201.0
11	0	-80.2	0.0
12	0	0.0	0.0

This procedure must lead to at least two points for one step in colour. Thus, for every colour step, a weighting procedure in the horizontal or vertical direction is reasonable, which is based on the rates p_{xj} , p_{xj} , and p_{yj} ,

$$E(x) = \frac{\sum(x_j \times p_{xj})}{\sum p_{xj}} \quad \text{and} \quad E(y) = \frac{\sum(y_j \times p_{yj})}{\sum p_{yj}} \quad (6)$$

resulting in the expectancy values $E(x)$ and $E(y)$. The standard deviations $\sigma(x)$ and $\sigma(y)$ are also computable:

$$\sigma(x) = \sqrt{\sum \left(\frac{p_{xj}}{\sum p_{xj}} (x_j - E(x))^2 \right)}, \quad (7)$$

$$\sigma(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{p_{y_j}}{\sum p_{y_j}} (y_j - E(y))^2 \right)}. \quad (8)$$

As a result, the drop shape is converted into coordinates with a sub-pixel resolution, Figure 1.

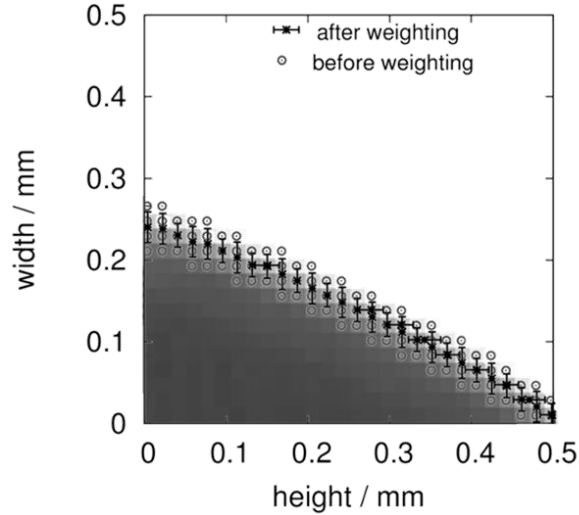


FIG. 1. Superposition of the drop image with the calculated coordinates before and after the weighting procedure. The image is converted into coordinates with a sub-pixel resolution. In this figure, the surface of the solid corresponds to the y -axis due to the rotation of the coordinates and the definition of the bmp format.

D. Fitting on the drop shape

The data points obtained by the technique in Sec. III C are basing on x , y -coordinates; therefore, common data analysis and graphing software such as OriginLab or Microsoft Excel and every function are possible for least-square fitting procedure. According to theory, especially to the *Laplace* equation, Eq. (3), the curvature of every single point of the drop meniscus is of interest; therefore, a circle is a rational function to examine the radius R being one radius of curvature,

$$y_{1/2}(x) = y_{cc} \pm \sqrt{R^2 - (x - x_{cc})^2} \quad (9)$$

where the coordinates x_{cc} , y_{cc} define the centre of a fitting circle CC . A circle is not one but two functions $y_1(x)$ and $y_2(x)$, a combination of two semicircles. Hence, to be able to calculate contact angles larger than 90° , an exchange in coordinate axis takes place in this study (Figure 2). Without this exchange, a contact angle of 90° will result in a rate tending towards $\pm$ infinity. By this procedure, the drop is also separated into a left (bottom) and a right half (top), which can be independently fitted by semicircles. The freeware program gnuplot v.4.6 1986-2012 by Williams, Kelley, and many others is used in our case for the fitting procedure, which takes place until the change in the sum of the squared differences is smaller than 10^{-20} . The main advantage of the program gnuplot is that the control files are text based and therefore dynamically writeable. Thus, for every drop shape, sets of boundary points and starting subroutines for the automatically fitting procedure are created.

Therefore, the minimal length of a calculation arc of the circle l_{arc} ,

$$l_{arc} = \sqrt{(y_{B1} - y_{B2})^2 + (x_{B1} - x_{B2})^2}, \quad (10)$$

is $500 \mu\text{m}$ in this publication so that the c-based program is able to calculate the boundary points of the fitting procedure $B1$ with x_{B1} : y_{B1} and $B2$ with x_{B2} : y_{B2} starting with the triple point $B1_0$ with x_{B1_0} : y_{B1_0} . For the used software, the second set of boundary points has a two-thirds overlap with the first one and so on. The meniscus to be fitted is also $500 \mu\text{m}$ for this publication. After the automatic fitting procedure, the real length of the arc of every circle b_{arc} can be calculated:

$$b_{arc} = 2\pi \times R \times \frac{\beta_{arc}}{360^\circ}, \quad (11)$$

where β_{arc} is the angle between the vectors $\vec{d}_{B1:CC}$ and $\vec{d}_{B2:CC}$. This angle is obtainable by the cosine theorem:

$$d_{arc}^2 = |\vec{d}_{B1:CC}|^2 + |\vec{d}_{B2:CC}|^2 - 2|\vec{d}_{B1:CC}||\vec{d}_{B2:CC}| \times \cos \beta_{arc}, \quad (12)$$

with the length of the vectors equal to R . For further investigations, *inter alia*, the distance $b_{surface}$ between the surface x_{B1_0} : $y_{1/2}(x_{B1_0})$ and the centre of every calculation arc is computable similar to the distances and angles above:

$$b_{surface} = 2\pi \times R \times \frac{\beta_{total}}{360^\circ} = 2\pi \times R \times \frac{0.5\beta_{arc} + \beta_{sur}}{360^\circ}, \quad (13)$$

$$\beta_{sur} = \arccos\left(\frac{|\vec{d}_{B1:B1_0}|^2 - 2R^2}{R^2}\right). \quad (14)$$

In the future, this total length of the arc of a cycle $b_{surface}$ will be interesting to correlate from the radii of curvature to the distance of the solid-liquid interactions and the gravitational influences on the liquid-vapour interface. Finally, the calculation of the contact θ_m takes place not by some tangent on the triple point but by the sine theorem in a right-angled triangle (Figure 2):

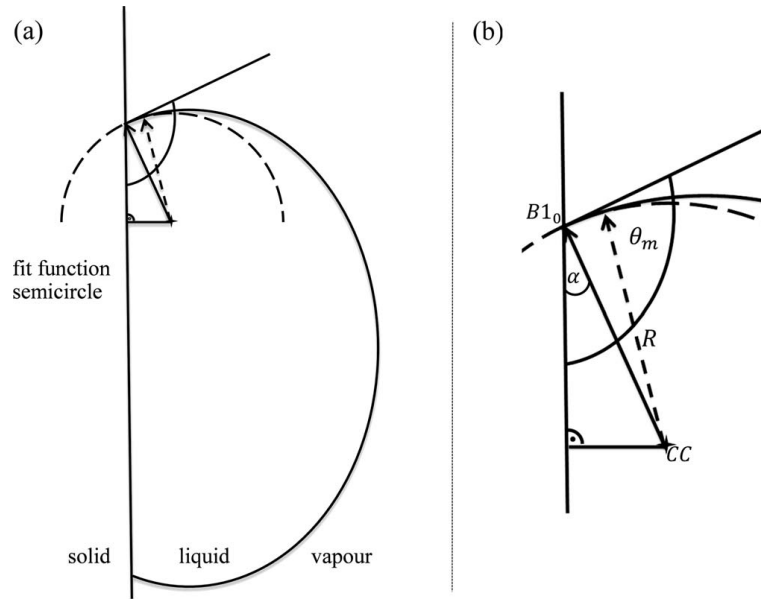


FIG. 2. Illustration of the fitting of a semicircle (dashed) on the drop shape rotated by 90° (a). Definition and calculation of the measured contact angle is visualised on the left (b).

$$\theta_m = 90^\circ + \alpha = 90^\circ + a \sin\left(\frac{x_{CC} - x_{B1_0}}{R}\right), \quad (15)$$

The software basing on this technique is additionally able to determine the drop diameter, the velocity of the boundary points by a three-point linear regression, the contact angle hysteresis, the time and inclining angle calculation, and the correction of the baseline if either the camera or the sample desk is not absolutely horizontal in the beginning of the measurement.

IV. RESULTS

A. Contact angle obtained by high-precision drop shape analysis

The measured contact angles $\theta_m(\phi)$ were obtained as functions of the inclining angle ϕ by the described technique and software routine at six measuring positions from the experiments explained in Sec. III B. For the data processing of the measurements with inclining surfaces, the angles determined at the left half of the drop are called uphill angles and the angles at the right half are called downhill angles. For this publication, only the first calculation arc of a circle is considered with a (minimal) arc length of $500 \mu\text{m}$. The first result was that the HPDSA parameter processing results in the detection of an initial inclination of the sample desk with approximately 1.64 pixels per 100 pixels, which is automatically corrected for the drop shape detection and also for the contact angle determination. The resulting plots of the contact angles $\theta_m(\phi)$ have a clear decrease of the downhill angles and a smaller increase of the uphill angles (Figure 3 left).

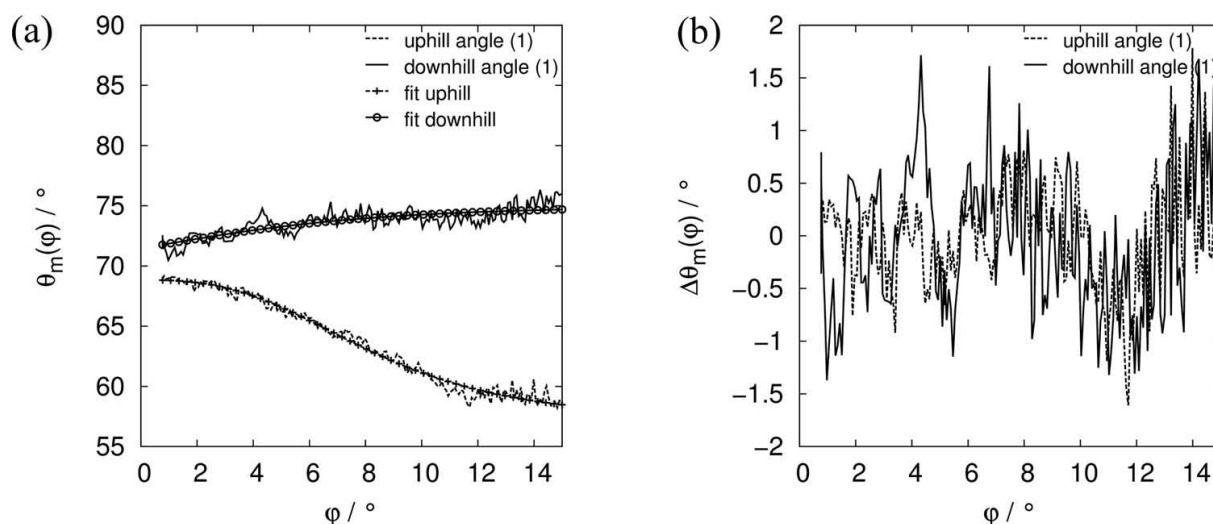


FIG. 3. Left (a) $\theta_m(\phi)$ determined by HPDSA for the results of one measuring position in a clear decrease of the downhill angles and a smaller increase of the uphill angles. Fit functions, in general, have very good correlations with the course of the uphill and downhill angle; Right (b) The residuals $\Delta\theta_m(\phi) = \theta_m(\phi) - f(\phi)$ relative to modified *Gompertzian* functions $f(\phi)$ seem to be slightly disturbed. A correlation between the uphill and downhill angles is clearly visible.

For averaging and simple comparison of the signal courses, a modified *Gompertzian* function,²⁷

$$f(\phi) = \theta_{shift} + A \times \exp\left(-\exp\left(-k(\phi - \phi_{shift})\right)\right), \quad (16)$$

is fitted where θ_{shift} , A , k , and ϕ_{shift} are fitting parameters (Tables II and III). The drop is already running at the fit limit with an inclination angle ϕ_{max} of 15° . The residuals, $\Delta\theta_m(\phi)$,

$$\Delta\theta_m(\phi) = \theta_m(\phi) - f(\phi), \quad (17)$$

for both the uphill and the downhill angles are in the regime of 1° and have similar deviations relative to their fit functions above inclinations of 8° when the drop is already running (Figure 3 right).

TABLE II. Data of the fitting of sessile drop measurements for the uphill angle calculated by HPDSA ($V = 0.05$ ml, $T = 29.7^\circ\text{C}$, inclining rate of $0.943^\circ/\text{s}$).

No.	$\theta_{shift}(^\circ)$	$A(^\circ)$	$k(^\circ^{-1})$	$\phi_{shift}(^\circ)$	$f(0^\circ)=\theta_{u_i}^{50a}(^\circ)$	$f(11^\circ)=\theta_{u_i}^{50}(11^\circ)$
1	68.88	-11.46	0.282	6.68	68.9	60.4
2	69.29	-24.60	0.085	8.94	66.4	58.7
3	69.53	-19.32	0.129	8.11	68.4	59.8
4	71.38	-21.79	0.134	8.57	70.4	60.8
5	68.02	-12.40	0.241	7.27	68.0	59.8
6	68.89	-12.27	0.236	7.25	68.8	60.8

^aThe superscript “50” corresponds to the drop volume in μL .

TABLE III. Data of the fitting of sessile drop measurements for the downhill angle calculated by HPDSA ($V = 0.05$ ml, $T = 29.7$ °C, inclining rate of 0.943 °/s).

No.	θ_{shift} (°)	A (°)	k (° ⁻¹)	ϕ_{shift} (°)	$f(0^\circ)=\theta_{d_i}^{50a}$ (°)	$f(11^\circ)=\theta_{d_i}^{50}(11^\circ)$
1	69.41	5.53	0.204	0.00	71.4	74.4
2	67.03	4.76	0.413	4.54	67.0	71.5
3	66.09	6.61	0.329	0.00	68.5	72.5
4	72.77	1.94	1.736	2.14	72.8	74.7
5	66.85	12.44	0.026	0.03	71.4	72.7
6	67.28	6.98	0.525	0.00	69.8	74.2

^aThe superscript “50” corresponds to the drop volume in μ L.

The difference of 1.7° between the calculated initial average downhill angle ($\theta_{d_i}^{50}$) and the uphill angle ($\theta_{u_i}^{50}$) (Tables II and III) results most likely from the initial inclination of the sample desk and/or indicate that the camera itself could be slightly inclined. This difference is also in accordance with the published static contact angle hysteresis.²⁸ Kissinger *et al.*, 1991,²⁹ measured the apparent contact angles of silicon wafers with different treatments and storing times and concluded that “hydrophilic surfaces have angles of approximately 0 to 6° and hydrophobic ones of 50° to 70° ”. This result is in accordance with our results. Extrand *et al.*, 1997,²⁶ determined by inclining some silicon wafer surfaces that $\theta_a = 56.6^\circ$ and $\theta_r = 42.1^\circ$; however, this determination was made without cleaning the wafer before measuring and only considering one inclination angle.

B. Contact angle obtained by ellipse fitting

The same measurements as investigated in Sec. IV A from the experiments explained in Sec. III B were analysed by the “ellipse fitting” routine. The used routine required a vertical baseline for automatic video analysis. Therefore, due to the initial inclination, the position of the contact angle determination was not exactly at the triple point. As explained in Sec. IV A, the sample desk was slightly inclined by

$\phi_{initial} = 0.73^\circ \pm 0.09^\circ$; therefore, an additional manual correction was applied:

$$\theta_m(\varphi) = \theta_m(\varphi_{old} - \varphi_{initial}) = \theta_{m,old}(\varphi_{old}) + a \times \varphi_{initial}, \quad (18)$$

where a is 1 for uphill angles and -1 for downhill angles resulting from geometrical considerations. Note that without the HPDSA, this inclination is difficult to observe. The *Gompertzian* function (Eq. (16)) is also suitable for the contact angles determined by “ellipse fitting” (Figure 4), resulting in fitted courses that are similar to those of the HPDSA. In addition, the overall course of the residuals is similar to that of the HPDSA (Figures 3 and 4 right).

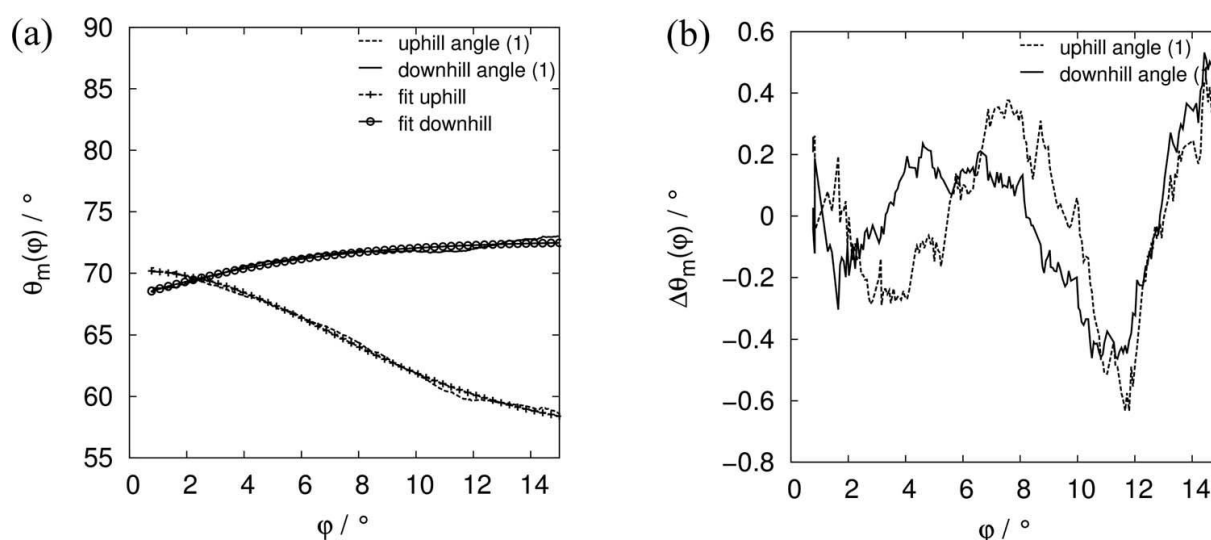


FIG. 4. Left (a) Inclination corrected $\theta_m(\phi)$ calculated by an “ellipse fitting” method for one measuring position results in a clear decrease of the downhill angles and a smaller increase of the uphill angles. Right (b) The residuals $\Delta\theta_m(\phi) = \theta_m(\phi) - f(\phi)$ relative to modified Gompertz function $f(\phi)$ are without specific reflexes.

The difference of -2.2° between the calculated initial average downhill angle $\langle\theta_{d_i}^{50}\rangle$ and uphill angle $\langle\theta_{u_i}^{50}\rangle$, Tables IV and V, is most likely an artefact of the detected initial inclination, see above.

TABLE IV. Data of the fitting of sessile drop measurements for the uphill angle calculated by “ellipse fitting” ($V = 0.05$ ml, $T = 29.7$ °C, inclining rate of $0.943^\circ/\text{s}$).

No.	$\theta_{\text{shift}}(^{\circ})$	$A(^{\circ})$	$k(^{\circ-1})$	$\phi_{\text{shift}}(^{\circ})$	$f(0^{\circ})=\theta_{u_i}^{50a}(^{\circ})$	$f(11^{\circ})=\theta_{u_i}^{50}(11^{\circ})$
1	70.41	-14.16	0.226	7.01	70.3	61.0
2	69.76	.25.78	0.094	9.94	67.7	59.3
3	70.50	20.32	0.136	8.24	69.6	60.3
4	69.67	-17.65	0.160	7.43	69.0	59.6
5	68.12	-13.99	0.218	6.68	67.9	58.7
6	71.54	.20.68	0.139	8.37	70.7	61.2

^aThe superscript “50” corresponds to the drop volume in μL .

TABLE V. Data of the fitting of sessile drop measurements for the downhill angle calculated “ellipse fitting” ($V = 0.05$ ml, $T = 29.7$ °C, inclining rate of $0.943^\circ/\text{s}$).

No.	$\theta_{\text{shift}}(^{\circ})$	$A(^{\circ})$	$k(^{\circ-1})$	$\phi_{\text{shift}}(^{\circ})$	$f(0^{\circ})=\theta_{d_i}^{50a}(^{\circ})$	$f(11^{\circ})=\theta_{d_i}^{50}(11^{\circ})$
1	65.40	7.26	0.244	0.00	68.1	72.2
2	64.15	6.93	0.259	3.18	64.9	70.2
3	67.06	4.57	0.344	2.02	67.7	71.4
4	65.13	5.39	0.333	0.55	66.8	70.4
5	63.43	6.02	0.234	0.00	65.6	69.0
6	68.73	3.65	0.415	2.68	68.9	72.3

^aThe superscript “50” corresponds to the drop volume in μL .

V. DISCUSSION

A. High-precision drop shape analysis: Analysis of the residuals

The common definitions of *advancing* and *receding angles* are based on a visual detection of a movement of the triple line by a human eye. Even if video recording is possible, this approach is rational because the courses of downhill and uphill angles obtained, *exempli gratia*, by “ellipse fitting” (Figure 4) are sufficiently smooth that no specific point is definable. To prove the correlation between the fluctuations of the residuals obtained by HPDSA (Figure 3 right) and the movement of the drop, the velocity analysis tool of the HPDSA software is suitable. As mentioned above, the velocity of the boundary point, which is the triple point B10 for the first calculation arc, is obtained by a three-point linear regression that is dependent from the inclination angle (the software also allows time and image number, among others). This procedure in combination with the restriction in the optical resolution leads to steps in the velocity distribution even in continuous motion. One of the small sharp steps with approximately $40 \times 10^{-6} \text{ m/}^\circ$ such as that by M1 below a 2° inclination in Figure 5 corresponds to a movement of the boundary point of approximately $6 \times 10^{-6} \text{ m}$, whereas the pixel distance is approximately $18 \times 10^{-6} \text{ m}$. As illustrated in Figure 5 and Figure S1 in the supplementary material,³⁰ the correlations between the contact angle fluctuations and the motion of the triple point are clearly recognisable. In general, the uphill angles increase after the movement, which seems to be more of a step-by-step process, whereas the contact angle at the downhill side increases before the movement takes place. Furthermore, the inclination angle when the movement appears is not the same for the downhill and uphill motions, especially for small inclination angles; therefore, no direct correlation exists between specific uphill and downhill angles. Thus, the published advancing and receding angles measured at the same image of a drop contain a significant error. Continuous motion that is macroscopically visible generally occurs at inclination angles larger than 4° for downhill motion and at angles larger than $^\circ$ for uphill motion with the inclining rate of $0.943^\circ/\text{s}$. At these angles $\phi_{u/d}$, the specific downhill θ_d and uphill angles θ_u ,

$$\theta_{d/u} = \Delta\theta_m(\varphi_{u/d}) + f(\varphi_{u/d}), \quad (19)$$

can be calculated (Figure 5, Tables II and III, Eq. (16)). The first/critical motion of the triple line generally occurs by inclination angles smaller than 2° , which is not visible with the human eye and is, therefore, not known in literature. An additional publication concerning the roughness effects on this type of motion is in progress and will be published soon in which motion is manually captured and angles are obtained by commercial software. Some further topics for investigations are the consideration, analysis, and extrapolation of more than the first calculation arc and the variation of the arc length, especially aiming for a smaller fluctuation of the measured contact angle.

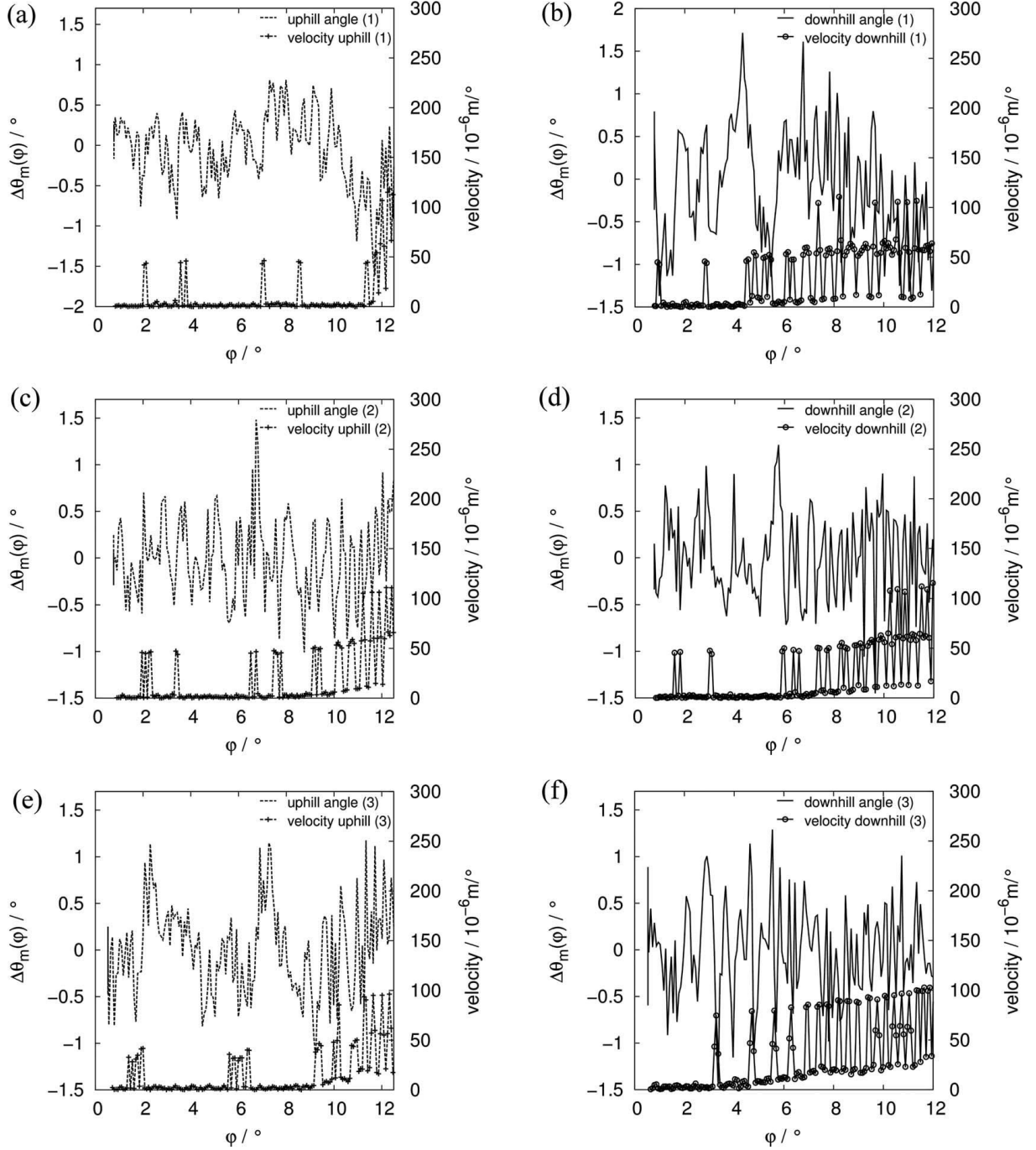


FIG. 5. Residuals $\Delta\theta_m(\phi)$ and velocity of the position of the boundary point $B1_0$ from chosen measurements.

B. Comparison between ellipse fitting and high-precision drop shape analysis

The **precision** of the determination of contact angles is very important in all aspects. Therefore, angles without a baseline correction $\theta_{m,old}(\phi_{initial})$ (Eq. (18)) both for “ellipse fitting” and HPDSA are considered, which, as previously mentioned, are significantly different from each other (Figures 3 and 4). A time delay between the start of the video stream and the inclination of the sample desk exists, which results in a number of drops with the same inclination angle $\phi_{initial}$. Without the inclination correction, the downhill and uphill angles obtained by “ellipse fitting” are nearly identical, $\Delta\theta = 0.29^\circ$,

whereas the HPDSA results in a significant hysteresis, $\Delta\theta = 4.79^\circ$ (Table VI). Manually measuring the angle is insufficiently precise; therefore, a superposition procedure explained in Figure 6 occurs.

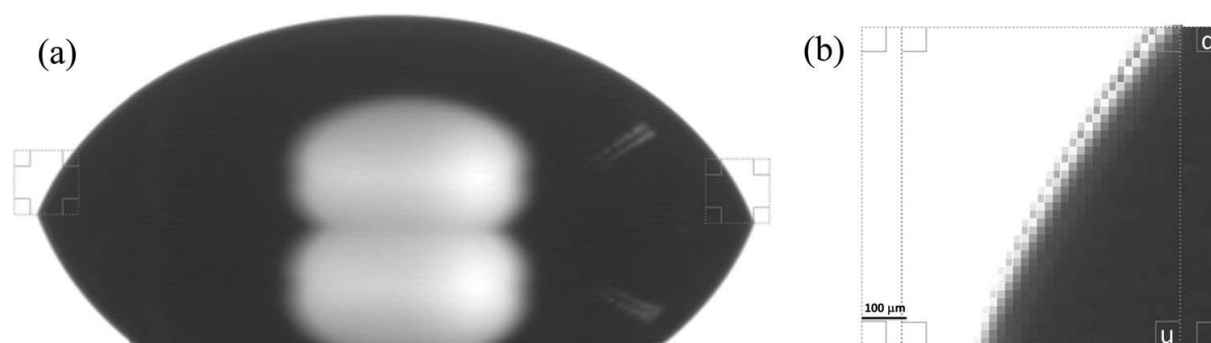


FIG. 6. Left (a) First image of the drop from measurement M1. Marked are the parts (40×40 pixel = 0.73×0.73 mm) for the superposition; Right (b) Superposition of the uphill (u) in the foreground and the mirrored downhill angle (d) in the background. The shape of the drop at the downhill side is visible; therefore, the downhill angle is significantly larger than the uphill angle.

The downhill angle is significantly larger and is clearly visible (Figure 6 right); otherwise, the shape of the (downhill) drop would not be recognisable. The **sensitivity** of a contact angle determination is especially important if real surfaces that are rough or even non-homogeneous are of interest. Additionally, for the definition of specific angles such as the advancing or the receding angle, sensitivity is important. Sensitivity-dependent relations between contact angle fluctuations by HPDSA and the velocity of the boundary points are clearly demonstrated within Sec. V A. Nevertheless, an additional verification of the higher sensitivity on the contact angle determination occurs. The measurement M5 with HPDSA results in a clearly terminated reduction in the downhill contact angle value at inclination of $\sim 10.2^\circ$, whereas the “ellipse fitting” shows nothing (Figure 7 left).

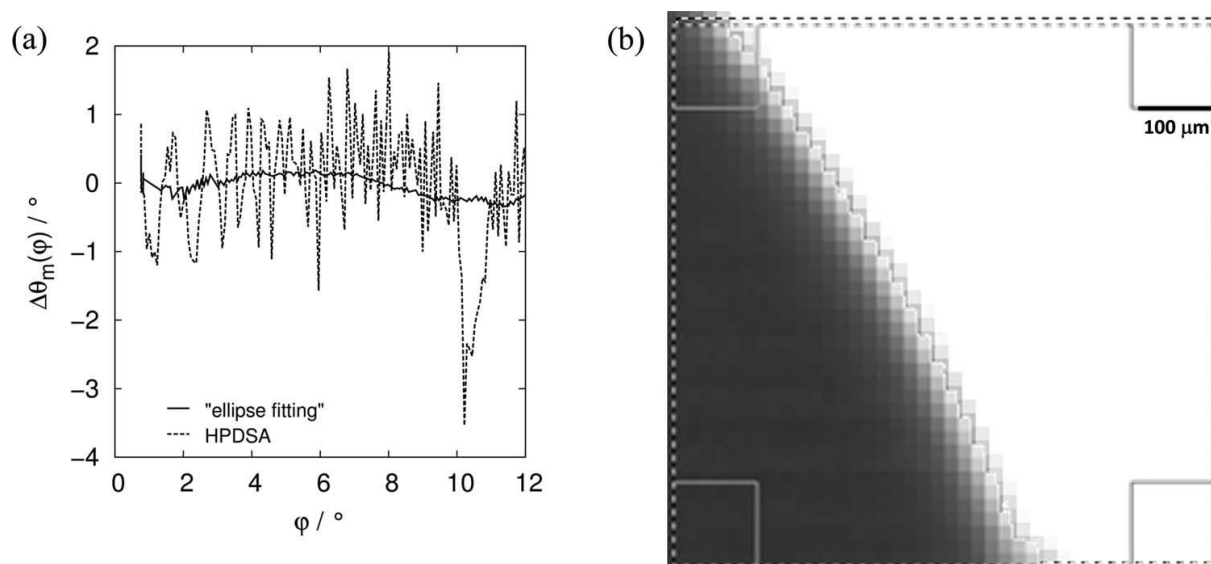


FIG. 7. Left (a) Residuals $\Delta\theta_m(\phi)$ for the downhill angle of No. 5 calculated by HPDSA and “ellipse fitting.” The HPDSA results in a decrease in θ_m between 9.98° and 10.21° of inclination ϕ ; Right (b) Superposition of the same parts of the drop (position top left corner 580;333 pixel, 40×40 pixel = 0.73×0.73 mm) at 9.98° in the background and at 10.21° in the foreground. The second is shifted by 0.5 pixels to the left and bottom for the sake of the clarity. Note that the change in contact angle is real, $3.8^\circ = \theta_m(9.98^\circ) - \theta_m(10.21^\circ) > f(9.98^\circ) - f(10.21^\circ) = 0.027^\circ$, and is not simply an artefact, therefore, it is proven that the precision of HPDSA is enhanced. (Superposition of the fittings are shown in Figure S2 (“ellipse”) and Figure S3 (“HPDSA”).)

This difference in contact angle is also provable by a superposition of the drop with $\phi = 9.98^\circ$ and the drop with $\phi = 10.21^\circ$ (Figure 7 right). A significant decrease in the contact angle is recognisable in the blown-up view due to the specific shift of the pixel colours. The **reproducibility and comparability** of contact angle determination is especially important to characterise surfaces/ materials. Therefore, it is rational to compare the fitted values for these 50 ml measurements, which are less effected by fluctuations, Tables II–V. The average contact angles for downhill $\langle\theta_d^{50}(\phi)\rangle$ and uphill $\langle\theta_u^{50}(\phi)\rangle$ analysed by “ellipse fitting” and HPDSA are shown in Figure 8.

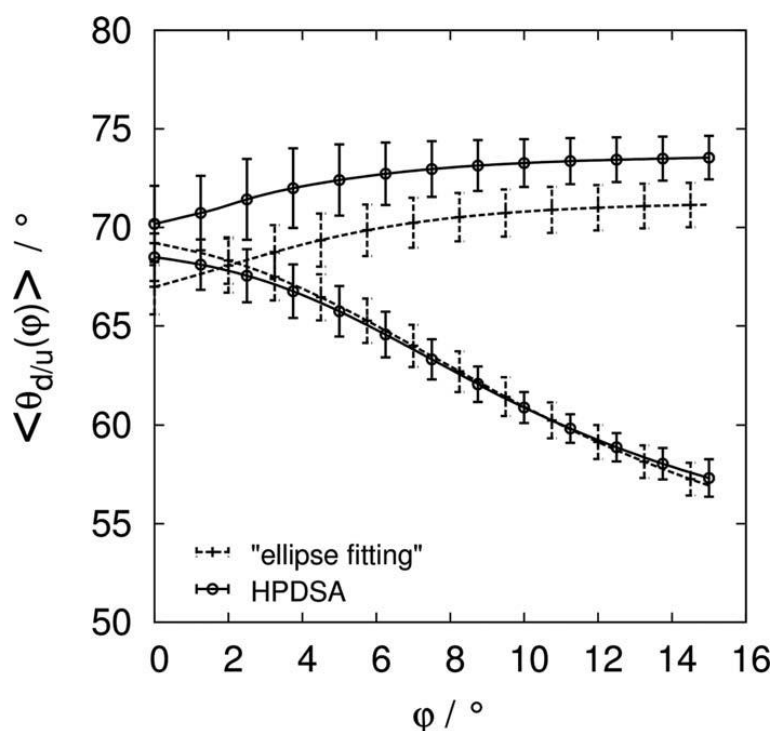


FIG. 8. Average downhill $\langle\theta_d^{50}(\phi)\rangle$ (increasing) and uphill angles $\langle\theta_u^{50}(\phi)\rangle$ (decreasing) and standard deviations at 29.7°C calculated by HPDSA and “ellipse fitting” from measurements at 6 positions. (Inclination with $0.973^\circ/\text{s}$ and $V = 50\ \mu\text{l}$.)

Clearly visible is that the uphill angles, which decrease with increasing inclination, are nearly identical, whereas the downhill angles, which increase with increasing inclination, are different for “ellipse fitting” and HPDSA. The initial inclination ϕ_{initial} that was detected only by the HPDSA results in the wrong position of the triple point for the downhill angle during the “ellipse fitting.” Apart from this fault, the contact angles for downhill $\langle\theta_d^{50}(\phi)\rangle$ and uphill $\langle\theta_u^{50}(\phi)\rangle$ analysed by “ellipse fitting” and HPDSA are well correlated and comparable. The deviation of the contact angles is clearly reduced at inclinations larger than 8° . It would be welcome if contact angle measurements for smooth surfaces are published as presented in Figure 8 with volume and temperature always present. For the determination of the equilibrium contact angle θ_e the variation in the acting gravitational field and the movement of the drop in particular prevent any rational estimation. In addition, pinning and the inclination rate are aspects with unknown influences. All existing theories are not suitable; therefore, further investigations must occur.

VI. CONCLUSION

A high-precision drop shape analysis of sessile drops is introduced in detail, which can independently calculate the drop properties such as the dynamic contact angles and the radii of curvature above the drop meniscus for a sequence of images. For this publication, the technique is implemented in a c-program, the HPDSA software, to allow for automatic analysis of a sequence of images. The technique contains independent parts for the innovative pixel analysis, which allows the transformation of nearly every image (of a drop) into coordinates with error estimations, and the consideration of the main radii, which results in the contact angle by geometric relationships and not by some tangent method. In the presented work, the contact angle is evaluated from *only the first* mean radii of curvature with a minimal length of the arc of 500 μm . Nevertheless, HPDSA has a much higher precision and is more sensitive to angle variations as the comparison of the contact angles by commercial “ellipse fitting” and by HPDSA clearly demonstrates. Therefore, definitions of a representative and reproducible advancing and receding or, if inclination takes place, of the uphill and downhill angle are possible, especially due to the determination of the velocity of the triple point. Our results also clearly prove that the uphill and downhill angles are not obtained by only analysing one image as was done in most of the published works because the movement is not correlated at the beginning of the moving. For smooth surfaces, the additional presented fitting method also usable with other determination techniques, resulting in courses for downhill and uphill angles that lead to an enhanced comparability in comparison with the estimation of some specific downhill and uphill angle. To our knowledge, an ideal flat surface like this flat silicon wafer has never before been characterised in such detail by contact angle measurements. Schmitt wants to share the ready-to-use programs and gnuplot-control files using the HPDSA-technique with every reader free of charge only for non-commercial use. The major aim is to improve the drop analysis, and he is looking forward to successful cooperation. Further investigations in terms of usability and data analysis will take place, *exempli gratia*, by increasing the number of considered calculation arcs and the variation of arc length, especially with the intention to analyse the local dependence of the curvature radius, which is impossible with any other method as far as we know. Due to the possibility of the software routine to independently analyse the contact angles and the radii of curvature, among others, data analysis obtained by another or modified hardware is possible and is not restricted to sessile drops. Especially interesting for the detection hardware is an increased resolution and magnification, which could experimentally improve understanding of the transition state between the meniscus and the surface/liquid film that is theoretically explained by Starov, 2013.²⁸ Exchanging the pure oxidised silicon surface with rough surfaces and surfaces resulting in higher or lower contact angles are additional points that will be investigated.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge R. Hempelmann for his support.

- ¹L. F. M. da Silva, A. Oochsner, R. D. Adams, M. E. R. Shanahan, and W. Possart, *Handbook of Adhesion Technology - Wetting of Solids* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011).
- ²I. Redtsven, H. R. Kymalainen, E. Pesonen-Leinonen, R. Kuisma, T. Ojala- Paloposki, M. Hautala, and A. M. Sjoberg, *Appl. Surf. Sci.* **253**(12), 5536 (2007); R. S. Mane, C. D. Lokhande, V. V. Todkar, H. Chung, M. Y. Yoon, and S. H. Han, *ibid.* **253**(8), 3922 (2007); D. L. Schmidt, R. F. Brady, K. Lam, D. C. Schmidt, and M. K. Chaudhury, *Langmuir* **20**(7), 2830 (2004); N. Schwierz, D. Horinek, S. Liese, T. Pirzer, B. N. Balzer, T. Hugel, and R. R. Netz, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(48), 19628 (2012).
- ³R. S. Faibish, W. Yoshida, and Y. Cohen, *J. Colloid Interface Sci.* **256**(2), 341 (2002).
- ⁴D. Khobragade, E. S. Stensrud, M. Mucha, J. R. Smith, R. Pohl, I. Stibor, and J. Michl, *Langmuir* **26** (11), 8483 (2010); Y. S. Obeng, M. E. Laing, A. C. Friedli, H. C. Yang, D. N. Wang, E. W. Thulstrup, A. J. Bard, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **114**(25), 9943 (1992); E. Moore, D. O'Connell, and P. Galvin, *Thin Solid Films* **515**(4), 2612 (2006); M. A. Fox and M. D. Wooten, *Langmuir* **13**(26), 7099 (1997).
- ⁵D. Banerjee, S. Mukherjee, and K. K. Chattopadhyay, *Carbon* **48**(4), 1025 (2010); B. He, J. Lee, and N. A. Patankar, *Colloids Surf., A* **248**(1-3), 101 (2004); C. Bukowsky, J. M. Torres, and B. D. Vogt, *J. Colloid Interface Sci.* **354**(2), 825 (2011); J.W. Krumpfer and T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(15), 5764 (2011).
- ⁶J. Drelich, "Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique," *Surf. Innovations* (published online).
- ⁷E. M. Blokhuis, Y. Shilkrot, and B. Widom, *Mol. Phys.* **86**(4), 891 (1995); C. A. Ward and M. R. Sasges, *J. Chem. Phys.* **109**(9), 3651 (1998).
- ⁸R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).
- ⁹N. K. Adam and G. E. P. Elliott, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2206.
- ¹⁰A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
- ¹¹H. Kamusewitz and W. Possart, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **76**(6), 899 (2003).
- ¹²H. Kamusewitz, W. Possart, and D. Paul, *Colloids Surf., A* **156**(1-3), 271 (1999).
- ¹³D. Q. Li, *Colloids Surf., A* **116**(1-2), 1 (1996); A. Amirfazli, D. Y. Kwok, J. Gaydos, and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.* **205**(1), 1 (1998).
- ¹⁴J. Drelich, *J. Adhes.* **63**(1-3), 31 (1997); J. Drelich, J. D. Miller, and R. J. Good, *J. Colloid Interface Sci.* **179**(1), 37 (1996).
- ¹⁵A. I. Rusanov, *Surf. Sci. Rep.* **23**(6-8), 173 (1996).
- ¹⁶A. I. Rusanov, *Surf. Sci. Rep.* **58**(5-8), 111 (2005).
- ¹⁷C. J. Budziak, E. I. Varghabutler, and A.W. Neumann, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**(7), 1959 (1991).
- ¹⁸M. Hoorfar and A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **121**(1-3), 25 (2006); *J. Adhes.* **80**(8), 727 (2004); D. Li, P. Cheng, and A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **39**, 347 (1992).
- ¹⁹A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, and P. Hoffmann, *Colloids Surf., A* **286**(1-3), 92 (2006).

- ²⁰K. Hermansson, U. Lindberg, B. Hök, and G. Palmkog, in *Proceedings of the International Conference on Solid-State Sensors and Actuators Digest of Technical Papers (TRANSDUCERS'91)* (IEEE, 1991), pp. 193–196.
- ²¹A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed. (JohnWiley and Sons, 1997); Y. H. Erbil, *Surface Chemistry - of Solid and Liquid Interfaces* (Blackwell Publishing, Oxford, 2006).
- ²²P. Ehrenfest, Proc. Royal Acad. Amsterdam **36**, 153–157 (1933).
- ²³J. W. Gibbs, *Am. J. Sci. (Series 3)* **16**, 441–458 (1878).
- ²⁴B. V. Toshev and D. Platikanov, *Colloids Surf., A* **291**(1-3), 177 (2006).
- ²⁵S. Cioulachtjian, S. Launay, S. Boddaert, and M. Lallemand, *Int. J. Therm. Sci.* **49**(6), 859 (2010).
- ²⁶C. W. Extrand and Y. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* **191**(2), 378 (1997).
- ²⁷M. Schmitt, R. Schulze-Pillot, and R. Hempelmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(2), 690 (2011).
- ²⁸V. Starov, *Colloid Polym. Sci.* **291**(2), 261 (2013).
- ²⁹G. Kissinger and W. Kissinger, *Phys. Status Solidi A* **123**(1), 185 (1991).
- ³⁰See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4822261> for a figure about the residuals $\Delta\theta_m(\phi)$ and velocity of the position of the boundary point $B1_0$ from measurement 4 to 6 and additional figures concerning the fitting of “ellipse fitting” and “HPDSA.”

Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: “*slow-moving*” analyses for *non-axisymmetric* drops on a flat silanized silicon wafer

In dieser Publikation wird ein neu entwickeltes Verfahren zur statistischen Auswertung von Kontaktwinkelmessungen mit der Methode des liegenden Tropfens vorgestellt. Dazu werden erst Kontaktwinklevents in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Tripellinie automatisch ausgelesen. Die Geschwindigkeit der Tripellinie ist grundsätzlich die Eigenschaft, welche verwendet wird, um die Fortschreite- und Rückzugswinkel und damit die Kontaktwinkelhysterese zu bestimmen. Normalerweise werden diese aus der optischen Beobachtung der Messung bestimmt. Die äußerst subjektive Vorgehensweise führt generell zu schlecht reproduzierbaren Daten, so dass auch die aus ihnen gewonnen Interpretationen fragwürdig sind. Da hingegen ist die automatische Auslesung aus den HPDSA Daten frei von jeglicher Subjektivität des Anwenders. Dabei hat sich gezeigt, dass die Bewegung der Tripellinie auf realen Oberflächen deutlich komplexer ist, als in den meisten Publikationen behauptet. So können pro Messung beispielsweise mehrere Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur identifiziert werden. Die hier vorgestellte statistische Auswertung führt zu einer aufgrund ihrer statistischen Natur zu einer deutlich gesteigerten Robustheit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Zum anderen bietet sie die Möglichkeit das Bewegungsverhalten der Flüssigkeit im Detail zu analysieren, und dieses auf lokale Einflüsse der Oberflächenstruktur zurückzuführen.

Diese Publikation wurde im International Journal of Adhesion and Adhesives, 55 (2014) 123-131 von Elsevier (<http://www.journals.elsevier.com/international-journal-of-adhesion-and-adhesives>; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.08.007>) publiziert.

Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: “*slow-moving*” analyses for *non-axisymmetric* drops on a flat silanized silicon wafer

Michael Schmitt^a, Rolf Hempelmann^a, Sven Ingebrandt^b, Walid Munief^b, Dan Durneata^a, Katja Groß^a, Florian Heib^{a,*}

^a Department of Physical Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

^b Department of Informatics and Microsystem Technology, University of Applied Sciences Kaiserslautern, 66482 Zweibrücken, Germany

(Accepted 15 August 2014; Available online 1 September 2014)

ABSTRACT

The determination and evaluation of contact angles on solid surfaces is a widely used procedure in industrial and scientific research. A number of good approaches exist, especially for axisymmetric drop shapes on horizontal surfaces. Generally, the reproducible analysis of contact angles on inclined surfaces is more difficult. Due to the non-axisymmetric drop shape, the contact angle determination using axisymmetric drop shape analysis (ADSA) is not possible. Commercial software fit one circle, ellipse or polynomial on the somehow determined drop shape. The recently published routine high-precision drop shape analysis determines the drop shape in a comprehensible way. Afterwards, the contact angles are computed by a non-tangential method. In this study, we present a first detailed data evaluation of measurements on a silanized silicon wafer. In this regard, it will be shown that the movement of the triple line and therefore the determination of specific contact angles are more complex than often described in the literature. The reproducibility of contact angles measurements often suffers from the optical identification of the triple line movements. In this contribution, a special fitting and also a novel statistical analysis of the contact angles is introduced. The first results in an overall properties analysis whereas the second results inter alia in so-called global values $E(p)$ for the contact angle, inclination angle, triple line velocity and covered distance of the first triple point. Both methods lead to contact angle data that are independent from “user-skills” and subjectivity of the operator.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Sessile drop, Inclined-plate, Downhill angle, Advancing angle, Receding angle, Uphill Angle, Wetting, Contact angle

1. Introduction

The number of publications using the determination of contact angles by sessile drop techniques has increased remarkably in recent years due to the advances in the preparation of functionalized and structured solid surfaces at both microscopic and sub-microscopic levels [1-9]. Theoretical and practical aspects of contact angle measurements are well-known [10-14] and especially together with *high-precision drop shape analysis* summarized in Schmitt and Heib [15]. In general, contact angle values depend significantly on the measuring method [16] and on the physical and chemical properties

of the surface [17,18]. In this regard, one of the most important things in this area is to build a standard method of measuring the advancing/receding contact angles on a surface in a reproducible manner to avoid misdirected conclusions from wetting experiments. For example, several publications exist concerning contact angle measurements on silicon wafers. All of them are distinguished by different surface pre-treatment procedures and measuring conditions. These differences for this one surface clearly illustrate the problem of contact angle measurements and the clear need of a subjectivity-free, reliable contact angle determination. Extrand et. al. [19] measured 56.6° and 42.1° for the advancing θ_a and receding θ_r contact angles, respectively, on inclined silicon wafers (100) without pre-treatment at room temperature. Kissinger et. al. [20] examined contact angles on silicon wafers after different pre-treatments. They concluded that hydrophilic silicon wafers results in contact angles between 0° and 6° and hydrophobic ones between 50° and 70° . However, the detailed measuring conditions were not provided in this report. Moreover, the measured contact angles are in some cases not sufficiently defined. For example, Soeno et. al. [21] determined static contact angles for ultra-water-repellent SiO_2 -films of around 166° by simply placing droplets onto the surface. They defined the measured contact angle as “equilibrium contact angle” which is a serious mistake. It is known that the static contact angle is highly affected by the surface roughness and chemical composition of the surface. During the drop generation the triple line has to move forward on formerly non-wetted area which results in a random advancing angle and no receding angle. But contact angle hysteresis $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \geq 0$ exists for every real solid-liquid-vapor system [22,23]. Furthermore, contact angle measurements are often performed using a very small amount of liquid and/or a highly porous solid surface. For example, Jo et. al. [24] used $2\mu\text{L}$ water and oil droplets on porous filter media and determined a contact angle of 133.5° for a polytetrafluoroethylene (PTFE) coated filter surface. Again, contact angles were not defined and the detailed measuring conditions were not explained. Additionally, there was no consideration of the influence of line tension on the contact angles and on the heterogeneous wetting behavior of liquids on porous surfaces. Over the past decade several researchers called attention to these problems and guidelines for contact angles measurements are summarized [25-27]. Nevertheless, even in surface science textbooks, the definitions of the advancing and receding contact angles vary. For example, Saguy et. al [28] identified the advancing contact angle as “when the contact angle did not increase significantly with drop volume increase”, they do similar for the receding contact angle. Whereas Drelich et. al. [29] measured the advancing and receding contact angle after the triple line advance or is retracted. On nearly ideal smooth solid surfaces, these differences may be small but they increase, if the surface roughness has an influence on the measured contact angles. This short summary illustrates that the obtained contact data is dependent on several subjective criteria of the operator, resulting in hardly comparable contact angle data. The intention of this contribution is the systematic and statistical analyses of dynamically measured data from drops onto a continuously inclining sample surface (inclining-plate technique), resulting in **non-axisymmetric** droplets. The main advantage of the inclining-plate technique is the simultaneous

determination of the advancing (moving the triple line to formerly non-wetted area) and receding (retracting the triple line to formerly wetted area) motions. Due to the force distribution onto the triple line by variation of the effective mass (= center of gravity if inclining a surface) and to distinguish these contact angles from contact angles measured on horizontal surfaces, the authors defined the advancing as downhill angle θ_d and the receding as uphill angle θ_u . The contact angle measurements are evaluated by the recently published HPDSA-routine but the presented statistical evaluation is without further ado transferable to purchasable contact angle software. Note that the downhill and uphill contact angles do not in general correspond to the advancing and receding angles [30,31] on horizontal surfaces. Contact angle measurements on inclined surfaces have an additional significance because they allow the calculation of the interfacial modulus [32] and the required force to slide drops on surfaces [33,34]. This knowledge is important for several industrial applications like printing, coating and cleaning technology. But the investigation of these differences will be topic of further publications. On the contrary, the intention is to illustrate a possible evaluation strategy to obtain reliable and comparable sets of contact angle data which are independent of the subjectivity of the operator. In this regard, the triple line motion is analyzed in detail by video recording of a small covered distance (= “*slow-moving*” analysis). The signal courses of the uphill and downhill angles are compared by applying a Gompertzian fitting procedure. The set of contact angles is also statistically analyzed by a counting procedure in dependence on the inclination angle φ , the drop velocity $vel(\varphi)$ and covered distance of the triple points s . This special approach leads to so-called global expectation values for contact angle $E(\theta)$, the inclination angle $E(\varphi)$, drop velocity $E(vel)$ and covered distance of the first triple point $E(s)$. Both presented evaluation strategies (Gompertzian and statistical analysis) are easily transferable to contact angle measurements on horizontal surfaces which are topic of current investigations.

2. Experimental

2.1. Materials

For the surface preparation, (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)trichlorosilane (FOTCS) was purchased from Sigma Aldrich and used as received. The siloxane coating was performed by a straightforward vapor deposition method [7]. For the presented study, a silicon wafer (p-type, 100) was thermally oxidized and subsequently cleaned with peroxomonosulphuric acid (H_2SO_4 (conc.) – H_2O_2 (30%) 1:1). Immediately after cleaning, the wafer was placed inside a desiccator together with the liquid silane $V(\text{FOTCS}) = 40\mu\text{L}$ on a watchglas. The pressure in the desiccator was reduced to 100 mbar and the reaction in the saturated FOTCS-atmosphere was allowed to proceed in the sealed desiccator for one hour. The whole coating procedure was performed in a glove box with dry nitrogen atmosphere. Before characterizing the surface, the coated silicon wafer was rinsed with pure ethanol and hexane followed by evaporation of the solvent with dry nitrogen.

2.2. Dynamic contact angle measurements

The contact angle measurements were performed by the video-based contact angle measurement system OCA20 (dataphysics, Filderstadt, Germany). The standard system was modified by a closed measuring chamber and a heated control plate to perform contact angle measurements under thermodynamic equilibrium conditions. Therefore, the measuring chamber was saturated with water vapor for at least two hours resulting in a constant vapor atmosphere. The measuring chamber contains 49 closable drilled holes of 1mm diameter which can be used as measuring positions to allow reproducing the positions. For this study ten measuring positions were used. The temperature was set to $30.0^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ and controlled by a Lauda Ecoline control head E100 and a cryothermostat RE194 (Lauda Dr. R. Wobser GmbH and co. KG, Lauda-Königshofen, Germany). The OCA20 monitored the temperature with two Pt100 sensors, one in the vapor atmosphere and one in the heated control plate. Ultra-pure water (Milli-Q® Type 1 ultrapure water system, Merck KGaA, Darmstadt, Germany, $\gamma_{(l,v)} = 72.39 \text{ mN/m}$ at 25°C) was the test liquid. A drop with a volume of $50\mu\text{L}$ was placed onto the surface with a dispense rate of $0.2\mu\text{L/s}$. The dynamic monitoring of the drop (25 frames per second) took place during continuously inclining the sample with $0.59^{\circ}/\text{s}$ (inclining-plate method).

2.3. AFM measurements

The surface roughness measurements were performed in tapping mode with the atomic force microscope Dimension 3100 (Digital instruments Veeco Metrology, Santa Barbara, USA). The surface roughness was computed after flattening the images (second order) to correct non-linearity of the piezoelectric scanner. Thereby, six different areas ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) of the coated silicon wafer were scanned. For every measuring position, seven values for the root mean square roughness (R_q) and the center line average (R_a) were determined.

3. Results and discussion

3.1. AFM measurements

The average roughness values R_a and R_q of the coated silicon wafer are $0.20 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$ and $0.26 \text{ nm} \pm 0.08 \text{ nm}$, respectively. Due to the nearly flat surface structure in combination with the contact angle measurements (see below) it can be assumed that the coating procedure results a nearly flat mono(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)siloxane (FOS) layer. Therefore, no significant effects of surface roughness on the contact angles hysteresis, as can be observed on rough surfaces [12,31], are expected.

3.2. Evaluation of the drop shape and triple line motion of the downhill and uphill side

Advancing θ_a and θ_r receding contact angles are often defined in dependence on the triple line motion on formerly non-wetted or wetted area. This kind of definition is dependent of the image resolution, the frame rate and the conditions used for the optical identification of the drop shape. For example in

Neumann et. al. [36] one picture of a sessile drop is recorded every two seconds, whereas Amirfazli et. al. [37] stored every four seconds one picture of the drop. In this publication, dynamic analysis is performed with 25 pictures per second. As a result, the motion of the triple line is observed in dependence on this frame rate (25 Hz). The local resolution strongly depends on the magnification and on the number of pixels from the CCD-camera of the contact angle equipment. The HPDSA is applicable to compute the drop shape in sub-pixel resolution and the effect of switching behavior of the pixels is further reduced by consideration of around 20 pixels. To analyze common definitions of dynamically measured contact angles ($\theta_d(\varphi)$, $\theta_u(\varphi)$), see above, additional parameters are computed from the exact triple point position in time and space. The triple line velocity relative to the inclination angle $vel(\varphi) = dx_{B1o}/d\varphi$, the boundary points x_{B1o} (triple points) and the covered distance relative to the position of the first boundary point s were calculated with the HPDSA-routine. Note that the motion of the triple line can be visualized with sub-pixel resolution in dependence of the time t or the inclination angle φ . The inclining-plate method was used in this study so defining the velocity relative to the inclination angle φ in $\mu\text{m}/^\circ$ is reasonable and by multiplying with the frame rate easily transferable in a velocity with a unit of $\mu\text{m}/\text{s}$. A typical contact angle measurement $\theta_d(\varphi)$ and the calculation of the triple line velocity $vel(\varphi)$ relative to the inclination angle for the downhill motion are shown in Fig. 1.

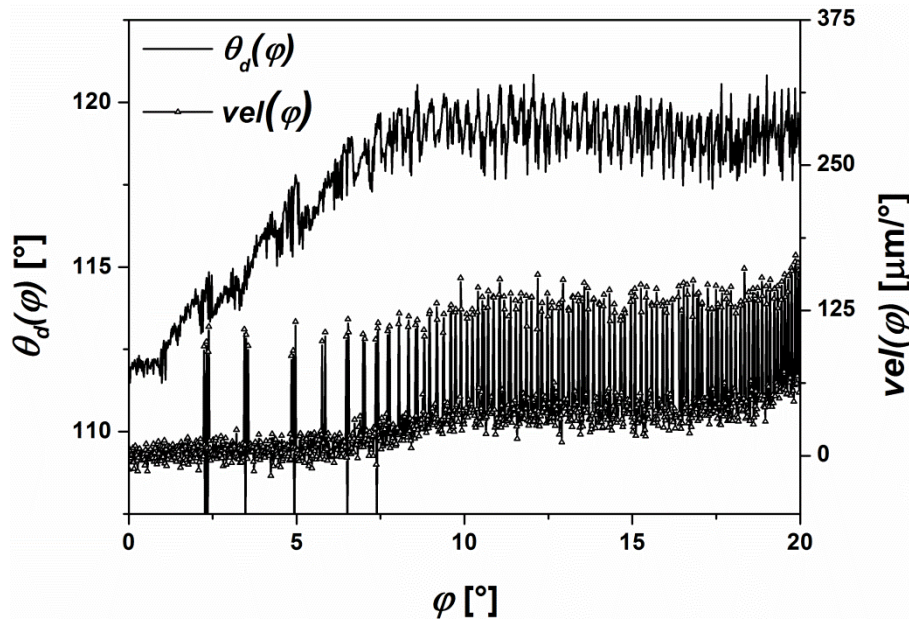


Fig 1. Contact angle measurement $\theta_d(\varphi)$ of the downhill motion on a silicon wafer, coated with FOS, and calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ relative to the inclination angle φ .

As Fig. 1 illustrates, the triple line velocity $vel(\varphi)$ of the downhill motion shows characteristic sharp positive signals (acceleration/deceleration) of around $125 \mu\text{m}/^\circ$ at an inclination angle of 2.5° , 3.5° and 5° , respectively. These signals correspond to a forward movement of the boundary point (acceleration/deceleration of the triple line) of about $10 \mu\text{m}$ and a pixel distance of about $18 \mu\text{m}$. The

negative signals of $vel(\varphi)$ illustrate a small and very short backwards movement of the triple line which is caused by the surface tension to retain the drop curvature. The range between an inclination angle $0^\circ \leq \varphi \leq 6^\circ$, Fig. 2, an initial pinning/induction motion of the triple line which is a step-by-step like progression is observed. These motions of the boundary point are difficult to observe with human eye and appear by a slight change of the grey-level in the recorded images.

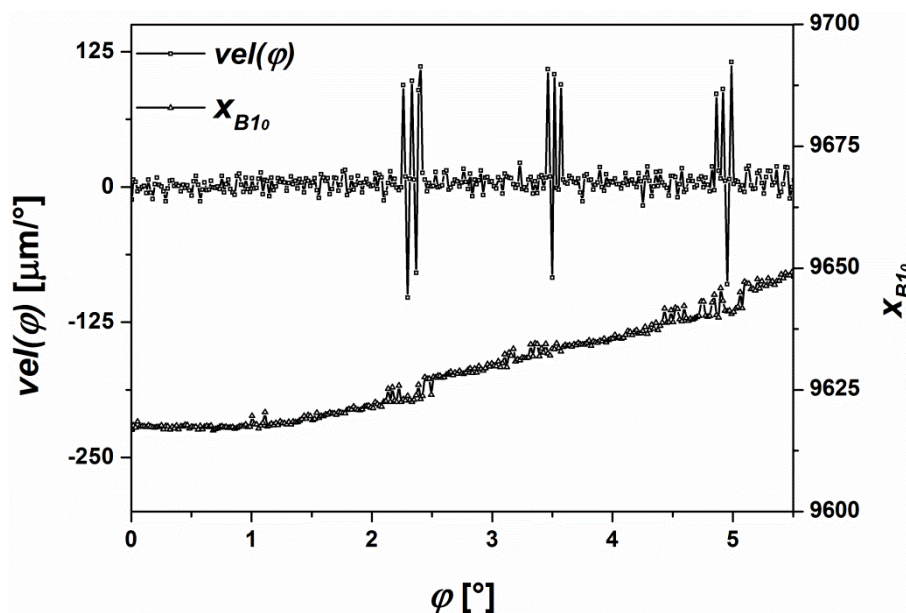


Fig 2. Calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ and coordinates of the boundary points x_{B10} for the downhill motion relative to the inclination angle φ between 0° and 5.5° . Small step-by-step like behavior is most likely an effect of the compensation of small energetic barriers (heterogeneities).

After this initial pinning/induction period ($\varphi \leq 5^\circ$ to 6°), a continuous “*slow-moving*” progression takes place ($\varphi \geq 7^\circ$). In this range, the signals for $vel(\varphi)$ are consistently positive and visible by a change of a pixel value (Fig. 3 right). At this point, the movement of the triple line is constant and the coordinates of the boundary points increases almost linearly (Fig. 3 left). This range will be the one of interest for the interpretation of contact angle data. Before this slightly visible triple line motion, the covered distance of the triple line is only a few pixels and can, therefore, only be observed by microscopic observation during the measurement, Fig. 3 right. As a result, even a very small motion of the triple line can be visualized due to the sub-pixel resolution of HPDSA.

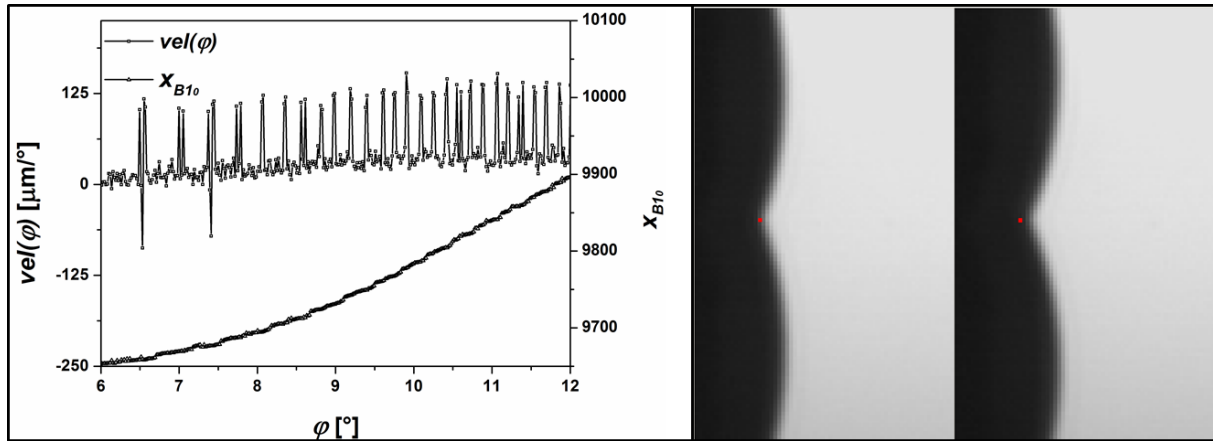


Fig 3. Left: Calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ and coordinates of the boundary points x_{B10} for the downhill motion at the transition from the initial pinning/induction to the continuous period ($\varphi = 6^\circ - 12^\circ$). Right: Illustration of the covered distance of the triple line between an inclination angle of 0° and 7.5° during the downhill motion. For a better visualization, the same pixel is colored red. Note that the drop shape is highly enlarged.

After the “slow-moving” range ($\varphi \geq 20^\circ$), the drop slides down the plate with high triple line velocities due to the continuously increasing inclination angle. These contact angles are strongly influenced by friction forces and fluid dynamics so that no reliable analysis is possible. Hence, this range is not considered for the contact angle analysis. The same procedure as for the downhill motion of the triple line was performed for the uphill motion. A typical curve shape of the contact angles relative to the inclination angle is shown in Fig. 4.

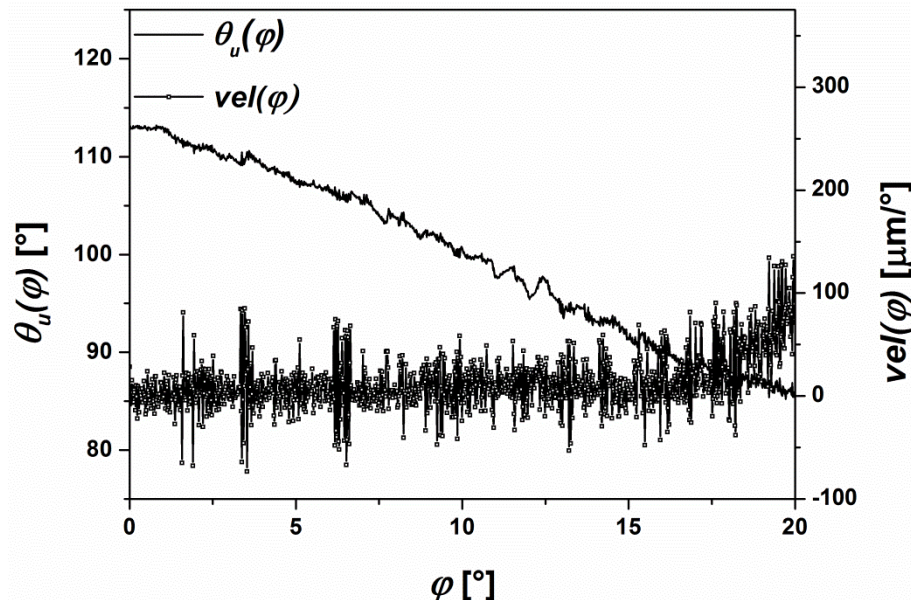


Fig 4. Contact angle determination $\theta_u(\varphi)$ for the uphill motion on a silicon wafer, coated with FOS, and calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ relative to the inclination angle φ .

The triple line motion of the uphill side is smaller than the one of the downhill side. For example, the distance covered between an inclination angle of 0° and 15° is only a few pixels, Fig. 5 right. The first

sharp signals (acceleration/deceleration) of about $80 \mu\text{m}/^\circ$ is visualized by the change of the boundary points x_{B1o} , Fig. 5 left. The initial pinning/induction period of the drop movement is more pronounced for the uphill side than for the downhill side, Fig. 1 and Fig. 4 (larger inclination angle range). Hence the continuous, constant movement is observed at higher inclination angles. To summarize, the movement of the triple line on an inclining plate is divided in three parts; firstly an “*initial pinning/induction*” period, secondly a continuous “*slow-moving*” period and thirdly a “*high velocity*” period.

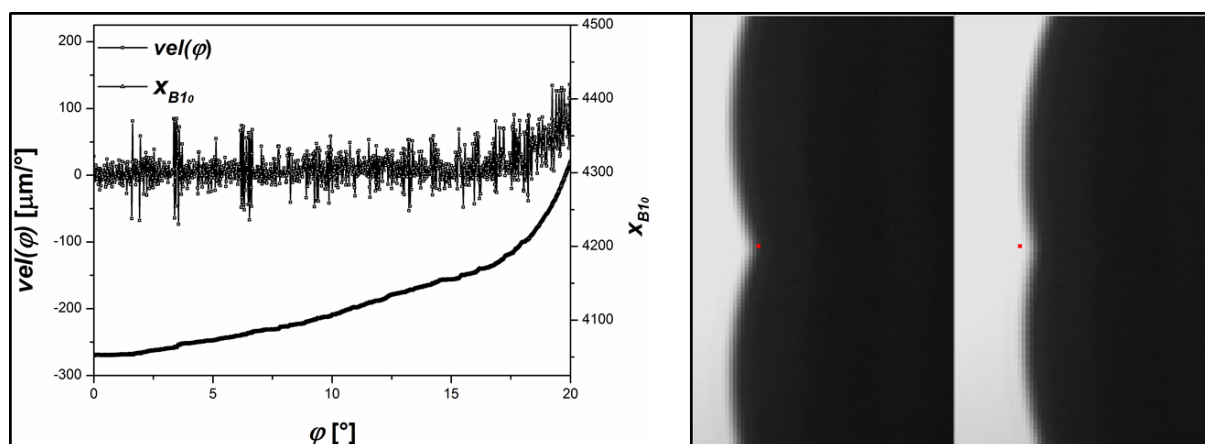


Fig 5. Left: Calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ and coordinates of the boundary points x_{B1o} for the uphill motion relative to the inclination angle φ between 0° and 20° . Right: Illustration of the covered distance of the triple line between an inclination angle of 0° and 15° during the uphill motion. For a better visualization, the same pixel is colored red. Note that the drop shape is highly enlarged.

Especially the transition from the initial pinning/induction to the slow-moving period is of major importance, because the downhill/advancing and uphill/receding contact angles are defined and measured in this range. As figure 1 and 4 illustrate, more than one characteristic downhill, respectively uphill angle can be identified on the basis of the triple line velocity $vel(\varphi)$ or the change of the boundary points dx_{B1o} in dependence of the resolution in time and space. For example, if the video recording took place with different frame rates (different resolutions in time) the identification of the triple line movement and therefore the determination of the one downhill and the one uphill contact angle is different as demonstrated in this section. Furthermore, the contact angle on a solid surface is dependent on the local physical and chemical conditions which also vary in dependence on the local position. As a result, more than one specific downhill and uphill angle can be determined on a real solid surface. In this regard, a statistical analysis of contact angle data (Sections 3.3-3.5) maintained by a dynamic contact angle measurement is reasonable to obtain statistical valid average expectation values for the contact angles and to analyze surface properties more in detail.

3.3. Comparison of the downhill and the uphill angles

As illustrated in Section 3.2 on the analysis of the velocities, the contact angle evaluation results in different characteristic regions for the drop movement. At small inclination angles between 0° and

6.5°, the triple line moves more step-by-step. During the measurement these motions are hardly detectable by the macroscopic observations and strongly dependent on the pixel resolution. At an inclination angle of about 7.5°, the triple line motion of the downhill side is continuous, whereas the triple line motion of the uphill side stays step-by-step like. The resulting courses of contact angles $\theta_m(\varphi)$ have a clear decrease in contact angle for the uphill motion and a smaller increase in contact angle for the downhill motion (Fig. 6 left, Fig. S1 in the Supplementary materials)¹.

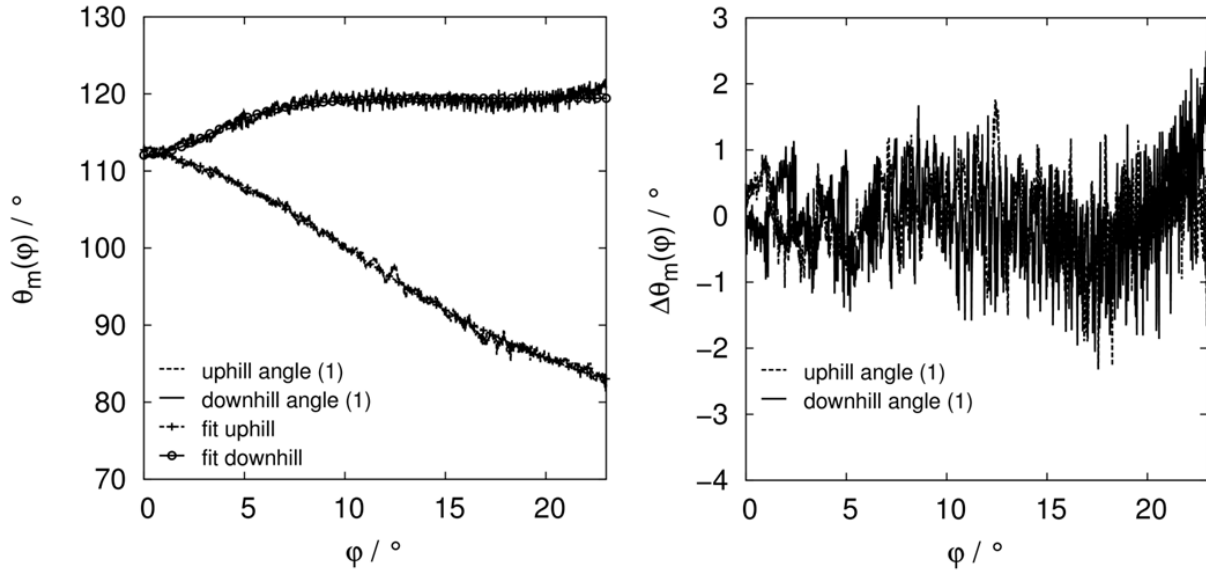


Fig 6. Left: Calculated contact angle $\theta_m(\varphi)$ by HPDSA for an FOS-coated silicon wafer. The fit function shows a good correlation with the course of the downhill and uphill angle. Right: The residuals $\Delta\theta_m(\varphi) = \theta_m(\varphi) - f(\varphi)$ relative to the modified Gompertzian functions $f(\varphi)$. A correlation between the downhill and uphill angles is clearly visible for $\varphi \geq 8^\circ$.

The signal courses can be described by using a modified Gompertzian function [38],

$$f(\varphi) = \theta_{shift} + A \cdot \exp(-\exp(-k(\varphi - \varphi_{shift}))), \quad (1)$$

which is fitted resulting in an average curve shape course of the contact angles $\theta_{d,u}(\varphi)$. The fitting parameters θ_{shift} , A , k and φ_{shift} for the FOS-coated silicon wafers are provided in Tables 1 and 2.

Table 1

Data of the fitting of a sessile drop measurement for the uphill angle $\theta_d(\varphi)$, calculated with HPDSA. Data from 10 independent measurements are shown.

No.	$\theta_{shift}[^\circ]$	$A[^\circ]$	$k[1/^\circ]$	$\varphi_{shift}[^\circ]$	$f(0^\circ) = \theta_{d_i}[^\circ]$	$f(11^\circ) = \theta_d(11^\circ)[^\circ]$
M01	113.94	-37.85	0.123	10.03	112.7	98.4
M02	111.06	-36.67	0.090	11.53	108.9	98.2
M03	109.84	-39.49	0.075	12.21	106.6	96.6
M04	108.74	-35.80	0.085	11.12	106.0	95.7
M05	104.48	-27.51	0.115	9.44	103.1	92.6
M06	112.50	-41.13	0.075	11.33	108.5	97.7
M07	110.60	-36.50	0.096	10.58	108.3	96.6
M08	109.01	-31.90	0.111	10.25	107.6	96.3
M09	106.12	-32.59	0.086	11.50	103.9	94.6
M10	110.60	-43.98	0.055	11.31	103.8	94.7

Table 2

Data of the fitting of a sessile drop measurement for the uphill angle $\theta_u(\varphi)$, calculated with HPDSA. Data from 10 independent measurements are shown.

No.	$\theta_{shift}[^\circ]$	$-A[^\circ]$	$k[1/^\circ]$	$\varphi_{shift}[^\circ]$	$f(0^\circ) = \theta_{u_i}[^\circ]$	$f(11^\circ) = \theta_u(11^\circ)[^\circ]$
M01	111.97	7.47	0.464	3.20	112.1	119.2
M02	107.01	12.05	0.231	4.38	107.8	116.7
M03	105.11	11.45	0.260	4.06	105.8	114.8
M04	104.28	10.10	0.279	-1.73	106.3	113.6
M05	104.28	7.90	0.375	-3.38	104.5	111.7
M06	101.08	16.76	0.194	-0.01	107.2	116.0
M07	101.96	13.90	0.208	0.10	107.0	114.5
M08	101.55	12.23	0.231	0.04	106.0	112.8
M09	104.41	8.49	0.330	-3.27	104.9	112.3
M10	100.16	15.89	0.158	3.66	102.8	111.8

The variance between the measurements decreases with increasing inclination angle. Further analysis on different surfaces have to take place to evaluate the variance in terms of correlation with the possible local surface defects or with differences in the initial conditions (drop base diameter, drop volume, etc.). The residuals $\Delta\theta_m(\varphi)$ for the downhill and uphill angle,

$$\Delta\theta_m(\varphi) = \theta_m(\varphi) - f(\varphi), \quad (2)$$

have different curve shapes in the range of 0° to 12° (Fig. 6 right). In this region the triple line movements of the downhill and uphill side are independent of one another. At an inclination angle of about 7.5° , the triple line movement of the downhill side is continuous and therefore the velocity of the triple line $vel(\varphi)$ is always greater than zero. In comparison, the movement of the triple line of the uphill side is much smaller, slower and more step-by-step like. Above 17° of inclination, the triple line of the downhill and the uphill side move continuously. In this region the residuals $\Delta\theta_m(\varphi)$ for the downhill and uphill angles show similar courses which illustrate that a correlation between both angles

exist. Due to the movement of the downhill angle, the drop shape of the uphill side is flattened until this side is carried away. Then, the motion of the uphill side depends on the motion of the downhill side, resulting in similar residuals (Fig. 6 right). This range is the one called “high velocity” period.

3.4. Statistical analysis of the contact angle data

The contact angle evaluation results in more than one specific contact angle. To analyze the measurements in detail, a classification of contact angles is reasonable using two conditions; firstly contact angles during a constant rate of the triple line $\theta_m(\varphi)_{(con.during)}$ (zero or limited) and secondly contact angles during an acceleration/deceleration of the triple line. In the second case, a classification into contact angles before $\theta_m(\varphi)_{(accel.before)}$, during $\theta_m(\varphi)_{(accel.during)}$ or after the acceleration $\theta_m(\varphi)_{(accel.after)}$ makes sense. This procedure corresponds to an automatable read-out of the common classical definitions of downhill/advancing and uphill/receding angles before wetting, after wetting and at specific positions (inclination angles). For analysis special counting and readout algorithm is applied. The procedure is illustrated in Fig. 7 for the contact angles after the acceleration of the triple line $\theta_m(\varphi)_{(accel.after)}$.

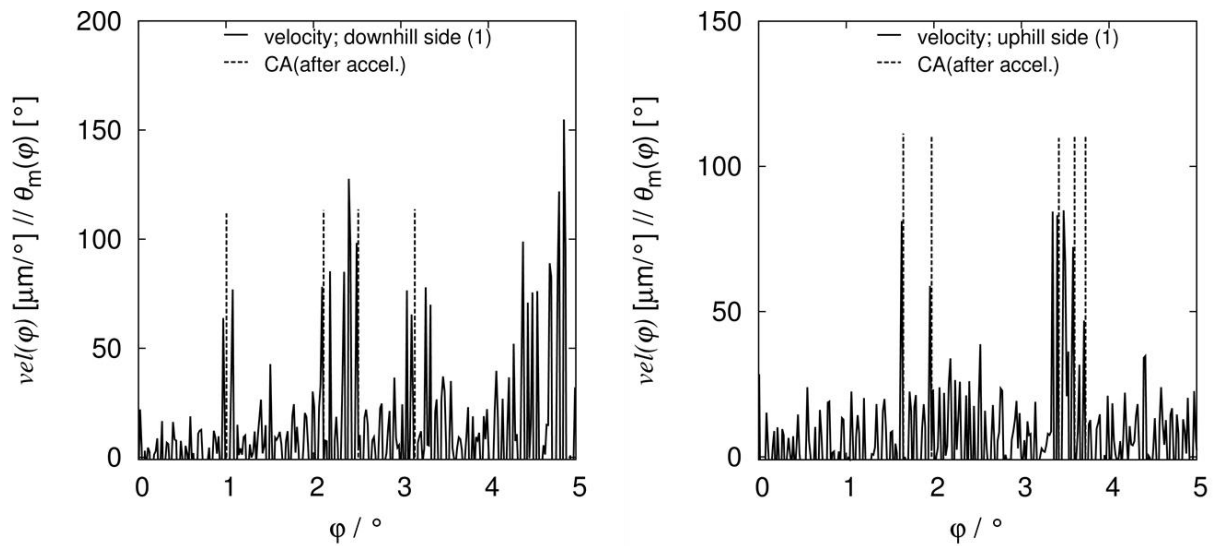


Fig 7. Example for the readout of $\theta_m(\varphi)_{(accel.after)}$ in dependence on the calculated triple line velocity $vel(\varphi)$ between an inclination angle of $0 \leq \varphi \leq 5^\circ$.

Beside the contact angle θ , the tilting angle φ , the velocity of the triple point vel and the distance relative to the first triple point s are chosen as parameters p in this study. The number of the considered data points is the result of setting a limit value lv ($50 \mu\text{m}/^\circ$) for the change in the velocity Δvel from temporally adjacent images Table 3.

Table 3

Conditions for the automatic read-out algorithm to determine the specific contact angle events in dependence on the limit value lv

Contact angle	Conditions	Note
Before acceleration	$\Delta vel_{t/t+1} > lv$	Sensitive to acceleration
	$ \Delta vel_{t/t-1} < lv$	
During acceleration	$ \Delta vel_{t/t-1} > lv$	Sensitive to de – and acceleration
	$ \Delta vel_{t/t+1} < lv$	
After acceleration	$ \Delta vel_{t/t+2} < lv$	Deceleration followed by constant rate
	$\Delta vel_{t/t-1} < lv$	
Constant rate	$ \Delta vel_{t/t-2} < lv$	
	$ \Delta vel_{t/t-1} < lv$	
	$ \Delta vel_{t/t+1} < lv$	
	$ \Delta vel_{t/t+2} < lv$	

After the readout procedure, the expectation values $E(p)$ and standard deviations $\sigma(p)$ are calculated,

$$E(p) = \sum p_i / \sum \frac{p_i}{p_i} \quad (3)$$

$$\sigma(p) = \sqrt{\left(\sum \frac{p_i}{p_i} - 1\right)^{-1} \sum (p_i - E(p))^2} \quad (4)$$

This procedure results in density distributions relative to the investigated parameters, [Fig. 8](#). If the parameters p are independently investigated, so-called global values for the expectation values $E(p)$ and the standard deviations $\sigma(p)$ are accessible ([Table 4](#) and [Table 5](#) in [Section 3.5](#)). Four independent parameters in ten measurements result in 40 expectation values and standard deviations for every specific contact angle ([Tables SI-SIV in the Supplementary materials](#) see Footnote 1). A dependent analysis for every parameter is also possible, which will be described in an additional publication. The density distributions for the downhill and uphill motion, [Fig. 8](#) and [Fig. S3 in the Supplementary material](#) (see Footnote 1), demonstrate a different behavior often resulting in a significant difference from a monomodal distribution. For example for the contact angle data during a constant rate (con.during), a bimodal distribution with first strong maximum at small inclination angles and a small maximum at a large contact angle clearly indicates an initialization period of the “slow-moving” motion of the droplet. Such a behavior is also visible by the analysis for acceleration events (figure 8, $\theta_{d,u}$ vs. $E(\varphi_{d,u})$). In this case, the second but small maximum at large inclination angles and small contact angles is caused by the correlation between the uphill and downhill angles. The density distributions of the downhill angles are monomodal with a clear maximum. These differences are caused by the different triple line motions of the downhill and uphill side.

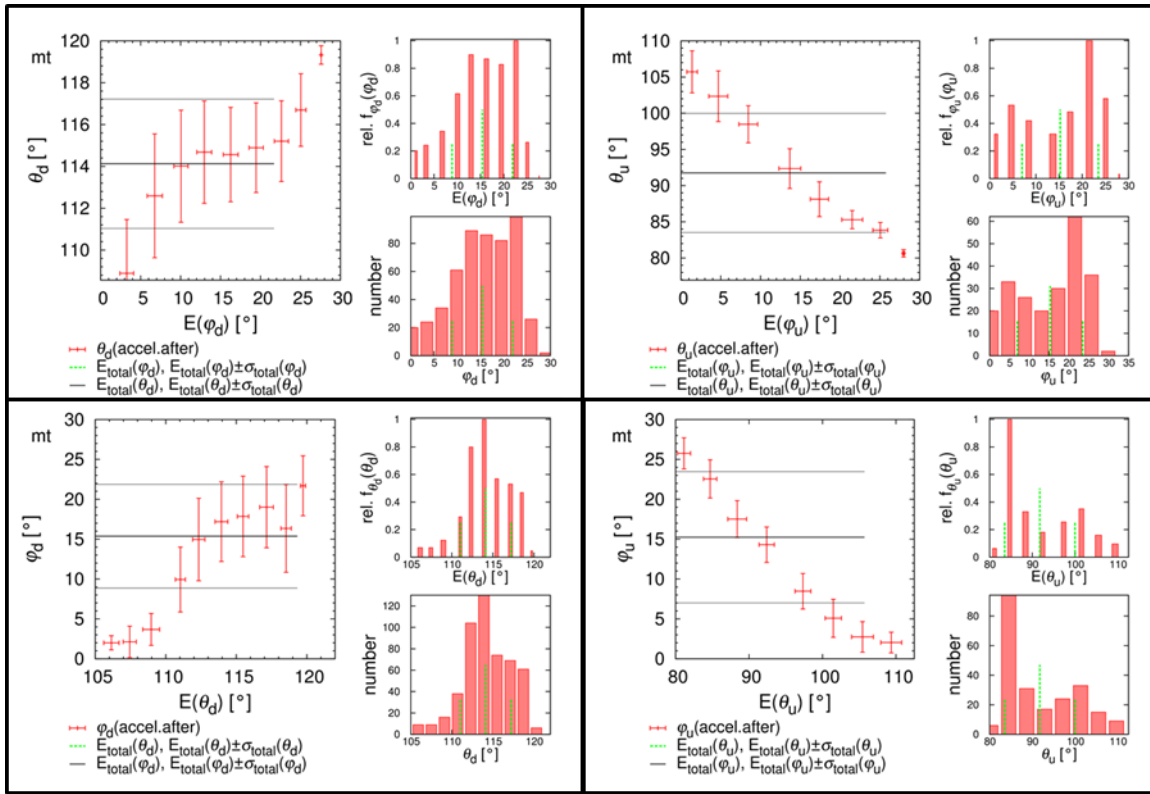


Fig 8. Example for the calculation of the density distributions for the downhill and uphill motion for the total measurements (mt) with $\theta_d(\varphi)_{\text{accel. after}}$ (top left), $\varphi_d(\theta)_{\text{accel. after}}$ (bottom left), $\theta_u(\varphi)_{\text{accel. after}}$ (top right) and $\varphi_u(\theta)_{\text{accel. after}}$ (bottom right) as dependent parameters.

A first motion at the downhill side is detected at an inclination angle of about 2.5° and reaches the state of a continuous motion at about 7.5° . Up to 25° , this motion increases with multiple acceleration and deceleration events. As a consequence, the average contact angles before, during and after the acceleration are located in this region. In contrast to this, the contact angles during a constant rate are located at small inclination angles during the induction period of the motion and show their maximum values between 0° and 5° . The motion of the uphill side reaches the state of a continuous motion at an inclination angle greater than 15° . As a consequence, most of the contact angle data before, during and after the acceleration are located in this region and the maxima of the density distributions are at high inclination angles. Especially the contact angles before, during and after the acceleration of the triple line illustrate the existence of the correlation of the downhill and uphill angles. As stated before, the fact that the downhill motion reaches the state of a continuous motion at smaller inclination angles, results in an increase of the drop diameter. As a consequence, the uphill angles decrease during a constant motion until a critical drop curvature is reached. At this point, the uphill angle reaches its continuous state which is much smaller.

3.5. Analysis of the average global values for all measurements

As shown in the [Section 3.4](#), the statistical evaluation of the measurements results in individual and global values for the inclination angles, contact angles, velocity and the covered distance of the triple

points. This approach is suitable because it was demonstrated in the previous section that more than one specific contact angle can be observed during one measurements resulting in a specific density distribution. Therefore, it is more reasonable to perform a statistical analysis of independent measurements to characterize surface properties instead of taking only one value, for example one specific downhill/advancing and uphill/receding contact angle per measurement which is much more affected by e.g. the optical observation with human eye, resolution of the measurement etc. Also the effect of clear outliners like M05 in [Table 1](#) and [Table 5](#) can only be correctly addressed by a statistical analysis of a number of measurements. The global expectation values and standard deviations obtained by statistically analyzing all measurements (mt) of the FOS-coated silicon wafer are summarized in [Table 4](#). For reasons of comparability, the global values for every measurement (M01-M10) for the downhill events after the acceleration are summarized in [Table 5](#) (see [Table S1-S4 Supplementary material](#) (see Footnote 1) for all global values and standard deviations for every contact angle event). The global value of the inclination angle $E(\varphi)$ for the downhill side generally differ from the one of the uphill side, [Table 4](#), which means that these characteristic contact angle events are observed at different times during a dynamic contact angle measurement.

Table 4

Global expectation values and standard deviations for the inclination angle φ , contact angle θ , velocity vel and the distance relative to the triple point s , computed for all measurements (mt).

	$E(\varphi)$ [°] $E(\theta)$ [°] $E(vel)$ [μm/°] $E(s)$ [μm]	$\sigma(\varphi)$ [°] $\sigma(\theta)$ [°] $\sigma(vel)$ [μm/°] $\sigma(s)$ [μm]	Count number		$E(\varphi)$ [°] $E(\theta)$ [°] $E(vel)$ [μm/°] $E(s)$ [μm]	$\sigma(\varphi)$ [°] $\sigma(\theta)$ [°] $\sigma(vel)$ [μm/°] $\sigma(s)$ [μm]	Count number
Total	17.54	8.82	468	Total	17.07	7.34	895
$\theta_u(\varphi)_{accel.before}$	89.33	8.73	468	$\theta_d(\varphi)_{accel.before}$	115.37	3.29	895
	282.82	593.58	468		183.85	455.86	895
	489.98	632.63	468		595.12	624.28	895
	17.90	8.79	1142		16.90	7.49	2665
Total	89.08	8.78	1142	Total	114.89	4.75	2665
$\theta_u(\varphi)_{accel.during}$	446.07	1058.63	1142	$\theta_d(\varphi)_{accel.during}$	282.70	1357.65	2665
	579.64	764.33	1142		616.92	698.43	2665
	15.24	8.23	229		15.37	6.50	523
Total	91.75	8.23	229	Total	114.13	3.09	523
$\theta_u(\varphi)_{accel.after}$	81.16	245.00	229	$\theta_d(\varphi)_{accel.after}$	47.98	116.59	523
	234.11	321.66	229		363.95	306.41	523
	11.95	6.87	8621		10.13	6.77	5797
Total	95.39	7.49	8621	total	112.55	3.59	5797
$\theta_u(\varphi)_{con.during}$	25.28	84.61	8621	$\theta_d(\varphi)_{con.during}$	31.65	78.75	5797
	96.48	146.98	8621		177.33	253.18	5797

As a consequence, taking characteristically contact angles at the same image, respectively at the same inclination angle, result in a mistake and in a wrong determination of the contact angle hysteresis. This value is often used in literature to characterize surface properties, e.g. surface roughness. In particular, the statistical evaluation of contact angles demonstrates the influence of the position (in time and space) where the contact angles are measured on the contact angle hysteresis. Using the global values for all measurement from [Table 4](#) this results in a contact angle hysteresis of $\Delta E(\theta_{accel.before}) = 26.0^\circ$,

$\Delta E(\theta_{\text{accel.during}}) = 25.8^\circ$, $\Delta E(\theta_{\text{accel.after}}) = 22.4^\circ$ and $\Delta E(\theta_{\text{con.during}}) = 17.2^\circ$. As can be seen, a difference of about 3.6° between the contact angle hysteresis before the acceleration of the triple line and after the acceleration of the triple line exists. This fact is especially interesting, because the characteristic downhill/advancing and uphill/receding contact angles are often defined before or after the acceleration of the triple line in literature.

Table 5

Example for global expectation values and standard deviations for all parameters for the contact angle events after the acceleration of the triple line during the downhill motion.

	$E(\varphi)$ [°]	$\sigma(\varphi)$ [°]			$E(\varphi)$ [°]	$\sigma(\varphi)$ [°]	
	$E(\theta)$ [°]	$\sigma(\theta)$ [°]			$E(\theta)$ [°]	$\sigma(\theta)$ [°]	
	$E(vel)$	$\sigma(vel)$	Count		$E(vel)$	$\sigma(vel)$	Count
	[$\mu\text{m}/^\circ$]	[$\mu\text{m}/^\circ$]	number		[$\mu\text{m}/^\circ$]	[$\mu\text{m}/^\circ$]	number
	$E(s)$	$\sigma(s)$			$E(s)$	$\sigma(s)$	
	[μm]	[μm]			[μm]	[μm]	
M01	13.14	5.45	58	M06	17.34	6.49	54
	118.19	1.56	58		116.01	1.90	54
	48.33	82.79	58		82.19	298.33	54
	407.85	327.15	58		441.80	425.01	54
M02	16.62	7.55	55	M07	15.27	5.68	61
	116.51	3.10	55		114.11	1.31	61
	41.48	68.28	55		37.98	35.83	61
	344.48	289.39	55		388.13	267.22	61
M03	16.20	6.59	54	M08	15.20	6.68	48
	114.67	2.49	54		112.11	1.81	48
	43.11	73.98	54		49.90	52.47	48
	326.32	292.74	54		398.10	281.78	48
M04	15.59	6.67	55	M09	16.31	6.70	38
	112.98	1.76	55		111.67	1.88	38
	37.14	44.36	55		65.99	89.95	38
	364.35	277.07	55		415.82	323.73	38
M05	12.42	5.21	54	M10	16.11	6.78	46
	111.07	1.85	54		112.44	3.23	46
	32.28	70.84	54		48.68	101.46	46
	248.08	242.10	54		309.69	280.21	46
total	15.37	6.50	523				
	114.13	3.09	523				
	47.98	116.59	523				
	363.95	306.41	523				

In this regard, it has to be considered that a coated silicon wafer with almost negligible influence of the surface roughness on the contact angles was used in this study. Using a sample with significant surface roughness results in an additionally increase in the difference of contact angle hysteresis. Furthermore, the global expectation values for the velocity $E(vel)$ and for the relative distance of the triple point $E(s)$ demonstrate that the characteristics of the motion of the downhill side significantly differs from the one of the uphill side. Due to the fact that the downhill side reaches the state of a continuous triple line motion at smaller inclination angles, the covered distance and the count number of the downhill angles before, during and after the acceleration is higher. This fact is in accordance with the evaluation of the residuals using the Gompertzian fitting procedure, as described in [Section](#)

3.3. As a consequence, the influences on the dynamic contact angles at the downhill side, respectively uphill side are not the same.

4. Conclusion

Within this contribution, two recently developed approaches for a comparable contact angle analysis for non-axisymmetric drop shapes (easily transferable for horizontal measurements) are presented and compared. These approaches may be one way to fulfil the dire need of a reproducible and reliable contact angle determination method. From the experimental point of view multiple drops with sufficient volume (0.05mL) to prevent line tensions effects were measured on a freshly FOS-coated hydrophobic flat silicon wafer resulting in apparent downhill $\theta_d(\varphi)$ and uphill contact angles $\theta_u(\varphi)$ larger than 110° , 90° respectively. The probe position, the temperature, the vapor phase and the inclination rate are controlled to ensure reproducibility. Storing and naming of these relevant parameters (as shown in this and former publications [15,16,31]) is unusual. But even more unusual is the data evaluation presented afterwards. Typically, the operator tilts the surface until a macroscopic first movement of the drop is observed by human eye. Then, at this position in time and space the downhill/advancing and the uphill/receding angle are often calculated by mostly imprecise tangential methods. So, the first step of data evaluation was using *high-precision drop shape analysis*, HPDSA, allowing drop shape transformation in x-y-coordinates and mathematically determining of reliable curve shapes for the downhill and the uphill contact angle $\theta_{u/d}(\varphi)$. This results in the *first approach for reliable contact angle data evaluation*, a fitting procedure to transfer the huge number of data points (φ : $\theta_{u/d}$) (25 frames per second) in only four parameters. This Gompertzian procedure describes the average drop behavior corresponding to the contact angles in detail, [Tables 1 and 2](#). Multiple analyses can be performed like easy identification of outliers or variance analysis in-between the different positions which results for the presented surface in the identification of an initial time (variance reduces for larger inclination angles). This fitting-approach is very useful to investigate overall properties, material parameters of flat surfaces or dependencies from the experimental parameters like drop size, temperature, inclination rate. As shown in this contribution the residual analysis (that means the difference between the fitting and the experiment) leads to more specific information about the surface and the drop behavior. For example the correlation between the downhill and the uphill angle is shown which *inter alia* illustrates that these angles are not necessarily the same as the advancing and receding angles measured on horizontal surfaces. In combination with the high quality data obtained from the HPDSA specific tilting angle ranges which are the “*initial pinning/induction*”, the “*slow-moving*” and the “*high velocity*” phase are identified. Both initial and moving behaviors have additional influencing parameters like initial conditions (diameter) and fluid dynamics. The *second approach for reliable contact angle data evaluation* is a method computing in a statistical manner from contact angle data in the “slow moving” range additional information. Therefore the four dimensional points (inclination angle φ : contact angle θ : triple point velocity vel : covered distance of

the triple point s) are analyzed and proceeded as introduced within this publication. Depending on the parameter which is investigated this approach results in density distributions which are specific for the investigated surface. Even without separately considering interdependency between these parameters this approach leads to so-called global expectation values and standard deviations for the specific distributions of the analyzed downhill and uphill motions, [Tables 4 and 5](#). The small covered distance for the uphill and the downhill side clearly demonstrates the enhancing of the contact angle method itself by the statistical analysis to have a fine local resolution. Such high resolution is necessary if very advanced surface with defined roughness, chemical composition and so on are investigated.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Prof. W. Possart for his support.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.08.007>.

References

- [1] A. Nakajima, Y. Nakagawa, T. Furuta, M. Sakai, T. Isobe, S. Matsushita, Sliding of Water Droplets on Smooth Hydrophobic Silane Coatings with Regular Triangle Hydrophilic Regions, *Langmuir* 2013; 29: 9269-9275.
- [2] S. Suzuki, A. Nakajima, K. Tanaka, M. Sakai, A. Hashimoto, N. Yoshida et al., Sliding behavior of water droplets on line-patterned hydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 2008; 254: 1797-1805.
- [3] K. Pedersen, J. Bottinger, M. Sridharan, M. Sllassen, P. Eklund, Texture and microstructure of Cr_2O_3 and $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 2010; 518: 4294-8.
- [4] D.F. Cheng, C. Urata, B. Mashedier, A. Hozumi, A Physical Approach To Specially Improve the Mobility of Alkane Liquid Drops, *J. Am. Chem. Soc.* 2012; 134: 10191-9.
- [5] C.W. Extrand, Contact angles and hysteresis on surfaces with chemically heterogeneous islands, *Langmuir* 2003; 19: 3793-6.
- [6] S.M.M. Ramos, E. Charlaix, A. Benyagoub, Contact angle hysteresis on nano-structured surfaces, *Surf. Sci.* 2003; 540: 355-362.
- [7] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäuser, S. Ingebrandt, Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization, *Thin Solid Films* 2006; 510: 175-180.

- [8] R. Lanche, L.E. Delle, M. Weil, X.T. Vu, V. Pachauri, W.M. Munief et al., Routine fabrication of reduced grapheme oxide microarray devices via all solution processing, *Phys. Status Solidi A* 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201200910>
- [9] M. Krunk, T. Dedova, I.O. Acik, Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers, *Thin Solid Films* 2006; 515: 1157-1160.
- [10] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, Contact angle measurement and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999; 81: 167-249.
- [11] H. Kamusewitz, W. Possart, The static contact angle hysteresis obtained by different experiments for the system PTFE/water, *Int. J. Adh. Adh.* 1985; 5: 211-5.
- [12] H. Kamusewitz, W. Possart, Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle, *Appl. Phys. A* 2003; 76: 899-902.
- [13] A.I. Rusanov, Surface thermodynamics revisited, *Surf. Sci. Rep.* 2005; 58: 111-239.
- [14] A. Ulman, Wetting studies of molecularly engineered surfaces, *Thin Solid Films* 1996; 273: 48-53.
- [15] M. Schmitt, F. Heib, High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis, *J. Chem. Phys.* 2013; 139: 134201. <http://dx.doi.org/10.1063/11.4822261>.
- [16] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, Experimental investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surfaces Part I: Flat silicon oxide surfaces, *Z. Phys. Chem.* 2014; 228: 11-25.
- [17] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: Wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis, *Langmuir* 1999; 15: 3759-3766.
- [18] D. Öner, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability, *Langmuir* 2000; 16: 7777-7782.
- [19] C.A. Extrand, Y. Kumagai, Liquid-Drops on an inclined Plane – the Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force, *J. Colloid Interface Sci.* 1995; 170: 515-521.
- [20] G. Kissinger, W. Kissinger, Hydrophilicity of Silicon-Wafers for Direct Bonding, *Physica Status Solidi a-Applied Research* 1991; 123: 185-192.
- [21] T. Soeno, K. Inokuchi, S. Shiratori, Ultra-water-repellent surface: fabrication of complicated structure of SiO₂ nanoparticles by electrostatic self-assembled films, *Appl. Surf. Sci.* 2004; 237: 543-7.
- [22] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul, The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces, *Colloids Surf. A* 1999; 156: 271-9.

- [23] R.-D. Schulze, W. Possart, H. Kamusewitz, C. Bischof, Youngs Equilibrium Contact-Angle on Rough Solid-Surfaces. 1. An Empirical Determination, *J. Adhesion Sci. Technol.* 1989; 1: 39-48.
- [24] Y.M. Jo, B.H. Park, M.-H. Lee, S. B. Kim, Evaluation of the surface properties of PTFE foam coating filter media using XPS and contact angle measurements, *Appl. Surf. Sci.* 2011; 257: 3709-3716.
- [25] J. Drelich, Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface Innovations* 2013. <http://dx.doi.org/10.1680/si.13.00010>.
- [26] D.J. Kwok, C.N.C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok et al., Measuring and interpreting contact angles: a complex issue, *Colloids Surf. A.* 1998; 142: 219-235.
- [27] A. Marmur, *Annu. Solid-Surface Characterization by Wetting, Rev. Mater. Res.* 2009; 39: 473-489.
- [28] S. Saguy, T. S. Meiron, A. Marmur, Contact angle measurement on rough surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 2004; 274: 637-644.
- [29] J. Drelich, J. D. Miller, R. J. Good, The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble technique, *J. Colloid Interface Sci.* 1996; 179: 37-50.
- [30] B. Krasovitski, A. Marmur, Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate, *Langmuir* 2005; 21: 3881-5.
- [31] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, Experimental investigation of dynamic Contact Angles on Horizontal and Inclined Surfaces Part II: Rough Homogeneous Surfaces, *Z. Phys. Chem.* 2014. <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-2014-0484>.
- [32] R. Tadmor, Misconceptions in Wetting Phenomena, *Langmuir* 2013; 29: 15474-5.
- [33] C.G.L. Furmidge, Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention, *J. Colloid Interface Sci.* 1962; 17: 309-324.
- [34] A.I. ElSheribini, A.M. Jacobi, Retention forces and contact angles for critical liquid drops on non-horizontal surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 2006; 299: 841-9.
- [35] M.J. Santos, S. Velasco, J.A. White, Simulation Analysis of Contact Angles and Retention Forces of Liquid Drops on Inclined Surfaces, *Langmuir* 2012; 28: 11819-11826.
- [36] A. Kalantarian, R. David, J. Chen, A. W. Neumann, Simultaneous Measurement of Contact Angle and Surface Tension Using Axisymmetric Drop-Shape Analysis-No Apex (ADSA-NA), *Langmuir* 2011; 27: 3485-3495.
- [37] A. Amirfazli, E. Pierce, F. J. Carmona, Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments, *Colloids Surf. A* 2008; 323: 73-82.
- [38] M. Schmitt, R. Schulze-Pilot, R. Hempelmann, Kinetics of bulk polymerization and Gompertz's law, *PCCP* 2011; 13: 690-5.

Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids

In dieser Publikation wurde das Benetzungsverhalten verschiedener alkylierter (AIL) und fluorierter ionischer Flüssigkeiten (FIL) auf verschiedener Testoberfläche untersucht. In Bezug auf Benetzungsexperimente besitzen ionische Flüssigkeiten aufgrund der einfachen Herstellungsweise, vernachlässigbaren Dampfdrucks, hohe Reinheit und geringe Löslichkeit in Wasser ein großes Potenzial. Eine besondere Herausforderung war hier die reproduzierbare Kontaktwinkelbestimmung. Besonders die fluorierten ionischen Flüssigkeiten zeigen ein starkes Pinning Verhalten, was in sehr stark asymmetrischen Tropfenkonturen unter Krümmungsänderung des Meniskus und Kontaktwinkel von annähernd 0° resultierte. In diesem Bereich hat sich besonders der entwickelte „Fast-Circle-Fit (FCF)“ für eine reproduzierbare Auswertung bewährt. Die entsprechende Analyse der HPDSA Daten führte zu einer reproduzierbaren Bestimmung der Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit der Änderung der Tripellinienpunkte, so dass die statische Kontaktwinkelhysterese bestimmt werden konnte. Zum anderen zeigte die dynamische Analyse mittels Gompertz-Fit in Verbindung der Messungen der Polarisierbarkeit der ionischen Flüssigkeiten, dass das Benetzungsverhalten signifikant von den Wechselwirkungen zwischen Testflüssigkeit und Oberfläche abhängig ist. Die Gompertz-Fit Prozedur hat sich dabei als äußerst effektiv erweisen, um die große Anzahl an Daten mit einer reduzierten Anzahl an Fit-Parametern zu beschreiben. Weiterhin können diese Fit-Parameter (besonders der *k*- und der *A*-Wert) mit dem dynamischen Benetzungs- und Pinning Verhalten korreliert werden, was vor allem für Anwendung im Bereich der Schmierung und Reibungsminimierung von Interesse sein kann.

Diese Publikation wurde erstmalig im Journal of Molecular Liquids, 216 (2016) 246-258 von Elsevier (<http://www.journals.elsevier.com/journal-of-molecular-liquids>; <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.011>) publiziert.

Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids

Daniel Rauber^{a,*}, Florian Heib^a, Michael Schmitt^a, Rolf Hempelmann^{a,b}

^aPhysical Chemistry, Saarland University, Campus B2.2, 66123 Saarbrücken, Germany

^bKorean Institute of Science and Technology, Campus E 7.1, 66123 Saarbrücken, Germany

(Received 22 October 2015, Received in revised form 23 December 2015, Accepted 3 January 2016; Available online 15 January 2016)

ABSTRACT

A series of 1-(1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl)-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids with varying lengths of the perfluorinated side chain was synthesized and some of their important physical properties were compared to their non-fluorinated analogs. They were found to have a high thermal stability, wide liquid range and higher or comparable polarities. Furthermore evidences for the formation of fluorine domains in the bulk ionic liquids were found. Their contact angles on various substrates were determined using the high-precision drop shape analysis (HPDSA) approach and were found to show a greatly modified behavior on all investigated surfaces.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ionic liquids, Perfluoroalkyl-substituents, Surface properties, Contact angle High-precision drop shape analysis

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) which are salts melting below 100°C have received great attention in recent years in a broad range of different fields like chemistry, physics, electronics, engineering and material science because of their unique and tailorable properties [1-3]. Especially in the context of a more environmental friendly and sustainable chemistry and processing these neoteric solvents are a field of intensive research because of their recyclability, nonvolatility, non-inflammability, high thermal resistivity, conductivity and wide electrochemical window [4-6]. A vast majority of their applications involve some kind of surfaces, mainly solid-liquid interfaces [7]. This makes the tuning of the interface properties of ionic liquids highly important for their successful application. One very promising way to manipulate the behavior of ILs and fine tune their characteristics is the introduction of perfluorinated alkyl chains into either the cation or the anion resulting in fluorinated ionic liquids (FILs) [8-10]. Ionic liquids with perfluorinated groups have been studied for a range of possible applications for example, gas separation [11], as surfactants [8], solvents for multi-phase catalysis [12,13], phase-transfer-catalysts [14], liquid crystals [15], liquid-liquid extraction or artificial blood substituents [16]. In this work we investigate some important physical properties for applications of the methyl-imidazolium-cations ([MIM]-cation) with perfluoro groups and the bis-

(trifluoromethanesulfonyl)imide-anion ([NTf₂]-anion) and compared these results with the nonfluorinated alkyl derivated ionic liquids (AILs). We found strong evidence for an aggregation behavior with increasing side chain length in the FILs similar to the alkyl-imidazolium ionic liquids and significant change of the wetting behavior. Contact angle measurements are a standard and widely used analytical technique in science and industry to characterize solid surface. Water and a wide range of different organic liquids [17] are the most commonly used test liquid. Due to the simple fabrication, low vapor pressure, high purity, poor solubility in water and simple chemical modification to control and adjust e.g. the surface tension, there is a great potential for the use of ionic liquids as contact angle test liquids [18-21]. Therefore, the static and dynamic wetting behavior of the synthesized FILs and AILs on different wettable sample surfaces is studied and compared to the results of water contact angle measurements. The contact angle analyses were performed with the *high-precision drop shape analysis (HPDSA)* [22] which was developed to be able to analyze highly non-axisymmetric droplets especially during dynamic contact angle measurements with high local precision and resolution. The results illustrate that the properties of the test liquid like viscosity and polarity also strongly influence the wetting behavior on a surface. Especially the strong ionic character of the FILs results in a strong pinning on the uphill side which is most likely caused due to the charged interface of the ionic liquid with interacts with the surface charge. These results underline the ability of altering the behavior of ionic liquids by the introduction of fluorinated alkyl chains and make them suitable candidates for a broad range of possible practical. Of special interest in this context may be the immobilization of fluorinated compounds in fluorinated domains, blending of ionic liquids [24] or the modification of surface properties for higher performance when solid-liquid-interfaces are involved in the process.

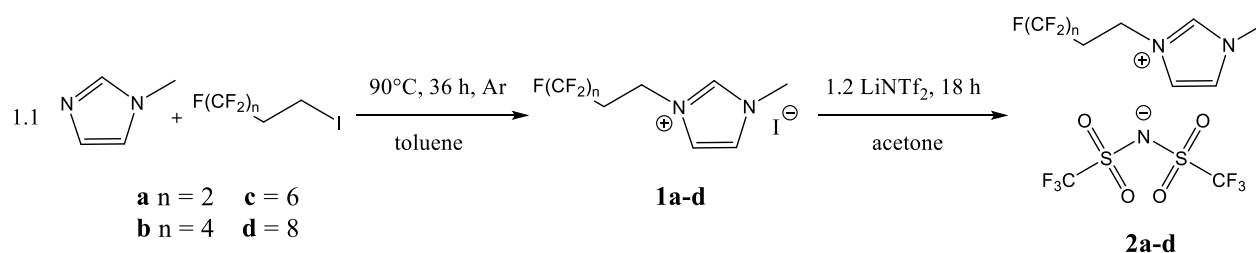
2. Experimental

2.1. Materials

Details of the reagents, synthesis and characterization of the FILs and AILs are described in the supplementary information. Reichardt's Dye (90%) and Nile Red (technical grade), were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. [1-Alkyl-3-methylimidazolium][NTf₂] ionic liquids were synthesized from the corresponding iodide ILs after modified literature protocols (nomenclature of the alkyl-groups: C4: butyl; C6: hexyl; C8: octyl; C10: decyl) [25].

2.2. Synthesis of the perfluoroalkyl-substituted imidazolium ionic liquids

The perfluoroalkyl-substituted imidazolium ionic liquids with the formula [F(CF₂)_n(CH₂)₂-[MIM][NTf₂] (n = 2, 4, 6) were synthesized via nucleophilic substitution of 1-methylimidazole with the corresponding iodides [8,26,27] and subsequent anion-metathesis reaction with LiNTf₂ according to [scheme 1](#) following modified literature synthesis protocols [11,28,29].



Scheme 1: Synthesis of the perfluoroalkyl-substituted imidazolium ionic liquids.

2.3. Physical Properties

2.3.1. Melting and decomposition temperatures

Melting points were measured on a DSC 1 STARE System (Mettler Toledo, Gießen, Germany) equipped with a liquid nitrogen cooling system using Al-crucibles. In the case of liquid samples ([alkyl-MIM][I], [alkyl-MIM][NTf₂], 2a–c) the ILs were cooled with a rate of $-1^\circ\text{C min}^{-1}$ to -120°C where they remained at this temperature for 20 min and then heated with a rate of $+1^\circ\text{C min}^{-1}$ to 25°C . If the sample was in solid state (1a–d and 2d) the program was set to heat with a rate of $+1^\circ\text{C min}^{-1}$ to 120°C , held at this temperature for 20 min and then cooled with $-1^\circ\text{C min}^{-1}$ to 25°C . All cycles were repeated three times to ensure that stable values for the melting points are observed. Thermogravimetric analyses were performed on a TGA/DSC 1 STARE System (Mettler Toledo, Gießen, Germany) using Al₂O₃ crucibles in the temperature range from 20 to 550°C with a heating rate of 10°C/min and a nitrogen flow of 25 mL/min . The melting and decomposition temperatures were determined as extrapolated onset temperatures.

2.3.2. Polarity

Polarity measurements were performed with two different solvatochromic dyes (Reichardt's Dye [30] and Nile Red [31]) which are common for the empirical determination of liquid system polarities because of their large solvatochromic shifts [32,33] and were also successfully applied to ILs [34–36]. The molecular structures of the dyes are given in Fig. 1.

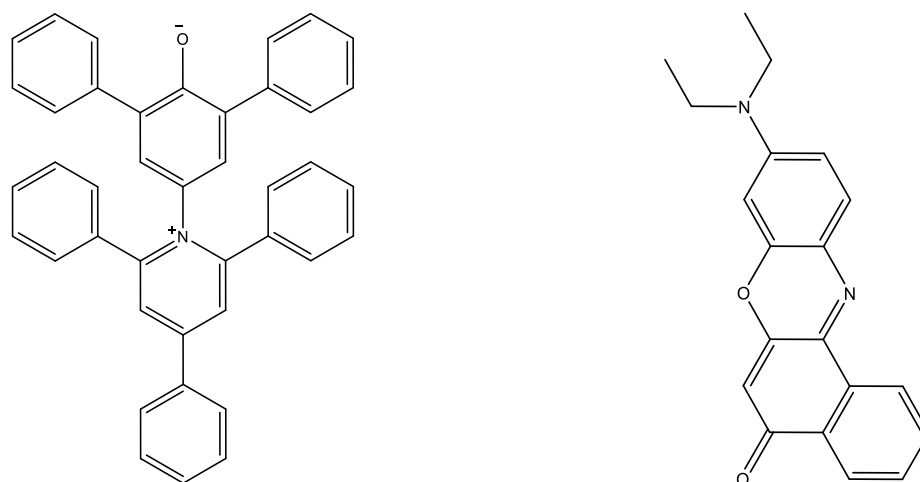


Fig. 1. Molecular structures of Reichardt's Dye (left) and Nile Red (right).

The UV/vis spectra were recorded on an UV SPECORD 210 Plus (Analytic Jena, Jena, Germany) using a quartz cuvette with a path length of 0.1 cm in a thermostated cell at 25 °C. Samples were prepared by adding a diluted solution of one of the dyes in dichloromethane to the pure ionic liquids, stirring until homogenous, evaporating the solvent and drying in high vacuum for two days. All measurements were performed 5 times and the results averaged. $E_T(30)$ - (Reichardt's Dye) and ENR-values (Nile Red) were calculated from the maximum of the absorbance band $\lambda_{\max}$ (in nm) of the dyes after Eq. 1, with h being Planck's constant, c the speed of light and N_A being Avogadro's number.

$$E = hcN_A\lambda_{\max}^{-1} \times 10^6 \quad (1)$$

For a better comparison with literature results the $E_T(30)$ -values are also given in the more widely used units kcal mol⁻¹.

2.3.3. Viscosity

Viscosities were studied using a Haake Mars Rheometer (Thermo Fisher Scientific, Braunschweig, Germany) with plate–plate geometry with a 0.1 mm slit at 23 °C by applying a constant shear stress of 0.5 Pa to a 20 mm diameter steel plate. The setup and parameters were chosen because they can handle smaller sample volumes that didn't show evidence for non-Newtonian behavior.

2.3.4. Crystal Structure

The crystal structure of compound **2d** could be obtained on a suitable single crystal generated by drying a dichloromethane solution of **2d** in a stream of nitrogen. Data was collected on an AXS X8 Apex 2 (Bruker, Billerica, USA) at -101 °C using Mo-K α radiation at a Theta range from 1.452 to 27.177°. In total 77,254 reflexes were collected and refined using full-matrix least-squares on F². Final R-index using anisotropic refinements of hydrogen atoms with SHELX [37] results in R1 = 0.0772. The final data and further details are given in the supporting information.

2.4. Wettability and contact angle analyses

For the characterization of the wetting behavior contact angle measurements were performed with the synthesized ionic liquids and were compared with the results of water contact angle measurements. Therefore, three different types of surfaces (hydrophobic 90° ≤ θ_w ≤ 130°; hydrophilic 30° ≤ θ_w ≤ 90°; superhydrophilic 0° ≤ θ_w ≤ 30°) were used as substrates to cover a wide range of contact angles. The hydrophobic surface was prepared by a vapor deposition method as described earlier [38–40] using 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-trichlorosiloxane (FOTCS) purchased from Sigma Aldrich and used as received. For the hydrophilic surface, an aged silicon wafer p-type 100 (MicroChemicals, Ulm, Germany) covered with its native oxide was used without further purification. For the superhydrophilic surface, an aged silicon wafer p-type 100 was cleaned and activated by immersing the wafer into a freshly prepared RCA solution consisting of 1 part aqueous H₂O₂ (30 wt.%), 1 part aqueous NH₄OH (25 wt.%) and 5 parts of deionized water for 30 min at 80 °C followed by sufficient rinsing with ultrapure water and drying under dry nitrogen flow. After that, the cleaned surface was

activated by immersing into a freshly prepared piranha solution consisting of 1 part concentrated H₂SO₄ and 2 parts aqueous H₂O₂ (30 wt%) for 30 min followed by sufficient rinsing with ultrapure water and drying under dry nitrogen flow. The contact angle measurements were performed while continuously inclining the sample surfaces with an angular speed of $\dot{\phi} = 0.57^\circ/\text{s}$ (inclining-plate technique), using an OCA20 measuring system (Dataphysics, Filderstadt, Germany). Thereby, 0.03 mL ultra-pure water (Milli-Q® Type 1 ultrapure water system, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and 0.03 mL ionic liquid droplets at a temperature of $30.0^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ and under saturated vapor atmosphere of the test liquid (closed measuring chamber with definable measuring positions) were video recorded with a frame rate of 25 frames per second. To enhance the reproducibility, the measurements were repeated on ten defined measuring positions for each surface. The main advantage of the inclining-plate technique is the simultaneous measurement of the advancing/downhill and receding/uphill motion. Due to different force distributions between horizontal and inclined measuring setups (different positions of the centers of gravity) [41,42] the advancing angles are denoted as downhill angles $\theta_d(\phi)$ which are measured at the front edge of the drop and the receding angles are denoted as uphill angles $\theta_u(\phi)$ which are measured at the back edge of the drop.

2.5. Data processing and contact angle calculation with HPDSA

In this study, about 400000 drop images from the video recording are considered for the wetting analyses which were performed with the *high precision drop shape analysis (HPDSA)* procedure. The intention of the HPDSA procedure is not only to be able to calculate contact angles from axisymmetric droplets. On the contrary, the HPDSA procedure was developed to be able to describe the drop shape and to calculate contact angles from highly non-axisymmetric droplets as they appear e.g. during inclining-plate measurements in a reproducible and controllable way which is not possible with commercial contact angle software. A short summary of the procedure is presented in the following and detailed descriptions can be found in Ref. [22,43,44]. Firstly, the drop shape is extracted from grey-scale bmp images. Therefore, the color values of every pixel in x- and y- direction are read out and transferred from the *hexadecimal* color code (e.g. black $\equiv$ 000000; white $\equiv$ FFFFFFFF) into the *RGB* color code (e.g. black $\equiv$ 0 0 0; white $\equiv$ 255 255 255). Then, the sum of color values *col* for every pixel point (e.g. black $\equiv$ col = 0; white $\equiv$ col = 765) is determined and a dynamic linear regression of three and five neighboring pixel points *P* is performed using Eq. (2),

$$\left(\frac{d \text{ col}}{dP}\right)_{x/y} = \frac{\sum(\text{col}_i \cdot P_i) \cdot n - \sum P_i}{n \cdot \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2} = p_{x/y} \quad (2)$$

to determine the rates of color $p_{x/y}$. To detect the grey scale transition a limit value lv for the rates of color can be set by the operator which is 10/pixel in this study. This means that only pixel points with $p_{x/y} \equiv lv > 10/\text{pixel}$ are considered for the drop shape extraction. This

procedure results in at least two points for one step in color. To determine the “real” drop shape, a weighting procedure of the former determined points for the grey-scale transitions is performed by using Eq. (3),

$$E(x) = \frac{\sum(x_i \cdot p_{x_i})}{\sum p_{x_i}}; \quad E(y) = \frac{\sum(y_i \cdot p_{y_i})}{\sum p_{y_i}} \quad (3)$$

Simultaneously, the pixel coordinates are transferred into μm -coordinates whereby one pixel corresponds to a length of $18.3 \times 10^{-6} \text{ m}$. If the resolution of the images is well enough, this procedure results in a transfer of the drop shape with sub-pixel resolution. To detect the baseline, two linear functions per side of the droplet, one for the real drop shape and one for the drop reflection, are applied to determine the intersection points on both sides of the 2D projection which correspond to the triple line. This procedure offers the possibility for dynamically controlling the baseline so that also non-horizontal baselines are uncomplicated. To be able to calculate the contact angles on the right-hand and left-hand side independent of each other, the extracted drop shape is splitted at the highest point ($X_{\max} : Y_{\max}$) in two parts and a semi-circle function is applied to fit the left-hand and right-hand side independently of each other by using Eq. (4),

$$y_{1/2}(x) = y_{cc} \pm \sqrt{R^2 - (x - x_{cc})^2} \quad (4)$$

whereby x_{cc} and y_{cc} define the center of a fitting circle and R is the radius of curvature. This approach is very suitable for strongly curved droplets (hydrophobic and superhydrophobic but also for hydrophilic) and leads to a tangent free computation of the apparent contact angle θ_m using Eq. (5),

$$\theta_m = 90^\circ + \arcsin\left(\frac{\Delta y}{R}\right) \pm \alpha_{BL} \quad (5)$$

from the mean radius R , the inclination angle α_{BL} of the baseline, the distance Δy in height coordinates of the center of the fitting-circle ($X_{MP} : Y_{MP}$) relative to the intersection point. Because the contact angle is a microscopic property of the three phase interface (triple line) not the entire drop shape is fitted as performed by commercial contact angle analysis software but only the meniscus near the triple line is considered for the fitting procedure. The minimal length of a calculation arc ($\approx$ length of the considered meniscus; in this study 1.5 mm) can be varied in dependence of the radius R to ensure convergence of the fitting routine. An additional benefit is the calculation of the triple points which corresponds to the intersection points of the fitting circle with the baseline. These points can also be used to detect the static advancing/downhill $\theta_{d,e}$ and static receding/uphill $\theta_{u,e}$ angles with a high local resolution in a reproducible manner. To be able to calculate contact angles below 20° , two additional fitting procedures are implemented in the HPDSA. The first one is a linear fit of approximately 10

pixel points of the extracted drop shape near the triple line. The second one is a circle fit whereby the three parameters of the fitting circle were determined using three computed points. These points are the results of multipoint polynomial (2th order) regression. Thereby, the start, middle and end of the fitting range were calculated. Further details of the procedure will be published in an additional publication. Both procedures are especially suitable for very small contact angles ($0^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$) where the drop shape is almost linear. Also droplets where the drop curvatures change from a positive to a negative drop curvature can be evaluated.

2.6. Overall curve shape analysis of the contact angle data: Gompertzian analysis

The *Gompertzian* analysis starts with the individual fitting of a *Gompertzian* function [39] onto the course of contact angles relative to an independent parameter for every measuring position by using Eq. (6),

$$f(\varphi) = \theta_{shift} + A \cdot \exp \left[-\exp \left(-k(\varphi - \varphi_{shift}) \right) \right] \quad (6)$$

whereby θ_{shift} , A , k and φ_{shift} are adjustable fitting parameters. Due to the fact that the inclining-plate technique was used for the contact angle analysis the Gompertzian function is fitted relative to the inclination angle φ of the sample desk. Thereby, the fitting limits for the downhill side φ_{Ld} (right edge of the droplet; motion onto formerly non-wetted area $\equiv$ advancing motion) and the uphill side φ_{Lu} (left edge of the droplet; motion to formerly wetted area $\equiv$ receding motion) are manually defined at the point when the motion transition from the static range (non-moving/slow-moving) to the dynamic range (high velocity) occurs. This procedure is able to visualize the overall contact angle behavior from a huge amount of data (≈ 10000 images/contact angles per measurement) with only four fitting parameters by simulating and fitting of the average data. These specific/average *Gompertzian* functions from the average contact angle data of a surface with the corresponding test liquid are representative and reproducible wetting characteristics of the surface. Furthermore, the calculation of standard deviations leads to specific contact angles $\theta_{d,u}$ with smallest standard deviations which can be used to describe the wettability of the surface.

3. Results and discussion

3.1. Thermal behavior

The determined melting and decomposition temperatures of the FILs and AILs are summarized in Table 1. As expected and widely known the anion has a great influence on the melting and decomposition points [46]. All iodide ionic salts with a fluorinated side chain show contrary to the non-fluorinated analogs melting points above room temperature.

Table 1

Melting (T_m) and decomposition (T_d) temperatures of the fluoroalkyl substituted iodides and bis(trifluoromethanesulfonyl)imides in comparison with the nonfluorinated AILs with the same number of C-atoms in the side chain.

Compound d	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	Liquid range / $^\circ\text{C}$	Compound	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	Liquid range / $^\circ\text{C}$
1a	69	287	218	[C ₄ MIM]I	-64	292	356
1b	54	279	225	[C ₆ MIM]I	-61	284	345
1c	80	273	193	[C ₈ MIM]I	-60	290	350
1d	119	271	152	[C ₁₀ MIM]I	-23	291	314
2a	-65	378	443	[C ₄ MIM]NTf ₂	-2 (-3) ^{a)}	437 (427) ^{a)}	439
2b	-57	441	498	[C ₆ MIM]NTf ₂	-6 (-6) ^{a)}	441 (428) ^{a)}	447
2c	-53 (-50) ^{b)}	418	471	[C ₈ MIM]NTf ₂	-84	440 (425) ^{a)}	524
2d	31	419	388	[C ₁₀ MIM]NTf ₂	6	425	431

^{a)} Values from ref. [37]

^{b)} Value from ref. [21]

While the length of the alkyl side chain had only a small effect on the melting points in the non-fluorinated ionic liquids, there is a stronger dependence seen in the fluorinated analogs. The decomposition temperatures for the alkyl-imidazolium iodides are slightly higher than those for the fluoroalkyl-iodides leading to a higher overall liquid range for the nonfluorinated iodides. For the NTf₂ molten salts where the anion shows a high degree of charge delocalization there is a different tendency. While **2a** and **2b** have significantly lower melting points than the corresponding alkyl-derivatives, **2c** and **2d** have slightly higher ones. This trend is in accordance with experimental results from the literature, that small fluorinated side chains can depress the melting points in ionic liquids [47–49] but larger perfluoro side chains can lead to higher ones [50]. Experimental results indicate that the higher melting points observed in imidazolium ionic liquids with longer perfluoroalkyl chains result from the higher grade of aggregation in the bulk IL [51], because of the higher degree of fluorophilicity and from the greater rigidity [52] with the perfluorocarbon fragment elongation. While the exchange of iodide with NTf₂ reduces the melting points of the FILs remarkably the situation is dependent on the number of C-atoms in the side chain for the AILs. The decomposition temperatures of all NTf₂ ionic liquids are much higher than those of the iodides and nearly independent of the side chain length which is also observed in literature results [53]. The TGA curves for compounds **2a–d** are shown in Fig. 2.

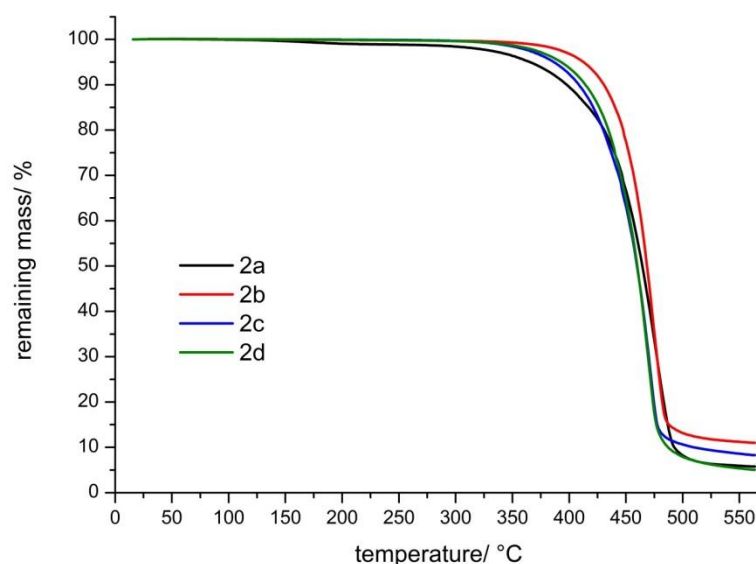


Fig. 2. TGA measurements of the perfluoroalkyl substituted imidazolium NTf₂ ionic liquids.

All FILs showed decomposition temperatures above 400 °C and are slightly lower than the corresponding AILs except for **2d**. The fluorinated ionic liquids investigated showed very wide ranges where they are in liquid state which is important for practical applications.

3.2. Polarity studies

Polarity is one of the most important properties of a liquid system because it allows conclusions about the mixing behavior and ability to extract selected compounds. The measured wavelength of the absorption maximum and the corresponding transition energies of the two solvatochromic dyes in the pure ionic liquids are summarized in Table 2 and the UV/vis spectra are reported in Figs. 3 and 4.

Table 2

Wavelength maxima $\lambda_{\max}$ of the two solvatochromic dyes in the pure ionic liquids.

Compound	Reichardt's Dye			Nile Red	
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$E_T(30)/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_T(30)/\text{kcal mol}^{-1}$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$E_{NR}/\text{kJ mol}^{-1}$
2a	506.3	236.3	56.5	576.2	207.6
2b	531.5	225.1	53.8	547.2	218.6
2c	534.2	224.0	53.5	545.6	219.3
[C ₄ MIM]NTf ₂	555.1	215.5	51.5	546.8	218.7
[C ₆ MIM]NTf ₂	556.3	215.0	51.4	545.5	219.3
[C ₈ MIM]NTf ₂	558.2	214.3	51.2	544.1	219.9
[C ₁₀ MIM]NTf ₂	560.4	213.5	51.0	543.2	220.2

It should be noted that a red shift of the absorbance of Reichardt's Dye indicates a lower polarity while in Nile Red a higher polarity results from a shifting to higher wavelengths of the absorbance maxima. While in the alkylated ionic liquids there is only little influence of the chain length on polarity of about 2 kJ mol⁻¹ by varying the side chain from a butyl- to decyl-group, the situation in the fluoroalkylated ionic liquids is different. The dyes dissolved in **2b** and **2c** show only a small change in molar transition energies whereas the values for **2a** differ markedly more with values higher than 11 kJ mol⁻¹ for both Reichardt's Dye and Nile Red.

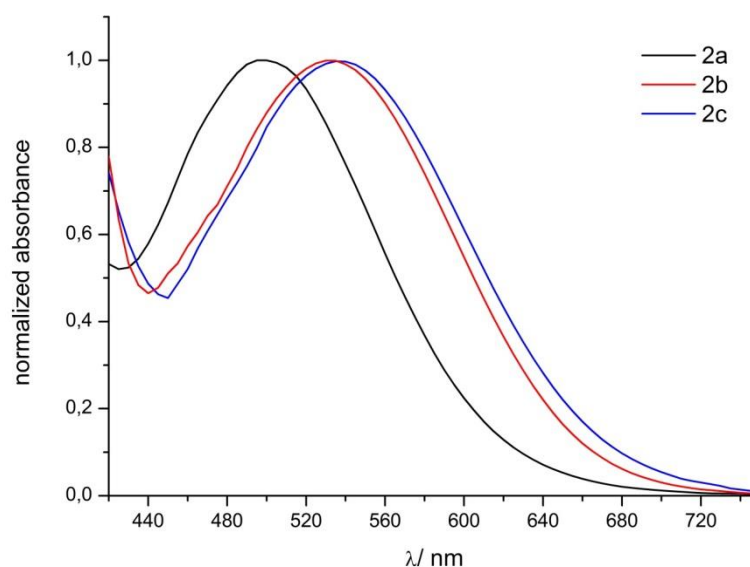


Fig. 3. Normalized absorption spectra of Reichardt's Dye in the ionic liquids **2a-2b**.

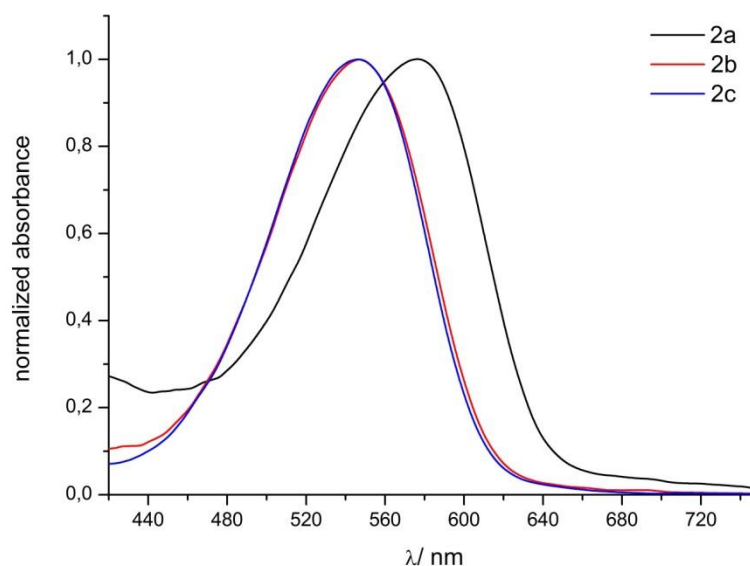


Fig. 4. Normalized absorption spectra of Nile Red in the ionic liquids **2a-2b**.

This indicates that **2a** is notably more polar than **2b** and **2c**. The polarity measurements with Reichardt's Dye show a higher polarity for all fluorinated ionic liquids while the measurements with Nile Red reveal polarities for **2b** and **2c** being in the same range as those for the ionic liquids with alkyl chains. The higher polarities for the fluoroalkyl substituted compounds may result from a higher charge localization resulting from the strong electron withdrawing effect of the highly electronegative fluorine atoms. These results are supported by the comparison of the ^1H -NMR shifts which are higher for the perfluoroalkyl group containing ionic liquids and theoretical calculations [51]. A formation of nanodomains and structuring in ILs [55] with the separation of the apolar and charged polar part is well known for 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids with side chains equal or larger than the butyl-group [56,57]. This manner is expected to occur also for perfluorinated side groups as the

heterogeneous interactions between the hard to polarize fluorous groups and the ionic parts are even less favored [16]. Evidence for this is also given in the results of [58] where nanodomains in ionic liquids with the perfluoroalkyl group containing anions were found. For longer perfluorinated chains the effect of charge localization leading to higher polarities may be overcompensated by the higher apolarity in fluorocarbons compared to hydrocarbons [59].

3.3. Rheological behavior

The viscosity of a liquid is of vital interest when it comes to practical applications and processing because it does not only control heat and mass transfer but also conductivity in the case of ionic liquids. It also gives insight to the intermolecular interactions like the strength of coulomb, Van-der-Waals-forces or hydrogen bonding [60] where it was found that these forces are competing in ionic liquids and that long alkyl chains lead to aggregation behavior because of favored Van-der-Waals-attraction between these [61]. This aggregation behavior is believed to be responsible for the higher viscosities in ionic liquids with long side chains [62]. The measured viscosity values of the fluoroalkylated ionic liquids and the nonfluorinated analogs are summarized in Table 3 and plotted as a function of the side chain length in Fig. 5.

Table 3

Viscosities measured at 23°C and constant shear stress of 0.5 Pa.

compound	viscosity/ mPa s ⁻¹	compound	viscosity/ mPa s ⁻¹
2a	399	[C ₄ MIM]NTf ₂	87.52
2b	732	[C ₆ MIM]NTf ₂	119.54
2c	1869	[C ₈ MIM]NTf ₂	143.95
		[C ₁₀ MIM]NTf ₂	209.84

All fluorinated ionic liquids show distinct higher viscosity values at 23 °C than the nonfluorinated ones with the same number of C-atoms in the side chain.

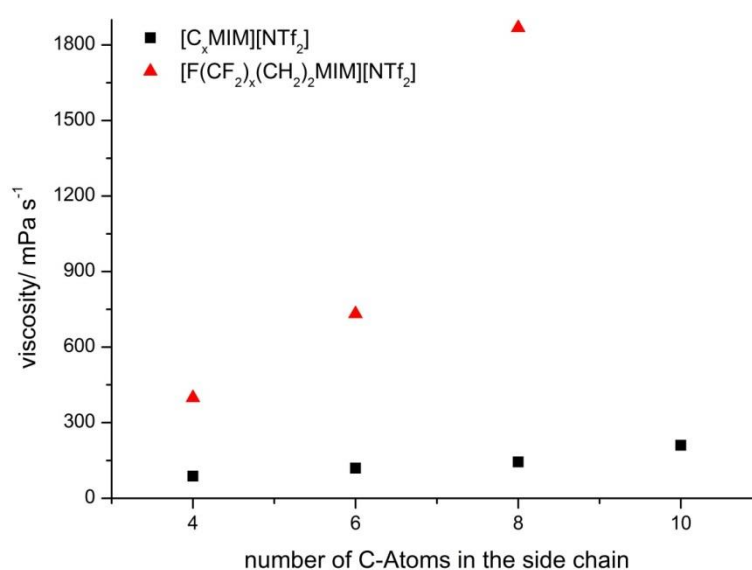


Fig. 5. Viscosity of the investigated ILs as a dependence of the side chain length

While the 1-alkyl-3-imidazolium NTf₂ show only a moderate change in viscosity with elongation of the side chain, the situation is more drastic in the case of the ionic liquids containing a perfluorinated group with the viscosity of **2c** being more than fourfold higher than **2a**. This is a strong hint for the growing formation of fluororous domains with increasing length of the fluorinated side groups. The strong repulsion of the polar charged domains of the imidazolium ring together with the anion forming one kind of domain and the highly lipophilic, hard to polarize perfluoroalkyl-groups forming another. This effect is more distinct when using fluorinated side chains, because perfluoro-groups are known to show stronger lipophilicity than hydrocarbons which makes the heterogeneous interactions with the ionic parts even less preferred. This overall results in a higher repulsion of the domains corresponding with increasing viscosity. The formation of these nanodomains and the higher viscosity is certainly supported by the helical structures and rigidity which are common in fluorinated alkyl compounds and resist the breakup of the different domains [63,64].

3.4. Packing in the solid state

The favored fluorophilic interactions between the perfluoroalkyl side chains in the investigated FILs dominates for long chains and leads to a separation of the polar, ionic imidazolium ring and the highly nonpolar fluororous domain. Further evidence for the preferred homogenous interactions can be seen in the packing of the crystal structure of compound **2d** which is visualized in Fig. 6.

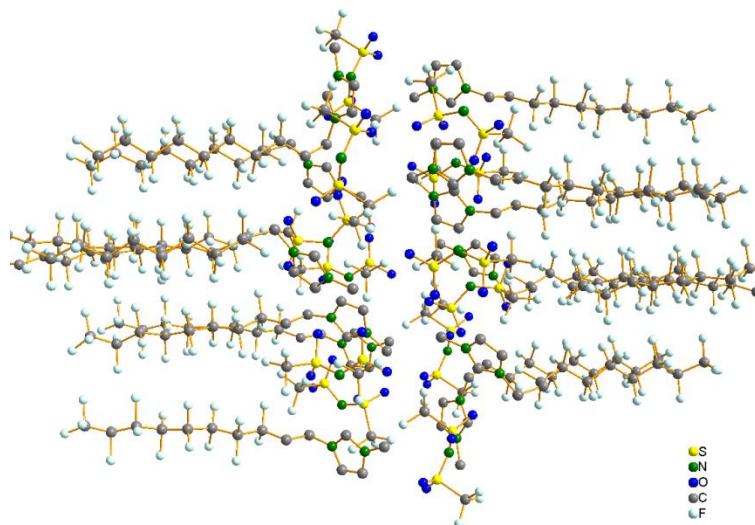


Fig. 6. The arrangement of fluororous and ionic domains in the crystal of compound **2d** (hydrogen atoms are omitted for clarity).

It crystallizes in a triclinic crystal system with the space group P1 and the lattice parameters given in Table 4. The X-ray data clearly showed a packing of the fluororous side chains to highly lipophilic/fluorophilic domains and ionic domains of the imidazolium ring and the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions. The fluororous domains are arranged as a bilayer, which is also found for alkyl-methyl-imidazolium ILs with long side-chains [65].

Table 4Lattice parameters of ionic liquid **2d**.

Unit cell vector length/ Å	Unit cell angles/ °
a = 9.9413 (6)	α = 107.9765 (14)
b = 22.1626 (9)	β = 91.8248 (15)
c = 25.9861 (16)	γ = 91.1214 (15)

All fluororous groups show a helical structure in the crystal as it is expected from the rigidity and the steric effects of the fluorine atoms having a larger Van-der-Waals radius than hydrogen [59]. Some of the anions have a disordered arrangement. The four anions show different conformation in the packing which is illustrated in Fig. 7.

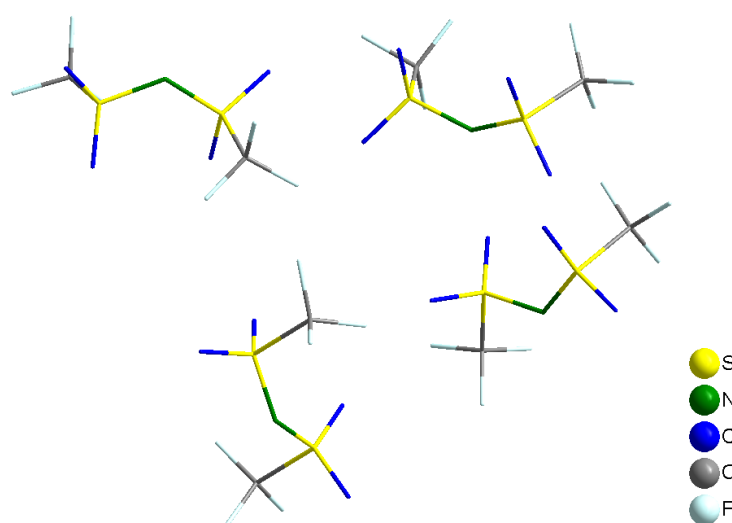


Fig. 7. The four different conformations of the [NTf₂]-anions in the crystal showing two trans (upper left and lower left), one cis (upper right) and one intermediate configurations.

The crystal structure contains four different conformations having two trans, and one cis, which is very unusual [66] and one intermediate. The values for the bond angles and dihedral angles and a comparison with literature values are given in Table 5.

Table 5Bond angles and dihedral angles for the different anion conformations in the crystal of **2d**.

Conformation	S-N-S/ °	C-S ··· S-C	S-N-S/ ° [66]	C-S ··· S-C/ ° [66]
trans	125.462 (8)	166.286 (6)	124.97 (13)	175.67 (16)
trans	124.704	178.813 (6)	124.97 (13)	175.67 (16)
cis	126.938 (8)	19.388 (8)	126.33 (18)	32 (1)
intermediate	122.229 (7)	81.845 (8)		

The full data for the crystal structure analysis are given in the supporting information.

3.5. Contact angle measurements and motion behaviors

For the sake of clarity, the results of the contact angle analyses on the hydrophobic modified silicon surface are presented within the main manuscript whereas the results of the contact angle analyses on the hydrophilic silicon surface and the superhydrophilic silicon surface are presented within the supplementary materials. Ionic liquids are derived from organic cations and non-coordinating anions that together form salts with weak interionic interactions. The ionic character of these liquids is especially noticeable in the case of the FILs during the application of the droplets onto the surface (Fig. 8).

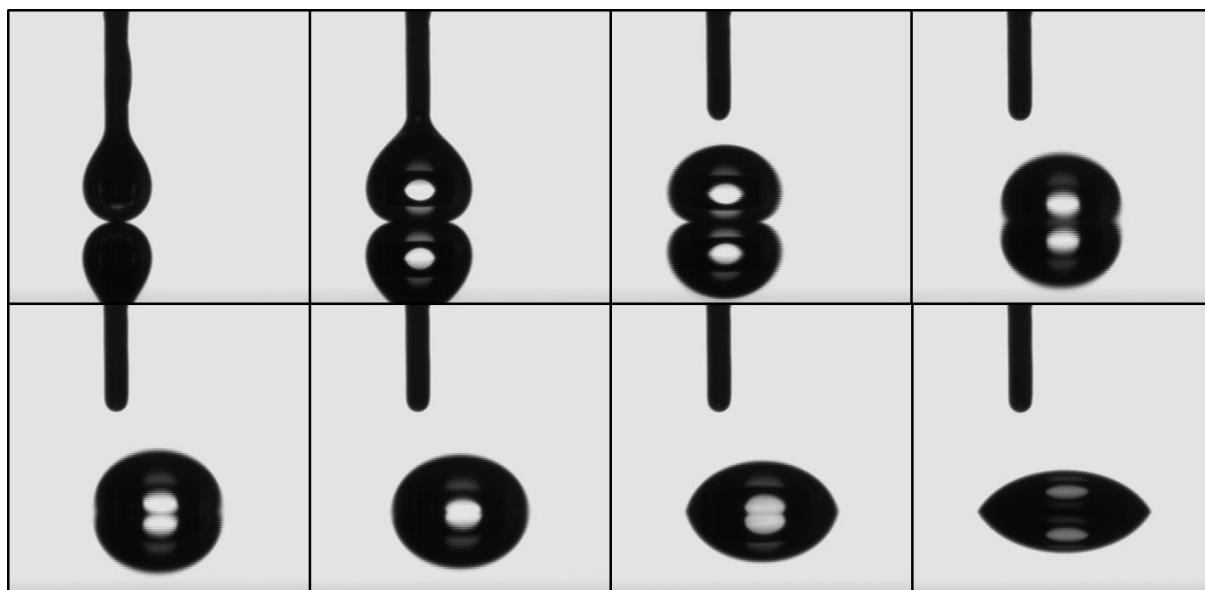


Fig. 8. Visualization of the drop application of a FIL on the sample surfaces.

When the liquid is dispensed the droplet firstly does not wet the surface and forms a large contact angle of approximately 160° . If then the dispense needle is removed the droplet stays stable for a few seconds and then collapses to a contact angle of approximately 60° . This behavior is most likely caused due to the charged interface of the ionic liquid which interacts with the surface charge. Of particular interest is that this behavior only occurs for the FILs whereas AILs do not show this behavior. These differences of the interionic interactions between the liquids and the surface also influence the wetting behavior and contact angle determination. To illustrate the different motion behaviors of the droplets, different images of sessile drops at different inclination angles of the investigated FILs and water are illustrated in Fig. 9 and of the AILs and water in Fig. 10. As illustrated in Fig. 9d. and 10d., the water contact angle measurements result in a dynamic contact angle range in dependence on the inclination angle between 80° to 120° which prove the formation of a perfluorooctylsiloxane coating on the silicon surface as illustrated in our former studies [38,39].

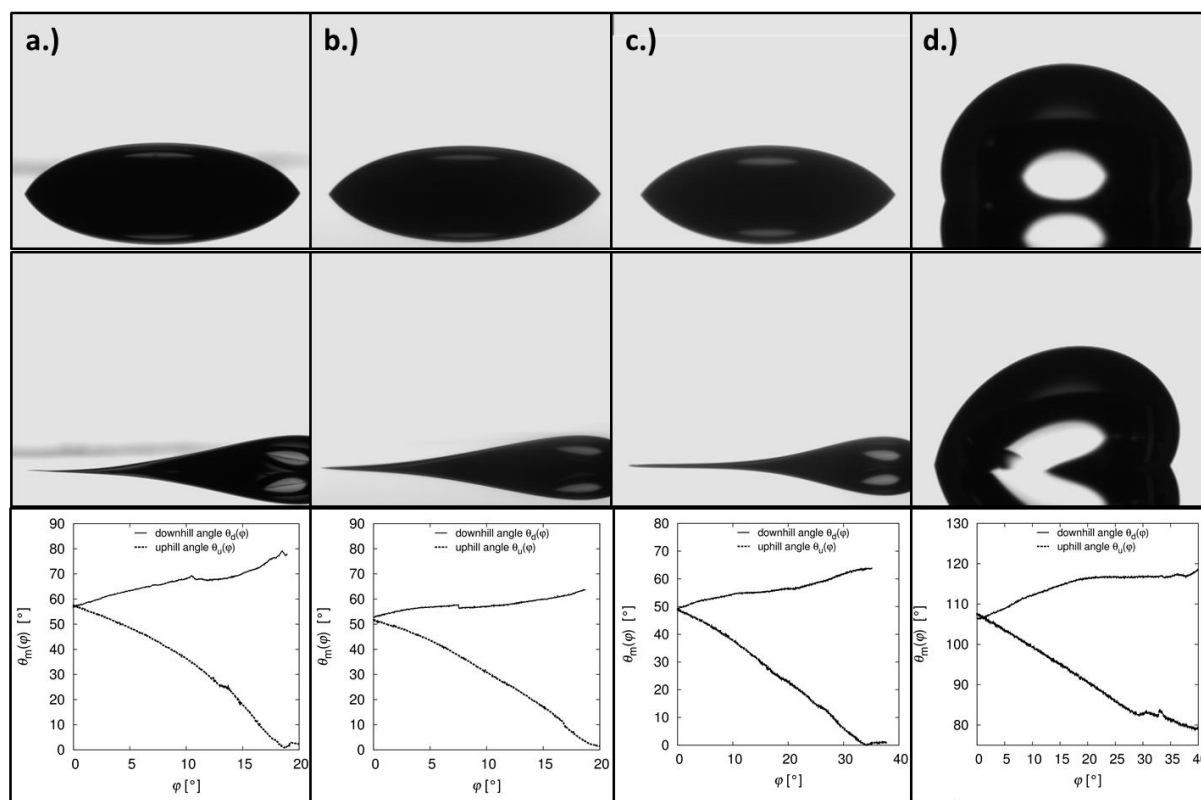


Fig.9. Example for sessile drops on a hydrophobic modified silicon surface with a.) **2a** as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 17^\circ$ (middle) and example for a contact angle measurement (bottom), b.) **2b** as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 17^\circ$ (middle) and example for a contact angle measurement (bottom), c.) **2c** as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 35^\circ$ (middle) and example for a contact angle measurement (bottom) and d.) water as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 30^\circ$ (middle) and example for a contact angle measurement (bottom).

Both fluorinated surfaces which were used for the measurements (Fig. 9d and 10d) show a similar contact angle range and contact angle behavior so that it can be assumed that there exist no significant difference of the physical and chemical surface properties between both surfaces. In comparison to the measurements with water as test liquid, the resulting contact angle range for the AILs (Fig. 10) is between 40° to 80° and the contact angle range of the FILs is between 0° to 80° (Fig. 9). Note that the reproducible and comparable analysis of these highly non-axisymmetric droplets is only possible with the HPDSA procedure. The smaller contact angle angles in comparison to the water contact angles can be explained by the smaller surface tension $\gamma_{l,v}$ of the ionic liquids. If the initial contact angles $\theta_{d,u}(0^\circ)$ are compared, then it is to notice that almost no difference between the contact angles of the AILs is to recognize whereas there exists a small difference of about 10° of the FILs if the length of fluorinated side changes from 2 to 4. Especially interesting is the different dynamic drain-off behavior of the FILs and AILs due to a different strong pinning especially on the uphill side. Whereas the AILs (Fig. 10) behave like “normal” organic test liquids with small surface tension, that means small critical inclination angles for the first drop motion and a relative small increase of the

downhill angle $\theta_d(\varphi)$, respectively small decrease of the uphill angle $\theta_u(\varphi)$ ($\Delta\theta_{\max} = \theta_d(\varphi)_{\max} - \theta_u(\varphi)_{\max} = 30^\circ$), the FILs illustrate a strong pinning, especially on the uphill side (Fig. 9).

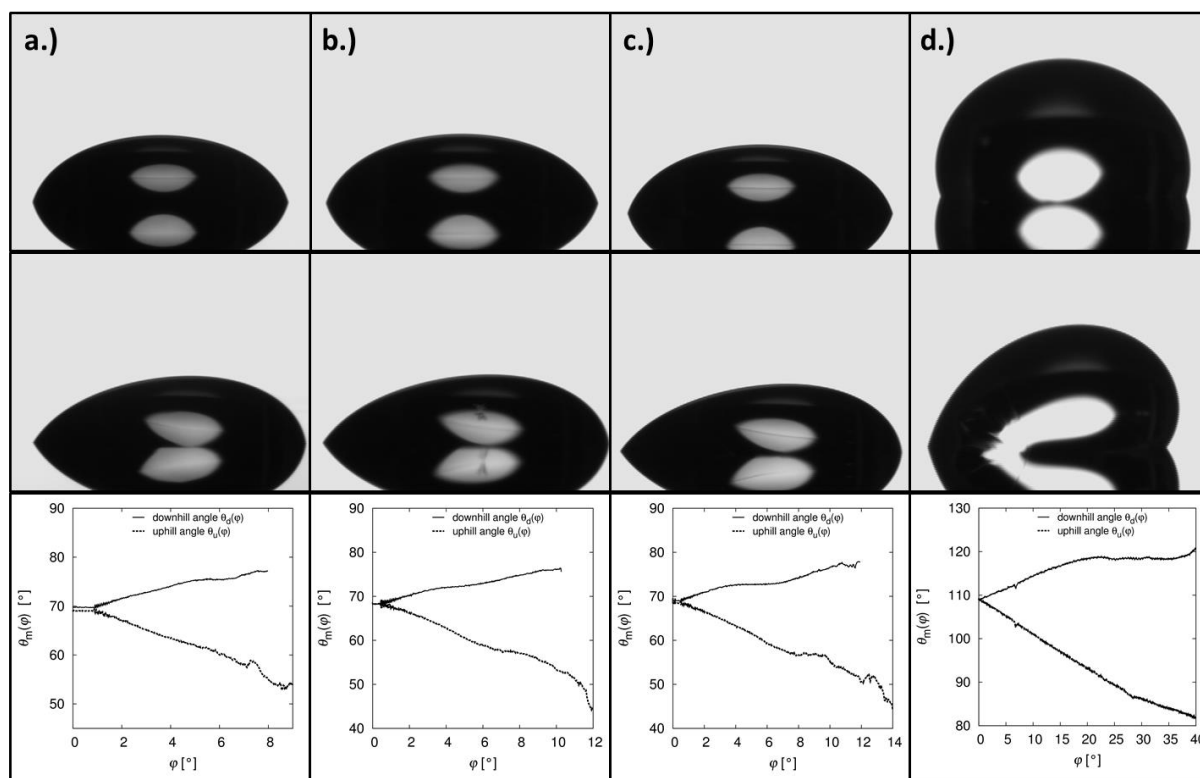


Fig. 10. Example for a sessile drops on a hydrophobic modified silicon surface with a.) [C₄MIM]NTf₂ as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 17^\circ$ (middle) and example for the contact angle analysis (bottom), b.) [C₆MIM]NTf₂ as tests liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 17^\circ$ (middle) and example for the contact angle analysis (bottom), c.) [C₈MIM]NTf₂ as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 35^\circ$ (middle) and example for the contact angle analysis (bottom), d.) water as test liquid at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top), $\varphi = 30^\circ$ (middle) and example for the contact angle analysis (bottom).

Pinning effects on solid surface during wetting experiments are mainly caused by surface roughness and chemical surface heterogeneities. Due to the fact that both surfaces have similar wetting characteristics, the different pinning behavior of the ionic liquids is most likely caused by the different polarities which influence the interionic interactions between the surface and the liquid and also the different viscosities of the liquids. As illustrated in Fig. 8, the ionic interaction between the FILs and the surfaces are especially pronounced what explains the strong pinning at the uphill side down to contact angles near 0° . A quantitative measure of pinning effects on a surface represents the *contact angle hysteresis* $CAH \Delta\theta = \theta_{d,e} - \theta_{r,e} \geq 0$ which is the difference between the static advancing/downhill (wetting new surface) and static receding/uphill (formerly wetted surface) contact angle. In this study the static downhill $\theta_{d,e}$ and uphill $\theta_{u,e}$ contact angles were determined to calculate the contact angle hysteresis. Both angles were determined using the HPDSA approach by taking the characteristic contact angle just before the contact line moves to formerly non-wetted area (static downhill angle), respectively retracts to formerly wetted area (static uphill angle). This procedure is normally

performed by observing the triple line motion with human eye and has the main disadvantage that it depends on many subjective criteria of the operator and different conditions during the measurements like frame rate of the video recording, resolution of the CCD camera etc. As a result especially the determination of receding/uphill contact angles is neither reliable nor reproducible whereas the advancing/downhill angles can normally be determined in a reproducible manner. The HPDSA procedure has the main advantage that due to the transfer of the drop shape into μm -coordinates, the boundary points X_{B10} which corresponds to the triple points can be calculated with high reproducibility and therefore the change of the boundary points ΔX_{B10} can be estimated with high local resolution and can be used to identify the static downhill and static uphill angles from a huge amount of contact angle data. The procedure is illustrated in Fig. 11 and the results are summarized in Table 6.

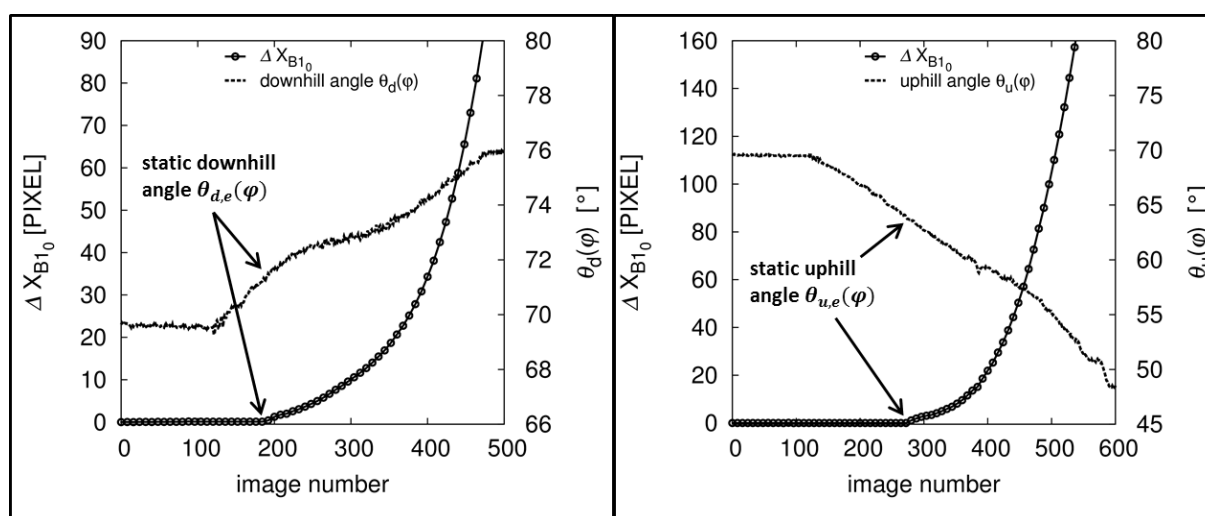


Fig. 11. Example for the determination of the static downhill $\theta_{d,e}(\varphi)$ (left) and static uphill $\theta_{u,e}(\varphi)$ (right) angle in dependence on the shift of the triple points ΔX_{B10} with the high precision drop shape analysis.

As illustrated by Table 6 a difference of the static downhill angles and contact angle hysteresis of about 10° is visible between the FILs **2a** and **2b** whereas there is no significant difference between **2b** and **2c**. This step between **2a** and **2b**, **2c** is caused by the influence of length of the side chain and the degree of fluorination which results in a change of the polarization (subsection 3.2) and an increase of the viscosity (subsection 3.3). Both quantities also influence the wetting behavior on the surface. In contrast no significant change of polarization and viscosity was estimated for the AILs and therefore the resulting contact angle values do not illustrate any significant differences.

Table 1

Results for the determination of the static downhill $\theta_{d,e}(\varphi)$ and static uphill $\theta_{u,e}(\varphi)$ angles on the hydrophobic modified silicon surface.

Test liquid	$\theta_{d,e}(\varphi)$ [°]	φ_d [°]	$\theta_{u,e}(\varphi)$ [°]	φ_u [°]	$\Delta\theta$ [°]
H₂O	112.4 ± 4.1	11.8 ± 4.3	92.5 ± 3.5	20.0 ± 5.2	17.6 ± 4.7
2a	66.1 ± 2.4	3.8 ± 2.4	34.4 ± 5.9	9.8 ± 1.7	31.7 ± 5.4
2b	52.6 ± 2.0	1.4 ± 0.4	28.0 ± 5.6	9.5 ± 2.5	24.7 ± 5.1
2c	51.5 ± 1.2	3.1 ± 0.6	32.4 ± 4.4	15.5 ± 2.1	19.1 ± 3.5
[C ₄ MIM]NTf ₂	72.8 ± 0.5	2.3 ± 0.4	64.1 ± 0.9	3.8 ± 0.3	8.8 ± 0.9
[C ₆ MIM]NTf ₂	71.5 ± 0.6	2.3 ± 0.2	62.5 ± 0.7	4.3 ± 0.3	9.0 ± 0.7
[C ₈ MIM]NTf ₂	72.2 ± 0.5	2.7 ± 0.3	61.0 ± 0.8	5.4 ± 0.4	11.2 ± 1.0

3.6. Overall curve shape analysis of the contact angle data: Gompertzian analyses

Besides the static wetting characteristics the dynamic wetting properties of a liquid on solid surfaces is important for many application, e.g. microfluidics, lubrication or tribology and friction [67-72]. Therefore, the overall curve shape analysis by a *Gompertzian* fitting procedure is an approach to characterize a solid surface in terms of dynamic wetting. The fitting of the data for the downhill and uphill angles $\theta_{d,u}(\varphi)$ relative to the inclination angle φ for every measuring position by a modified *Gompertzian* function which is given by Eq. 6 is the first step of the analysis procedure. All fitting parameters for every investigated test liquid are summarized within the supplementary materials, Tables I to XXXXII. Thereby, the limits of the fitting range for the downhill side φ_{Ld} and for the uphill side φ_{Lu} are manually defined at the point when a drop motion from the static (non-moving/slow-moving) to the dynamic range (high velocity) is observed. The procedure is illustrated in Fig. 12.

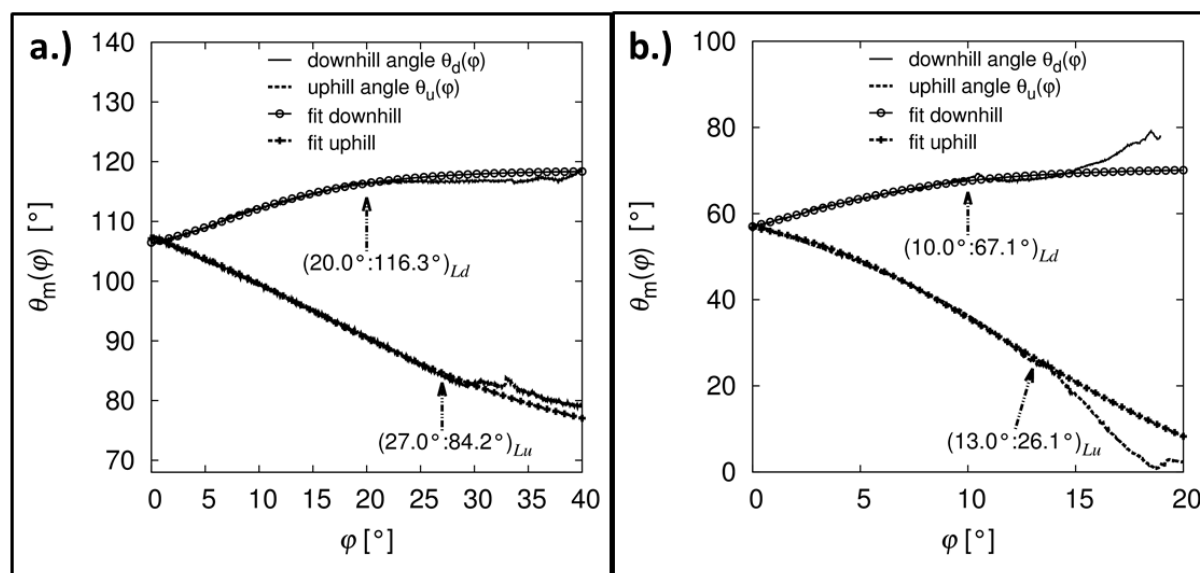


Fig. 12. Example for the fitting of a modified *Gompertzian* function onto the course of contact angles relative to the inclination angle on a.) a hydrophobic modified silicon surface with water as test liquid (figure 9d) and b.) a hydrophobic modified silicon surface with **2a** as test liquid (figure 9a). The limits of the fitting range at the downhill side φ_{Ld} and on the uphill side φ_{Lu} are marked with arrows.

Thereby, the *Gompertzian* function simulates an idealized course of contact angles relative to the inclination angle without any pinning effect. By averaging of these data, the procedure is able to describe the trend of the measurements from a huge amount of contact angle data (≈ 10000 images/contact angles per measurement) by only four fitting parameters. Furthermore, it is possible to identify contact angles with smallest standard deviations θ_d , θ_u . Contrary to the static wetting analyses (subsection 3.5), this approach also considers the quasi-static (slow-moving) and dynamic (high velocity) range of the measurements so that e.g. strong pinning effects on the uphill side (Fig. 9, S1-3) can also be analyzed and an overall characterization of the wettability of the surface is possible. The motion behavior of sessile drops on inclining plates is strongly influenced by the initial conditions of the drop displacement (e.g. dispense rate, different initial drop diameters, different local surface properties) and may result in possible outliers. These outliers can be identified by performing the first step of the analysis (Fig. 12) but are not removed to keep external non-automatic interventions by the experimenter as low as possible. Averaging of the Gompertzian fittings for every measuring position leads to average data slopes and standard deviations. These data can also be represented by a Gompertzian function leading to the averaged data for the FILs (Table 7) and for the AILs (Table 8) which describe the average dynamic wetting behavior of 0.03 mL droplets of the test liquids on a hydrophobic silicon surface.

Table 7

Summary of the averaged data from the *Gompertzian* fitting for the FILs and water as test liquids on the hydrophobic modified silicon surface.

Test liquid	θ_{shift} [°]	A [°]	k [° ⁻¹]	φ_{shift} [°]	$f(0^\circ) = \theta_{di}^{30}$ [°]	φ_{Ld} [°]	$f_{Ld}(\varphi_{Ld}) = \theta_{Ld}^{30}(\varphi_{Ld})$ [°]
H ₂ O	108.87	11.80	0.146	5.670	110.1	17.3	118.7
2a	58.20	8.11	0.520	-0.004	61.2	6.6	66.1
2b	46.71	10.78	0.334	1.830	48.4	9.6	56.7
2c	46.27	11.77	0.135	-0.001	50.6	16.3	56.8
	θ_{shift} [°]	A [°]	k [° ⁻¹]	φ_{shift} [°]	$f(0^\circ) = \theta_{ui}^{30}$ [°]	φ_{Lu} [°]	$f_{Lu}(\varphi_{Lu}) = \theta_{Lu}^{30}(\varphi_{Lu})$ [°]
H ₂ O	112.33	-30.48	0.072	-11.96	109.5	22.7	93.1
2a	64.16	-69.48	0.125	-8.47	60.3	12.3	26.8
2b	52.11	-85.03	0.110	-11.28	49.4	12.8	15.6
2c	50.76	-37.63	0.097	-12.46	49.4	24.3	23.4

The fitting parameters A (*Amplitude* of the contact angles $\equiv$ difference between the smallest and largest contact angle) and k (slope of the data points) of the averaged *Gompertzian* functions are especially important because they can be used to characterize the pinning of the droplets on the surface during the dynamic wetting experiments. That means a strong pinning result in a large A -value and a small k -value whereas a weak pinning results in a small A -value and a large k -value. The average data of the Gompertzian fittings for the FILs as test liquid are illustrated in Fig. 13 and for the AILs in Fig. 14.

Table 2

Summary of the averaged data from the *Gompertzian* fitting for the AILs and water as test liquids on the hydrophobic modified silicon surface.

Test liquid	θ_{shift} [°]	A [°]	k [° ⁻¹]	φ_{shift} [°]	$f(0^\circ) = \theta_{d_i}^{30}$ [°]	φ_{Ld} [°]	$f_{Ld}(\varphi_{Ld}) = \theta_{Ld}^{30}(\varphi_{Ld})$ [°]
H ₂ O	105.39	9.84	0.139	4.49	106.9	19.1	114.0
[C ₄ MIM]NTf ₂	70.63	5.28	0.756	2.11	70.7	5.2	75.4
[C ₆ MIM]NTf ₂	69.29	3.39	1.026	1.42	69.3	4.8	72.6
[C ₈ MIM]NTf ₂	69.30	4.36	0.756	-1.63	69.4	5.5	73.4
	θ_{shift} [°]	A [°]	k [° ⁻¹]	φ_{shift} [°]	$f(0^\circ) = \theta_{u_i}^{30}$ [°]	φ_{Lu} [°]	$f_{Lu}(\varphi_{Lu}) = \theta_{Lu}^{30}(\varphi_{Lu})$ [°]
H ₂ O	110.93	-34.56	0.067	-10.96	106.6	24.2	88.0
[C ₄ MIM]NTf ₂	71.91	-24.65	0.221	-4.56	70.3	6.3	59.4
[C ₆ MIM]NTf ₂	70.14	-17.22	0.288	-3.70	69.2	8.0	57.3
[C ₈ MIM]NTf ₂	68.95	-14.20	0.336	-3.80	68.6	8.2	57.7

The Gompertzian function starts at minus infinity [45] so that physically meaningful values are only obtainable within the fitting range ($0 \leq \varphi_{d,u} \leq \varphi_{Ld,Lu}$).

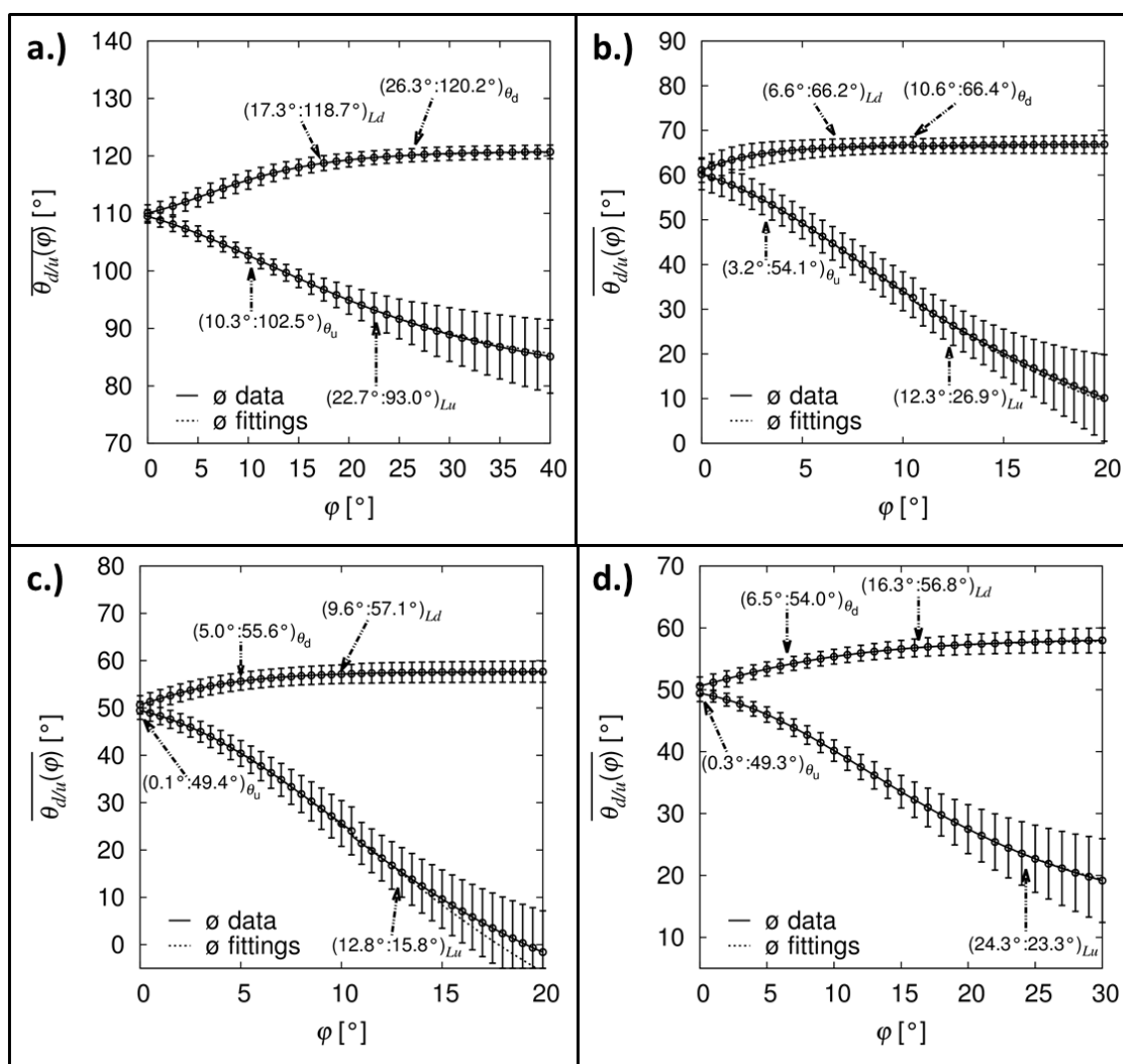


Fig. 13. Overall *Gompertzian* analysis on a hydrophobic modified silicon surface with a.) water as test liquid b.) **2a** as test liquid c.) **2b** as test liquid and d.) **2c** as test liquid. The limits of the fitting range for the downhill side φ_{Ld} and the uphill side φ_{Lu} as well as the contact angles with lowest standard deviations $\theta_{d,u}$ are marked with arrows.

On an ideal solid surface, that means atomically flat, rigid, chemically homogeneous, it can be assumed that a characteristic contact angle/inclination angle pair for the downhill motion θ_d/φ_d and for the uphill motion θ_u/φ_u should exist which corresponds to an intersection point of all Gompertzian functions for every positions.

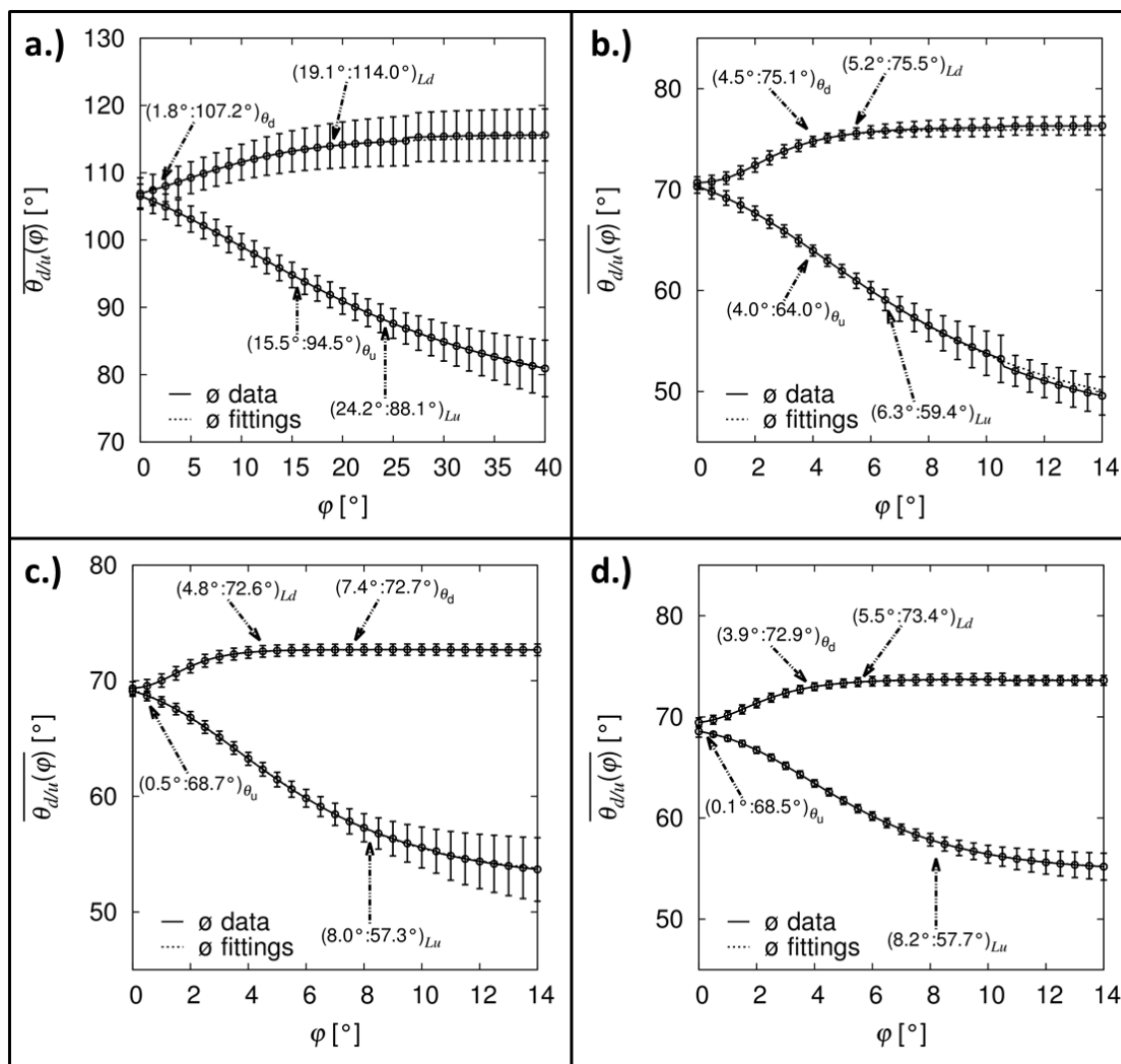


Figure 14: Overall *Gompertzian* analysis on a hydrophobic modified silicon surface with a.) water as test liquid b.) $[C_4MIM]NTf_2$ as test liquid c.) $[C_6MIM]NTf_2$ as test liquid d.) $[C_8MIM]NTf_2$ as test liquid. The limits of the fitting range for the downhill side φ_{Ld} and the uphill side φ_{Lu} as well as the contact angles with lowest standard deviations $\theta_{d,u}$ are marked with arrows.

On real solid surfaces, local non-homogeneities concerning the surface roughness and/or chemical properties of the surface will result in a variance of the contact angle behavior. Furthermore, different properties of the used test liquids, e.g. viscosity and polarization, also influence the motion behavior as was already illustrated in [subsection 3.5](#). To find a meaningful contact angle which characterizes the dynamic wetting properties of the surface it is therefore reasonable to identify the contact angle/inclination angle pair/range with lowest standard deviations for all measuring positions. For all sample surfaces the contact angle/inclination angle pairs with the smallest standard deviation which are characteristic for

the overall wetting properties of the surfaces and the contact angles/inclination angle pairs for the fitting limits for the downhill φ_{Ld} and uphill motion φ_{Lu} are summarized in Table 9.

Table 9

Overview about the results of the overall curve shape analysis by *Gompertzian* fitting to identify the contact angles $\theta_{d,u}$ with lowest standard deviation on a hydrophobic modified silicon surface.

Test liquid	$\theta_d \pm \sigma_d$ [°]	φ_d [°]	$\theta_{Ld} \pm \sigma_{Ld}$ [°]	φ_{Ld} [°]	$\theta_u \pm \sigma_u$ [°]	φ_u [°]	$\theta_{Lu} \pm \sigma_u$ [°]	φ_{Lu} [°]
H ₂ O	107.2 ± 2.3	1.8	114.0 ± 3.3	19.1	94.5 ± 1.9	15.5	88.1 ± 2.2	24.2
2a	66.4 ± 1.6	10.6	66.2 ± 1.9	6.6	54.1 ± 3.4	3.2	26.9 ± 4.4	12.3
2b	55.6 ± 1.9	5.0	57.1 ± 2.0	9.6	49.4 ± 1.7	0.1	15.8 ± 5.2	12.8
2c	54.0 ± 1.1	6.5	56.8 ± 1.5	16.3	49.3 ± 0.9	0.3	23.3 ± 5.2	24.3
[C ₄ MIM]NTf ₂	75.1 ± 0.5	4.5	75.5 ± 0.5	5.2	64.0 ± 0.5	4.0	59.4 ± 1.0	6.3
[C ₆ MIM]NTf ₂	72.7 ± 0.5	7.4	72.6 ± 0.5	4.8	68.7 ± 0.4	0.5	57.3 ± 1.2	8.0
[C ₈ MIM]NTf ₂	72.9 ± 0.4	3.9	73.4 ± 0.4	5.5	68.5 ± 0.2	0.1	57.7 ± 0.6	8.2

The contact angles with lowest standard deviation $\theta_{d,u}$ are located with exception of the downhill angle for **2a** and [C₆MIM]NTf₂ within the fitting range and therefore called “real”. The downhill angle for **2a** and [C₆MIM]NTf₂ are located beyond the fitting range and therefore called “imaginary”. In this case it is physically more reasonable to present the angles at the limit of the fitting range. These are also the last contact angles which are less influenced by the motion dynamic of the drop which generally result in larger standard deviations.

4. Conclusion

The introduction of fluorine side chains into methyl-imidazolium ILs is a useful tool for the tailoring of the properties of the common and widely used family of imidazolium-based ionic liquids. The investigated fluorine FILs showed a high thermal stability and wide liquid range which is in the case of **2a** and **2b** even bigger than in the alkylimidazolium ILs with the same number of C-atoms in the side chain. These properties make the investigated fluorine ionic liquids promising candidates for practical uses like being used as solvents, for immobilization/ extraction techniques or applications that demand higher temperatures. The FILs show a higher polarity when the measurements were performed with Reichardt's Dye and a polarity in the same range of the AILs, when measured with Nile Red. Only **2a** showed a markedly higher polarity with both dyes. Viscosity and the crystal structure of **2d** gave strong evidence for the formation of structured nanodomains like they were observed in the alkyl-derivatives with long hydrocarbon-chains. The contact angle analyses with the HPDSA approach illustrate a significant difference of the static and dynamic wetting between the FILs and AILs. Whereas the AILs show similar wetting characteristics like “normal” organic test liquids with a small surface tension, the FILs illustrate a strong pinning, especially on the uphill side. These differences demonstrate the strong ionic character of the liquids which most likely leads to structuring on nanoscale and a charged solid–liquid interface. This effect depends strongly on the polarization of the liquid and results in a step of the static contact angles of about 10° if the length of fluorinated side

changes from 2 to 4. Furthermore, the dynamic wetting properties of the ionic liquids were analyzed using a Gompertzian fitting procedure. In this work, it is illustrated that this approach is able to analyze even strongly non-axisymmetric systems down to a contact angle range near 0°. Using this procedure, the overall contact angle behavior can be visualized from a huge amount of contact angle data ($\approx 10,000$ images/contact angles per measurement) with only four fitting parameters. By calculating standard deviations, the procedure results in the possibility to identify contact angle/inclination angle pairs with the lowest standard deviation which can be called “characteristic” for the dynamic overall wetting situation on the surface which is an important parameter in science and industry when liquids are involved in a process.

Acknowledgements

We want to thank the Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) (31925-41) for financial support, Dr. Volker Huch for the crystal structure analysis and Heike Höltnen for the TGA-measurements.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.011>.

References

- [1] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
- [2] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science* 302 (2003) 792–793.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, second ed. Weinheim, WILEY-VCH, 2007.
- [4] J.F. Wishart, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 956–961.
- [5] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, B. Scrosati, H. Ohno, *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [6] D.R. MacFarlane, et al., *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250.
- [7] M. Mezger, et al., *Science* 322 (2008) 424–428.
- [8] T.L. Merrigan, E.D. Bates, S.C. Dorman, J.J.H. Davis, *Chem. Commun.* (2000) 2051–2052.
- [9] J.J. Tindale, C. Na, M.C. Jennings, P.J. Ragona, *Can. J. Chem.* 85 (2007) 660–667.
- [10] H. Xue, J.M. Shreeve, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 2573–2580.
- [11] J.E. Bara, C.J. Gabriel, T.K. Carlisle, D.E. Camper, A. Finotello, D.L. Gin, R.D. Noble, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 43–50.
- [12] M.J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9001–9009.
- [13] J.v.d. Broeke, F. Winter, B.-J. Deelman, G.v. Koten, *Org. Lett.* 4 (2002) 3851–3854.
- [14] C. Emnet, K.M. Weber, J.A. Vidal, C.S. Consorti, A.M. Stuart, J.A. Gladysz, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1625–1634.

- [15] A. Abate, et al., *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 6572–6578.
- [16] A.B. Pereiro, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (2013) 427–439.
- [17] A.B. Pereiro, J.M.M. Araújo, F.S. Teixeira, I.M. Marrucho, M.M. Pineiro, L.P.N. Rebelo, *Langmuir* 31 (2015) 1283–1295.
- [18] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, *Langmuir* 15 (1999) 7238–7243.
- [19] R. Sedev, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 16 (2011) 310–316.
- [20] L. Gao, T.J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3804–3805.
- [21] J.W. Krumpfer, P. Bian, P. Zheng, L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 27 (2011) 2166–2169.
- [22] I. Delcheva, J. Ralston, D.A. Beattie, M. Krasowska, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 222 (2015) 162–171.
- [23] M. Schmitt, F. Heib, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 134201.
- [24] F. Castiglione, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1784–1792.
- [25] C.C. Weber, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11483–11486.
- [26] R. Taniki, N. Kenmochi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Fluor. Chem.* 149 (2013) 112–118.
- [27] L. Xu, W. Chen, J.F. Bickley, A. Steiner, J. Xiao, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 409–416.
- [28] R.P. Singh, R.W. Winter, G.L. Gard, Y. Gao, J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 6142–6146.
- [29] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Ruasch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, *Talanta* 69 (2006) 527–531.
- [30] K. Dimroth, C. Reichardt, *Liebigs Ann.* 661 (1963) 1–37.
- [31] J.F. Deye, T.A. Berger, A.G. Anderson, *Anal. Chem.* 62 (1990) 615–622.
- [32] C. Reichardt, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2319–2358.
- [33] J.P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, K. Sraïdi, *J. Phys. Org. Chem.* 27 (2014) 512–518.
- [34] A.J. Carmichael, K.R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.* 13 (2000) 591–595.
- [35] C. Reichardt, *Green Chem.* 7 (2005).
- [36] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593–19600.
- [37] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [38] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, F. Heib, *Int. J. Adhes. Adhes.* 55 (2014) 123–131.
- [39] F. Heib, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015) 11–25.
- [40] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.M. Munief, K. Groß, J. Grub, F. Heib, *J. Adhes. Sci. Technol.* 29 (2015) 1796–1806.
- [41] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, *Z. Phys. Chem.* 228 (2014) 11–25.
- [42] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, *Z. Phys. Chem.* 228 (2014) 629–648.
- [43] M. Schmitt, K. Groß, J. Grub, F. Heib, *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 229–239.

- [44] M. Schmitt, J. Grub, F. Heib, *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 248–253.
- [45] B. Gompertz, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1 (1825) 513–518.
- [46] C. Maton, N.D. Vos, C.V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977.
- [47] R.P. Sigh, S. Manandhar, J.M. Shreeve, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 9497–9499.
- [48] A.N. Tran, T.-N.V. Do, L.-P.M. Le, T.N. Le, *J. Fluor. Chem.* 164 (2014) 38–43.
- [49] R.P. Sigh, S. Manandhar, J.M. Shreeve, *Synthesis* 10 (2003) 1579–1585.
- [50] O.D. Gupta, P.D. Armstrong, J.M. Shreeve, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 9367–9370.
- [51] G.D. Smith, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7064–7076.
- [52] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Weinheim, WILEY-VCH, 2004.
- [53] M. Villanueva, A. Coronas, J. Garcia, J. Salgado, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2013) 15718–15727.
- [54] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103–6110.
- [55] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426.
- [56] J.N.A. Canongia Lopes, A.A.H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3330–3335.
- [57] O. Russina, A. Triolo, H.-J. Bleif, E.D. Cola, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4641–4644.
- [58] Y. Shen, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 7981–7992.
- [59] J.A. Gladysz, D.P. Curran, I.T. Horvath, *Handbook of Fluorous Chemistry*, Weinheim, WILEY-VCH, 2004.
- [60] J. Jacquemin, P. Husson, A.A.H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* 8 (2006) 172–180.
- [61] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1649–1658.
- [62] Y. Wang, G.A. Voth, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18601–18608.
- [63] F. Kerton, R. Marriott, *Alternative Solvents for Green Chemistry*, second ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013.
- [64] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, forth ed. Weinheim, WILEY-VCH, 2011.
- [65] A. Downard, M.J. Earle, C. Hardacre, S.E.J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, S.J. Teat, *Chem. Mater.* 16 (2004) 43–48.
- [66] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.D. Rogers, *Dalton Trans.* (2004).
- [67] Z. Barikbin, et al., *Lab Chip* 10 (2010) 1458–2463.
- [68] I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, M. Villanueva, J. Salgado, J. Fernández, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 13115–13128.
- [69] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2590–2599.
- [70] H.J. Castejón, T.J. Wynn, Z.M. Marcin, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 3661–3668.
- [71] I. Minami, *Molecules* 14 (2009) 2286–2305.
- [72] Y. Wu, Q. Wei, M. Cai, F. Zhou, *Adv. Mater. Interfaces* 2 2 (2015).

High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics

In dieser Publikation wurde das Benetzungsverhalten eines hydrophob modifizierten Siliziumwafers mit definierten Rauigkeitsstufen im Vergleich zu einem hydrophob modifizierten glatten Siliziumwafer charakterisiert. Neben der Heterogenität ist die Oberflächenrauigkeit der dominierende Einflussfaktor bezüglich des makroskopisch messbaren Kontaktwinkels. In dieser Arbeit wurde dazu eine Oberfläche mittels Photolithographie hergestellt, welche eine definierte Linienstruktur mit einer Breite von $100\ \mu\text{m}$ und einer Höhe zwischen $40\ \text{nm}$ bis $80\ \text{nm}$. Obwohl im makroskopischen Benetzungsverhalten kaum ein Unterschied zwischen beiden Oberflächen festgestellt werden konnte, zeigte sich bei der statistischen Auswertung mit der HPDSA, dass beide Oberfläche bezüglich ihres Benetzungsverhalten unterschieden werden können. Aufgrund der hohen lokalen Präzision und Auflösungen der HPDSA hat sich anhand dieser Untersuchung gezeigt, dass selbst Oberflächeneigenschaften im Nanometerbereich detektiert werden können. Diese Vorgehensweise eröffnet somit die Möglichkeit Benetzungsmessungen als sensitive Probensonde für Oberflächeneigenschaften einzusetzen.

Diese Publikation wurde in Applied Surface Science, 342 (2015) 11-25 von Elsevier (<http://www.journals.elsevier.com/applied-surface-science>; <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.032>) publiziert.

High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics

F. Heib^{a,*}, R. Hempelmann^a, W.M. Munief^b, S. Ingebrandt^b, F. Fug^c, W. Possart^c, Katja Groß^a, Michael Schmitt^a

^aPhysical Chemistry, Saarland University, Campus B2.2, 66123 Saarbrücken, Germany

^bDepartment of Informatics and Microsystem Technology, University of Applied Sciences Kaiserslautern, 66482 Zweibrücken, Germany

^cDepartment of Interphases in Polymers, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

(Received 26 January 2015, Received in revised form 4 March 2015, Accepted 5 March 2015; Available online 14 March 2015)

ABSTRACT

Contact angles and wetting of solid surfaces are strongly influenced by the physical and chemical properties of the surfaces. These influence quantities are difficult to distinguish from each other if contact angle measurements are performed by measuring only the advancing θ_a and the receding θ_r contact angle. In this regard, time-dependent water contact angles are measured on two hydrophobic modified silicon wafers with different physical surface topographies. The first surface is nearly atomically flat while the second surface is patterned (alternating flat and nanoscale rough patterns) which is synthesized by a photolithography and etching procedure. The different surface topographies are characterized with atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy (FTIRRAS) and Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy (FTIR-ATR). The resulting set of contact angle data obtained by the high-precision drop shape analysis approach is further analyzed by a Gompertzian fitting procedure and a statistical counting procedure in dependence on the triple line velocity. The Gompertzian fit is used to analyze overall properties of the surface and dependencies between the motion on the front and the back edge of the droplets. The statistical counting procedure results in the calculation of expectation values $E(p)$ and standard deviations $\sigma(p)$ for the inclination angle φ , contact angle θ , triple line velocity vel and the covered distance of the triple line d relative to the first boundary points $X_{B,10}$. Therefore, sessile drops during the inclination of the sample surface are video recorded and different specific contact angle events in dependence on the acceleration/deceleration of the triple line motion are analyzed. This procedure results in characteristically density distributions in dependence on the surface properties. The used procedures lead to the possibility to investigate influences on contact angles more in detail.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Contact angle, Wetting, Inclining plate, Advancing angle, Receding angle, Hydrophobic

1. Introduction

Within all areas of surface science the measurement of contact angles with sessile drop techniques is widely distributed and most frequently performed to characterize solid surfaces in terms of wetting behaviour [1-4], adhesion [5-7], surface topography and composition [8-

11], etc. A huge number of publications exist dealing with theoretical and practical aspects of contact angle measurements and their interpretation [12-20] and are additionally summarized with regard to high-precision drop shape analysis in Schmitt and Heib, 2013 [21]. Recently, the interest in contact measurements on inclining surfaces has increased remarkably due to efforts in manufacturing superhydrophobic [22-26] and superoleophobic surfaces [27,28]. These kinds of surfaces are characterized by high apparent contact angles θ_m , and a small contact angle hysteresis CAH due to the heterogeneous wetting behaviour of the liquid on such a surface. This wetting state is generally denoted as *Cassie wetting state* [29]. However, a high apparent water contact angle is insufficient to characterize surfaces in terms of superhydrophobicity because the sliding behaviour of the droplet is also of major importance. If the *Cassie wetting state* is not stable, a transition to the homogeneous *Wenzel wetting state* [29] takes place with a significant pinning of the triple line and a larger CAH. Especially, the analyses and understanding of the *wetting transition (WT)* [29-34] from the *Cassie wetting* to the *Wenzel wetting state* and the influence of different physical and chemical surface topographies on the wetting behaviour are crucial for the design and the technical application of functionalized surfaces. However, the characterisation of these surface properties in terms of contact angle measurements and their interpretation still remains critical. Since the thermodynamic equilibrium contact angle θ_e is not directly measurable, the analysis of surface properties is in general performed by defining the experimentally available advancing θ_a (after/before macroscopically wetting new surface; $\theta_a \geq \theta_e$) and receding angle θ_r (after/before moving on formerly wetted surface; $\theta_r \leq \theta_e$) which are essentially static characteristics of the wetting situation. On real solid surface both angles distinguish from each other and result in the so-called contact angle hysteresis $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \geq 0^\circ$. This procedure has the main disadvantage that the commonly used definitions to identify the one advancing and the one receding angle are hardly comprehensible and depends on several subjective criteria of the operator like frame rate of the video recording, resolution of the CCD-camera, drop volume, temperature, humidity, and even different definitions of specific contact angles, etc., which are often not stored or named. Moreover, the contact angle on a solid surface is a microscopic property of the force balance at the three-face interface (triple line). Due to microscopic chemical and physical heterogeneities, even more than one thermodynamic equilibrium, advancing and receding contact angle generally exist on a non-ideal surface so that the determination of only one specific contact angle pair for a liquid/solid combination is insufficient to characterise wetting properties and so on. If static contact angle measurements are performed under carefully controlled experimental condition (pure test liquid, saturated vapour phase, temperature, angle definition, data evaluation etc.) the advancing angle can be obtained in a reproducible manner. Whereas the valid determination of the receding angle is still an open question and following to some scientists even the notion of the receding angle is a very

problematic notion in surface science [35]. All these points result in contact angle data that are hardly comparable. In this contribution, we present a detailed contact angle analysis of well-defined thin coated silicon wafers with different surface topographies (flat and patterned). The measurements are performed by continuously inclining the sample surface (inclining-plate technique) and video recording of the drop motion, which results in an image sequence of non-axisymmetric droplets. The main advantage of this procedure is that advancing and receding motions are measured simultaneously. Due to the force distribution and to distinguish between contact angle measurements on horizontal surface, the authors define the advancing angle as *downhill angle* $\theta_d(\varphi)$ which is measured at the front edge of the drop and the receding angle as *uphill angle* $\theta_u(\varphi)$ which is measured at the back edge of the drop. At this point, it is noted that the downhill and uphill contact angles on an inclined plate do not necessarily correspond to the advancing and receding angles measured on a horizontal surface [36-38]. Usually, only one of them may be equal to the corresponding angle, but in general it is not even known which of them. The contact angles are calculated with the *high-precision drop shape analysis* procedure included in a C-based software[†] (free of charge for scientific use). The resulting set of contact angle data is further statistically analysed using two different approaches. The first one is the fitting of a modified Gompertzian function onto the course of contact angles relative to the inclination angle. Thereby, the Gompertzian function simulates an idealised course of contact angles relative to the inclination angle without any significant pinning and motion of the triple line. Then, a so-called *residual contact angle* $\Delta\theta_m$ is calculated by subtracting the fit function from the measured contact angles. This approach is used within this contribution to illustrate small differences between the idealised and measured course of contact angles and to analyse dependencies between the motion at the front and the back edge of the droplet. The second one, of which this contribution is focussed on, is a special read-out and counting procedure (statistical analysis) which allows the analyses of multiple contact angle events in dependence on the acceleration/deceleration of the triple line motion. The initial contact angle even being some advancing angle leads to insufficient results. All following angles while inclining the sample surface are per definition dynamic contact angles. These angles are more or (as preferred) less affected by the velocity. In this regard, the so-called “*slow-moving range* ($\Delta vel \leq 200 \mu\text{m}/^\circ$)” of the drop motion is analysed in detail because in this region it can be assumed that the drop movement is independent of fluid dynamics so that this range corresponds to a quasistatic wetting situation. This approach results in expectation values $E(p)$ and standard deviations $\sigma(p)$ for the selected parameters p which are the contact angle θ , inclination angle φ , velocity of the triple line vel and the covered distance of the intersection point $dis \equiv 2D$ projection of the triple line (often called triple point). In a next step, density distributions are calculated from the expectation values depending on the selected parameter which result in characteristically configurations in relation to the surface properties of the coated silicon

wafers. This procedure has a fine local resolution and the possibility to analyse different conditions to count an event may be representative to gain access to surface properties.

2. Experimental

2.1. *Synthesis of the coated wafers*

In this study, two different physical surface topographies, a patterned and a flat one, were investigated. The synthesis of the patterned surface structure was done as follows: As substrate a silicon wafer p-type 100 (MicroChemicals, Ulm, Germany) covered with its native oxide was used. In a first step, a thin aluminium layer was deposited by AC sputtering. In a second step, a positive resist AR-P 3100 DNQ (Allresist, Strausberg, Germany) was applied by spin coating and a quartz glass mask with a defined line structure was placed on top. After the exposure at 365 nm (i-line of a Hg lamp) the processing to remove uncured resist was done with the developer AR 300-26 (Allresist, Strausberg, Germany) which results in a masked line structure by the remaining cured resist. To remove the non-masked aluminium, the wafer was etched in a mixture of HNO_3 and H_3PO_4 . A stripping step with PG-MEA (propylene glycol monomethyl ether acetate) was done to remove the cured resist which results in a defined aluminium line structure. In a third step, the aluminium lines were etched with a mixture of HNO_3 and H_3PO_4 which results in a patterned surface structure on the aluminium lines. For the flat surface structure, a silicon wafer p-type 100 covered with its native oxide was used as received. Prior to the coating procedure, both silicon wafers were freshly cleaned and activated by a so-called piranha-etch (H_2O_2 (30wt%) : H_2SO_4 (97%) = 1:1). As coating material 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane (FOTCS) was purchased from Sigma Aldrich and used as received. The siloxane coatings were performed by a vapour deposition method [39,46,47]. Therefore, the wafers were placed in a desiccator subsequently after the cleaning and activation step. A defined volume of the silane ($V(\text{FOTCS}) = 40\mu\text{L}$) was placed on a watchglas in close proximity to the wafer and the desiccator was sealed. After that, the pressure was reduced to 100 mbar for one hour (saturated vapour atmosphere of the silane). The whole silanization procedure was performed in a glove box under dry nitrogen atmosphere.

2.2. *Contact angle measurements*

The contact angle measurements were performed while continuously inclining the sample surfaces with an angular speed of $\dot{\varphi} = 0.59^\circ/\text{s}$ (inclining-plate technique), using an OCA20 measuring system (Dataphysics, Filderstadt, Germany). Thereby, 0.05 mL ultra-pure water droplets (Milli-Q® Type 1 ultrapure water system, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) at a temperature of $30.0^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ and under saturated vapour atmosphere of the test liquid (closed measuring chamber with definable measuring positions) were video recorded with a frame rate

of 25 frames per second. To enhance the reproducibility, the measurements were repeated on ten defined measuring positions for each surface.

2.3. AFM measurements

The measurements of the surface topographies and roughness's were performed with the atomic force microscope Dimension 3100 (Digital instruments Veeco Metrology, Santa Barbara, USA). All measurements have been carried out in tapping mode. The resulting images were flattened (second or third order) to correct the piezoelectric scanner non-linearity and the surface roughness in terms of R_a (center line average roughness) and R_q (root mean squared roughness) was determined on five different positions of the coated surfaces (For every position seven lines were analysed).

2.4. FTIR measurements

Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy (FTIRRAS) was applied to prove the formation of a siloxane layer by the described vapour deposition method on a well prepared model surface. Therefore, a 200 nm thick copper layer was deposited on a silicon wafer p-type 100 by AC sputtering. Then, the siloxane coating procedure was performed as explained above. The coated wafer was cut in 25 mm x 25 mm squares. The background spectrum was obtained using a silicon wafer with a 200 nm copper layer. The samples were rinsed in pure ethanol to remove physically adsorbed impurities and the solvent was evaporated under dry nitrogen gas just before the measurements. The measurements were performed with the infrared reflection spectrometer IFS 66v/s (Bruker, Billerica, USA). The p-polarized light at an angle of incidence of 80° leads to surface sensitive IR-spectra. To exclude any influences from the cleaning agents on the measurements, the sample was placed inside the with dry nitrogen rinsed sample holder of the spectrometer and the measurement was started when all of the ethanol was evaporated (constant IR-signal). Additionally to the IRRAS measurements, the FTIR spectrometer Frontier (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) was used to collect multi reflection horizontal ATR-spectra (ZnSe crystal) and transmission spectra from vapour phase (gas cell, NaCl windows). For the ATR measurements FOS particles were prepared by a sol-gel method using ethanol as solvent and water-free phosphoric acid as catalyst [40]. A small droplet of the dispersed FOS particles in ethanol was applied on the ATR crystal and the solvent was evaporated under dry nitrogen flow. To remove influences from the solvent, the measurements were started when the ethanol were fully evaporated (constant IR-intensities). For the vapour phase measurements, the gas cell was several times evacuated, followed by rinsing with dry nitrogen. After that, the vapour phase above the liquid FOTCS was sucked into the cell. The preparation was performed in a glove box (dry nitrogen atmosphere).

3. Results and discussion

3.1. AFM measurements

The surface structure of the synthesized samples is presented in Fig. 1. The photolithography and etching procedure results in clearly visible rough lines with a width of about 100 μm . The surface roughness corresponds to the difference in height between the flat and the rough regime and the measurements on the rough as well as on the flat part of the silicon wafers are summarized in Table 1. The difference of the surface roughness between the rough line structure and the flat part on the patterned coated silicon wafer is about $\Delta R_a = 18.4 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$, respectively $\Delta R_q = 22.7 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ and prove the different physical topographies of the coated surface. Therefore, it is expected that the measured contact angles on this surface increase during the change from the flat to the rough pattern.

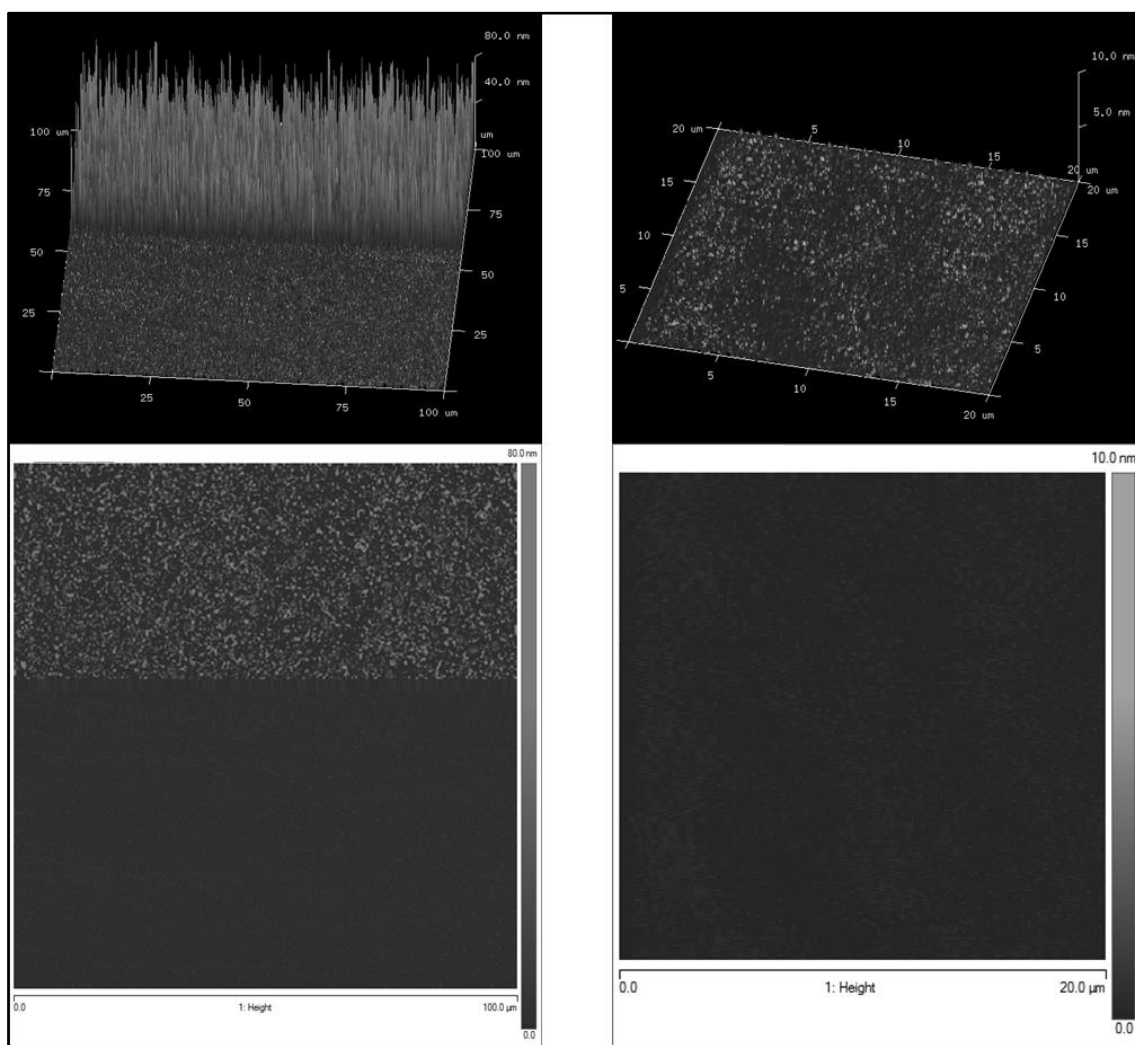


Fig. 1. 3D-image (top left) and height image (bottom left) of the patterned coated silicon wafer to illustrate the transition between the rough and the flat surface regimes. A step in surface roughness is clearly visible. 3D-image (top right) and height image (bottom right) of the flat coated silicon wafer. No significant surface roughness is visible.

No significant surface roughness is measured on the flat silicon wafer, Fig. 1 right. In analogy to the patterned silicon wafer, the surface roughness values R_a and R_q are also determined on five different positions and summarized in Table. 1. The average surface roughness values $R_a = 0.51 \text{ nm} \pm 0.07 \text{ nm}$ and $R_q = 0.72 \text{ nm} \pm 0.12 \text{ nm}$ are smaller in comparison to the flat regime of the patterned silicon wafer. This difference is most likely caused by the etching procedure to remove the resist and aluminium which creates a minimal change in surface roughness before the coating procedure. However, due to the nearly flat surface structure on both flat patterns, it was expected that the contact angle measurements are not influenced by effects of the surface roughness on the flat surface patterns.

Table 1

Measured surface roughness values R_a and R_q of the patterned as well as of the flat surface structure. The first values correspond to the rough surface patterns and the second correspond to the flat surface patterns.

Sample	Position	R_a [nm]	R_q [nm]
Si-Wafer patterned	1	19.4 // 0.71	24.5 // 1.23
	2	19.7 // 1.22	25.0 // 1.92
	3	19.4 // 0.75.	24.2 // 1.43
	4	17.9 // 0.85	22.4 // 1.96
	5	20.3 // 1.26	26.3 // 2.26
Si-Wafer flat	1	0.43	0.58
	2	0.49	0.64
	3	0.49	0.70
	4	0.63	0.93
	5	0.50	0.73

3.2. FTIR measurements

The infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) is a powerful tool to provide information on the structure and composition of thin organic and inorganic layers [41-45]. The major advantage of this method is that the measurement is non-destructive and can be applied in various environments. The infrared absorption in a reflection measurement depends on the angle of incidence, preferential molecular orientation, polarization of the surface, etc. Hence, infrared absorption bands of a thin film reflection spectrum may differ from the bands in a transmission spectrum. The spectra from the transmission and reflection measurements are illustrated in Fig. 2. The appearing vibrational bands are identified according to the literature [46]. In the vapour phase spectrum of the coating material FOTCS, strong absorption bands are detected at 600 cm^{-1} (asymmetric Si-Cl vibration), 807 cm^{-1} (C-F deformation vibration), 1217 cm^{-1} (symmetric C-F vibration of the CF_3 group) and 1251 cm^{-1} (C-F stretching vibration). Additionally, the symmetric and asymmetric vibrations of CH_2 are detected at about 2930 cm^{-1} . These signals are overlapped by the vibrational-rotational bands of HCl at 2800 cm^{-1} .

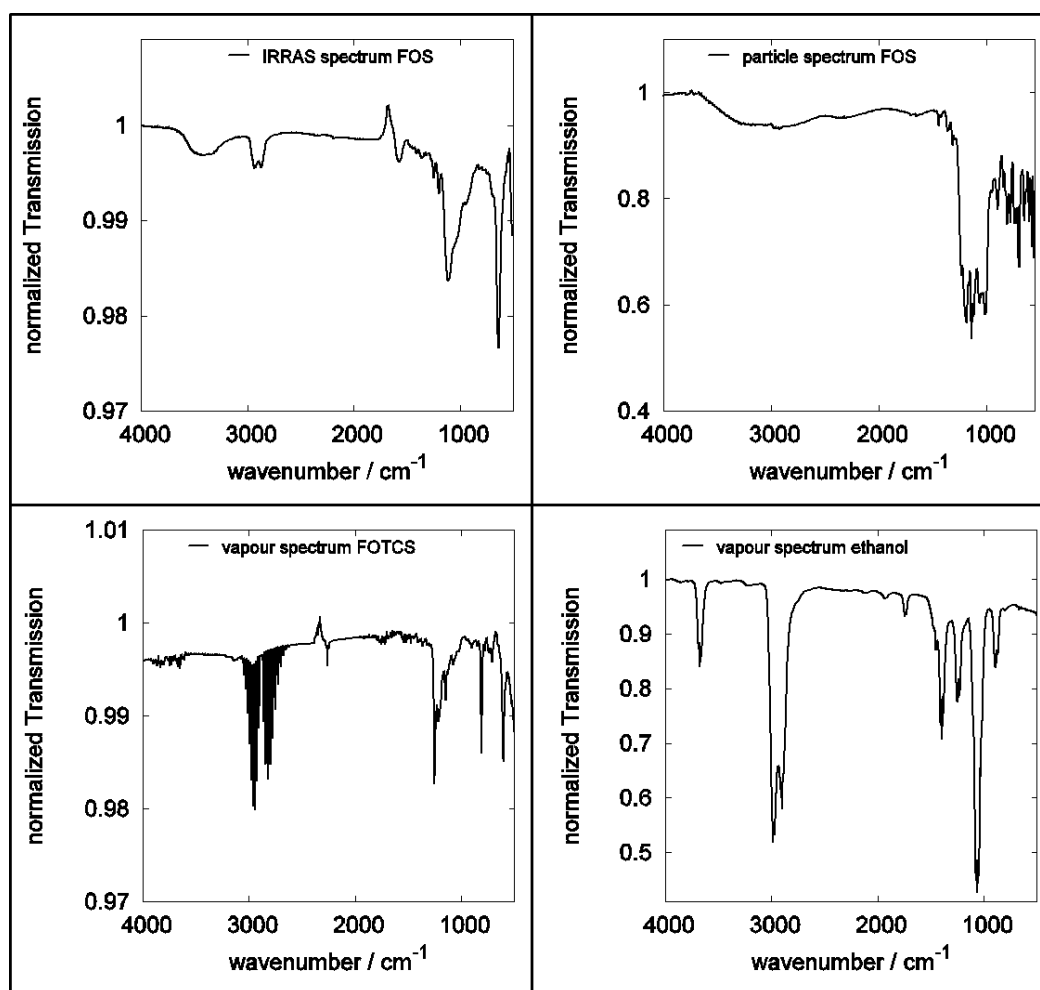


Fig. 2. FTIRRA spectrum of the FOS coated silicon wafer (top left), FTIR-ATR spectrum of FOS particles (top right), vapour phase spectrum of the coating material FOTCS (bottom left) and vapour phase spectrum of the cleaning agent ethanol (bottom right).

Furthermore, some weak signals can be identified in the range from 700 cm^{-1} to 1080 cm^{-1} which can be assigned to scissor and rocking vibrations of the perfluorinated side chain and in the range from 1300 cm^{-1} to 1600 cm^{-1} which can be assigned to scissors vibrations of the CH_2 groups. The positive signal at 2330 cm^{-1} is caused by the CO_2 correction of the used IR-spectrometer. The CO_2 content in the glove box is lower than the one of the background gas atmosphere. In the FOS particle spectrum several strong signals can be observed between 1250 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} which can be assigned to the C-F deformation and stretching vibrations as well as to the Si-O-Si stretching vibrations. Furthermore, the broad range from 950 cm^{-1} to 500 cm^{-1} can be assigned to the symmetric and asymmetric C-F vibrations, C-F scissor and wagging vibrations as well as the Si-C stretching vibration. Additionally, the symmetric and asymmetric vibrations of CH_2 are detected at about 3000 cm^{-1} and the stretching vibration of the OH group at about 3500 cm^{-1} . If the vapour phase spectrum of FOTCS is compared to the IRRAS spectrum of the FOS coating, a significant difference between the relative absorptivity is clearly observable. In both spectra the symmetric C-F vibration of the CF_3 group is detected at 1195 cm^{-1} and the C-F stretching vibration at 1252 cm^{-1} . In contrast to the vapour phase

spectrum, these bands appear as weak signals in the IRRA spectrum. The band of the C-F deformation vibration at approximately 800 cm^{-1} cannot be identified in the IRRA spectrum. Whereas the intensity of the symmetric and asymmetric CH_2 vibrations at 2867 cm^{-1} and 2941 cm^{-1} and the CH_2 scissors vibration at 1573 cm^{-1} clearly increases relative to the C-F vibrations. Additionally, new strong bands appear at 635 cm^{-1} (Si- CH_2R rocking and skeletal vibrations), at 1056 cm^{-1} (Si-OH deformation vibration), at 1114 cm^{-1} (Si-O-Si stretching vibration) and a medium band at 953 cm^{-1} (Si-C wagging vibration) and a broad medium band at 3420 cm^{-1} (OH stretching vibration of Si-OH). To explain these differences, the orientation of the siloxane layer on the surface has to be considered. The Cu interlayer prevents the direct atomic bonding between the siloxane and the silicon oxide. Most likely, the poly-siloxane layer is connected via hydrogen bridges to the Cu surface, [Fig. 3](#).

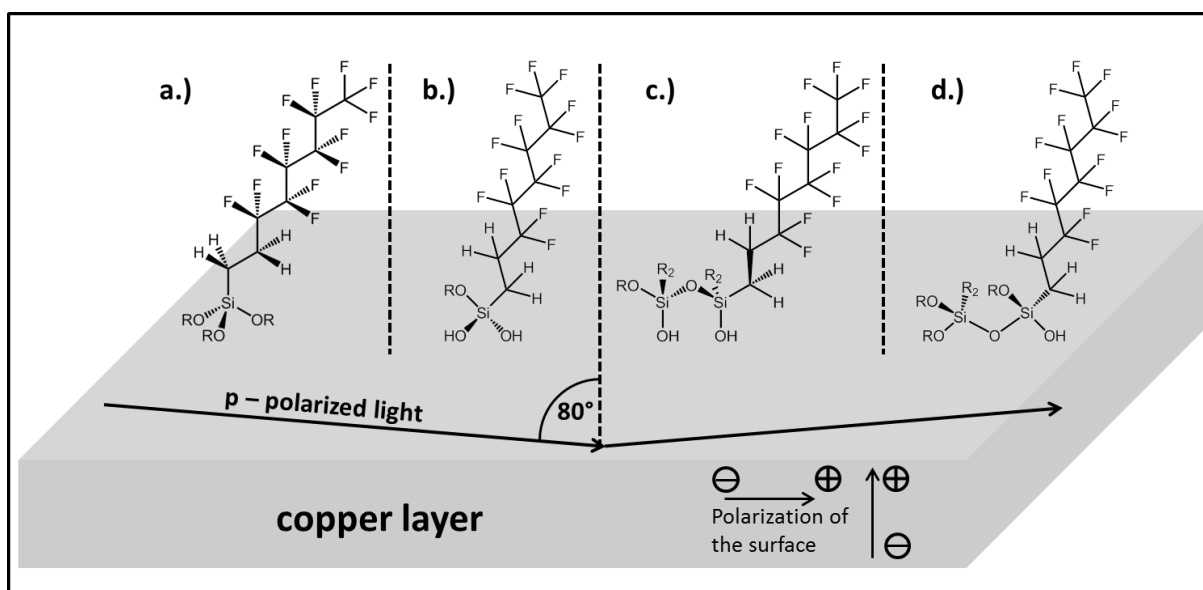


Fig. 3. Schematic illustration of possible adsorption states of the FOS coating on the surface.

Due to the polarization of the surface, p-polarized light has to be used in a reflection measurement to stimulate vibrations. Hence, the absorbance of vibrations with a vertical component of the dipole moment relative to the surface is strongly enhanced. The OH stretching vibration (3420 cm^{-1}) and the Si-OH deformation vibration (1056 cm^{-1}) indicate non-condensed Si-OH groups in the FOS coating. These vibrational bands are stimulated if the siloxane layer is adsorbed on the surface via hydrogen bridges, [Fig. 3c](#). The hydroxyl groups will mostly react with surface hydroxyl groups, forming chemically linked siloxanes, e.g. on activated silicon oxide surfaces (glasses or silicon wafers). On copper surfaces, it can be assumed that the coating procedure do not lead to a completely condensed FOS. The diminishing intensity of the C-F vibrations indicates that the perfluorinated side chain is directed vertical relative to the surface in the FOS coating and the CF_2 groups are mostly arranged vertical relative to the surface as schematically illustrated in [Fig. 3a](#).

3.3. Data processing with HPDSA

A short summary of the contact angle calculation and statistical analyses is presented in the following. Detailed descriptions are summarized in Ref. [47-50]. The statistical analyses are based on the contact angle calculation with the high-precision drop shape analysis routine version 14.4 (limits for the gradient in colour values was 10/pixel) but are not restricted to this contact angle evaluation method. Also purchasable contact angle analysis software leads to useful data but in general with a lower precision. Specific details of the HPDSA procedure are published in Ref. [21] and will be shortly summarized in the following. Contact angles are obtained independent from both sides of the 2D projection of a sessile drop. Thereby, the drop shape is transferred from bmp images (pixel coordinates) into μm -coordinates (1 pixel $\equiv$ 18.25 μm). In this study, around 14000 drop images are transferred in coordinates and considered for the contact angle analyses. The major intention of the HPDSA analysis procedure is the transformation of the drop contour in mean radii of curvature by a circle fitting. Hence, this approach is very suitable for strongly curved droplets (hydrophobic and superhydrophobic) but also applicable for contact angles below 15° (hydrophilic and superhydrophilic). The additional benefit is a tangent free computation of the apparent contact angle θ_m ,

$$\theta_m = 90^\circ + \arcsin\left(\frac{\Delta y}{R}\right) \pm \alpha_{BL} \quad (1)$$

from the mean radius R , the inclination angle α_{BL} of the baseline, the distance Δy in height coordinates of the centre of the fitting-circle ($X_{MP} : Y_{MP}$) relative to the intersection point. The minimal length of the calculation arc ($\approx$ length of the considered meniscus; in this study 0.75 mm) can be varied in dependence of the radius R to ensure convergence of the fitting routine. The software version 14.4 contains an automatic baseline detection. Therefore, two linear functions per side of the droplet, one for the real drop shape and one for the drop reflection, are applied to determine the intersection points on both sides of the 2D projection which correspond to the triple line. This procedure offers the possibility for dynamically controlling the baseline so that also non-horizontal baselines are uncomplicated. Before the fitting procedure takes place, the drop shape is divided in two parts at the highest point of the drop shape ($X_{max} : Y_{max}$) so that an independent contact angle calculation at the downhill $\theta_d(\varphi)$ and uphill side $\theta_u(\varphi)$ is possible. To compare the signal courses of the downhill $\theta_d(\varphi)$ and uphill $\theta_u(\varphi)$ angles, a fitting procedure is performed using a modified *Gompertzian* function,

$$f(\varphi) = \theta_{shift} + A \cdot \exp\left[-\exp\left(-k(\varphi - \varphi_{shift})\right)\right] \quad (2)$$

whereby θ_{shift} , A , k and φ_{shift} are adjustable fitting parameters and φ is the inclination angle of the sample desk. The function is fitted relative to the inclination angle φ and the residual contact angles $\Delta\theta_m(\varphi)$ are calculated by using Eq. (3),

$$\Delta\theta_m = \theta_m(\varphi) - f(\varphi) \quad (3)$$

whereby $\theta_m(\varphi)$ are the calculated contact angles obtained from the high-precision drop shape analysis routine. The fit solution provides a well analytical representation of the trend of the data. The data evaluation by statistical analysis is based on the triple line velocity and its changing. This is usually an essential condition to define specific contact angles like the advancing and receding angle. The identification of these specific contact angles is performed by the optical observation of the drop motion with human eye. To free this procedure from the subjectivity of the experimenter, the data analysis starts with the velocity determination and classification of the contact angle events. The rates of coordinates of the intersection points ($X_{B,i}; Y_{B,i}$) relative to the inclination angle φ are obtained by three point linear regression from three temporally neighbouring points (Eq. (4) and (5)),

$$\frac{dX_{B,2}}{d\varphi} = \frac{\sum_{i=1}^3 (X_{B,i} \cdot \varphi_i) \cdot 3 - \sum_{i=1}^3 \varphi_i \sum_{i=1}^3 X_{B,i}}{\sum_{i=1}^3 (\varphi_i^2) \cdot 3 - \sum_{i=1}^3 \varphi_i \sum_{i=1}^3 \varphi_i} \quad (\mu\text{m}/^\circ) \quad (4)$$

$$\frac{dY_{B,2}}{d\varphi} = \frac{\sum_{i=1}^3 (Y_{B,i} \cdot \varphi_i) \cdot 3 - \sum_{i=1}^3 \varphi_i \sum_{i=1}^3 Y_{B,i}}{\sum_{i=1}^3 (\varphi_i^2) \cdot 3 - \sum_{i=1}^3 \varphi_i \sum_{i=1}^3 \varphi_i} \quad (\mu\text{m}/^\circ) \quad (5)$$

The total velocity $vel(\varphi)$ of the intersection points is given by

$$vel(\varphi) = f \cdot \sqrt{\left(\frac{dX_{B,i}}{d\varphi}\right)^2 + \left(\frac{dY_{B,i}}{d\varphi}\right)^2} \quad (\mu\text{m}/^\circ) \quad (6)$$

where f is +1 for a movement in downhill and -1 for a movement in uphill direction. Additionally, the covered distance relative to the chronological first intersection point (dis) is calculated. By considering these data, the contact angles can be classified by two conditions: Contact angles during a constant velocity (zero or limited) of the intersection point which are denoted as $\theta_{d,u}(\varphi)_{con.during}$ and contact angles during an acceleration/deceleration of the intersection point. In the case of the acceleration/deceleration, a definition of an angle before $\theta_{d,u}(\varphi)_{accel.before}$, during $\theta_{d,u}(\varphi)_{accel.during}$ and after the event $\theta_{d,u}(\varphi)_{accel.after}$ took place to catch common definitions of a jump in the drop motion to obtain θ_a and θ_r . The contact angle events are accessible by setting a limit value lv for the change in the velocity Δvel which is $50 \mu\text{m}/^\circ$ in this study,

$$\Delta vel_{t/t+x} = \frac{x}{|x|} (vel(\varphi(t+x)) - vel(\varphi(t))) \quad (7)$$

Note that the triple line velocity is transferable in a unit $\mu\text{m/s}$ by multiplying with the inclination rate of the sample desk ($\dot{\varphi} = 0.59^\circ/\text{s}$). The statistical analysis takes place using a special counting and calculation algorithm of the former obtained contact angle events. The four investigated parameters for every event are the inclination angle φ , contact angle θ ,

velocity $vel(\varphi)$ and the covered distance dis relative to the chronological first intersection point. First of all expectation values $E(p)$ and the standard deviations $\sigma(p)$ for every parameter are calculated by Eq. (8) and (9),

$$E(p) = \frac{\sum p_i}{n} \quad (8)$$

$$\sigma(p) = \sqrt{\sum (n-1)^{-1} (p_i - E(p))^2} \quad (9)$$

where n is the number of considered events leading to the so-called “*global values*” for every event. Then, the counting routine defines one of the parameters as independent and assigns this value in a set of classes with size = $\sigma(p) \cdot 0.5$ of the corresponding parameter. If counting of every value within the classes takes place, this results in a density distribution relative to the independent parameter. Hence, within every class the expectation values and the standard deviations are additionally computed. The expectation value of the independent parameter is even more representative for histograms as the centre of the class because this value also contains the distribution of the independent parameter within the class size, compare to all following figures of the statistical analyses.

3.4. Contact angle analysis

The comparability and reliability of contact angle measurements and the determination of specific advancing and receding angles often suffers from the optical identification of the triple line motion in time and space (e.g. “contact angle after the triple line advances to non-wetted area”) which is often not specified. Following to our recent studies [47-50], it is often insufficient to characterise surface properties by only measuring one advancing and one receding contact angle, especially because multiple advancing and receding contact angles can be determined on a real surface due to effects of varying surface roughness and heterogeneities. The major intention of the presented procedure is to identify contact angles with the highest statistical weight. For this purpose, it is more reasonable to analyse the triple line motion more in detail during a dynamic contact angle measurement by taking multiple contact angle events into consideration to get access, e.g. to the surface properties and so on. Thereby, the investigated range of the dynamic contact angle measurement is limited to the so-called “*slow-moving*”-area. This restriction is reasonable because the contact angles are highly influenced by effects of fluid dynamics if a liquid drop slides down an inclined surface with a high velocity. Therefore, only contact angles are considered which are calculated at small changes of the triple line velocity ($\Delta vel \leq 200 \mu\text{m}/^\circ$) which corresponds to a quasistatic wetting situation. To illustrate the different regimes of the measurements, several images at different inclination angles from one measurement are presented in Fig. 4.

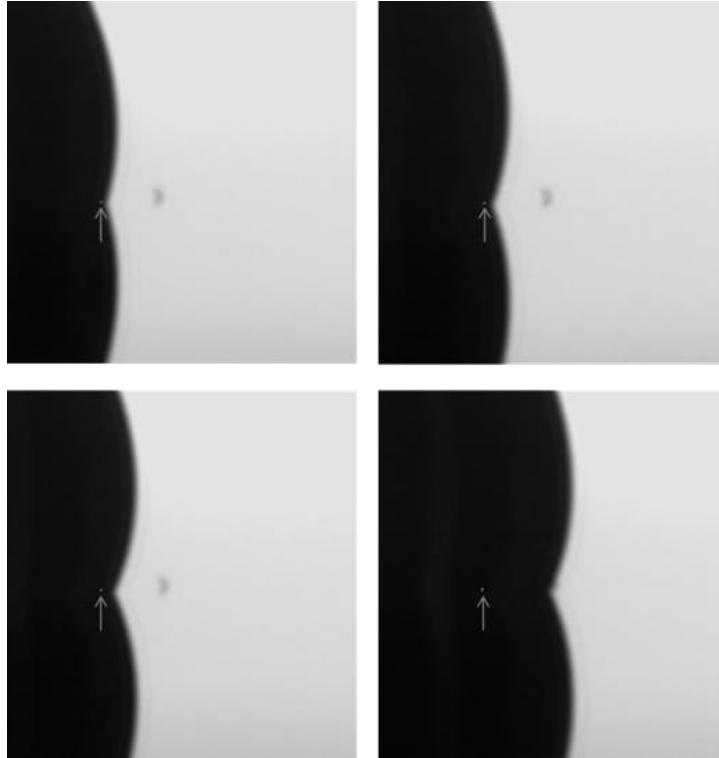


Fig. 4 Images of the downhill motion of a sessile drop during an inclining-plate experiment at $\varphi = 0^\circ$ (top left), $\varphi = 5^\circ$ (top right), $\varphi = 11^\circ$ (bottom left) and $\varphi = 20^\circ$ (bottom right). On every image the same pixel (591, 301 px) is marked for a better visualization of the covered distance of the intersection point. Note that the pictures of the drop shapes are strongly enlarged (1 pixel $\equiv$ 18.25 μm).

As Fig. 4 illustrates, the covered distance of the intersection points up to an inclination angle of 11° is only a few pixel and therefore hardly to observe by human eye. After that, the triple line velocity increases with multiple acceleration and deceleration events up to an inclination angle of about 24° , Fig. 5. This regime corresponds to the “slow-moving” area with triple line velocities lower than 200 $\mu\text{m}/^\circ$ (Fig. 5 and Fig. 7, top left), whereas the regime with an inclination angle greater than 25° and triple line velocities greater than 200 $\mu\text{m}/^\circ$ (Fig. 5) after the clearly visible jump in motion is not considered for the contact angle analysis.

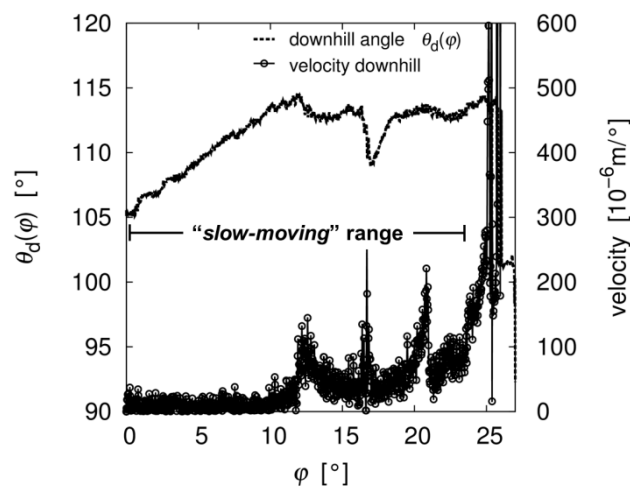


Fig. 5. Example for the calculated downhill angles $\theta_d(\varphi)$ and the calculated triple line velocity relative to the inclination angle φ for an inclining-plate experiment. Only the “slow-moving” area is considered for the data analyses.

3.5. Gompertzian fitting

An example for the fitting procedure and the calculation of the residuals $\Delta\theta_m(\theta)$ is illustrated in Fig. 6.

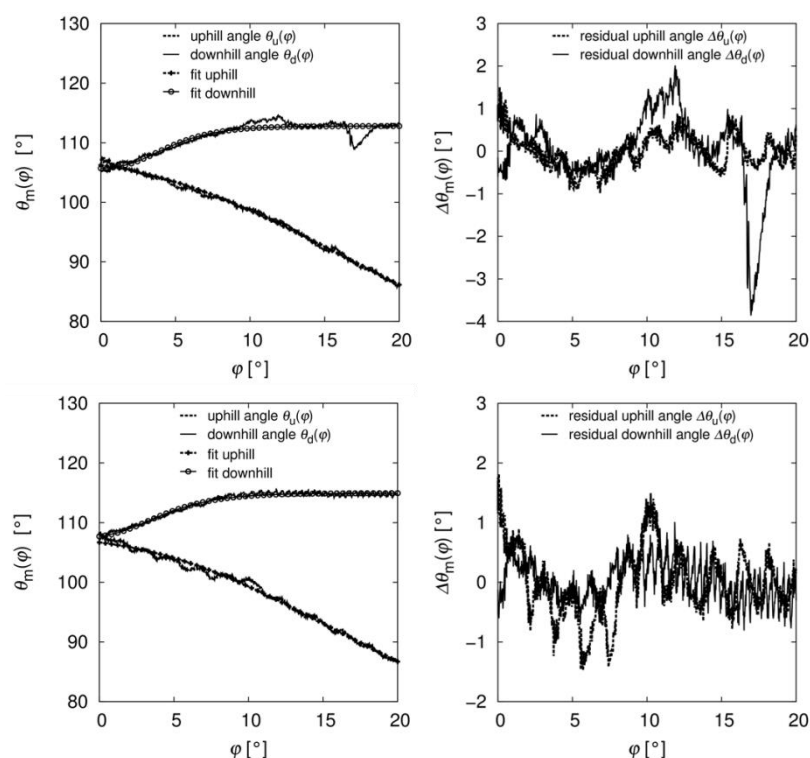


Fig. 6. Gompertzian fit of the patterned, coated silicon surface (top left) and of the flat, coated silicon surface (bottom left). Residuals of the patterned, coated silicon surface (top right) and of the flat, coated silicon surface (bottom right).

Using this approach, an analysis of the overall properties of the surface structure and the identification of specific variations of the contact angle behaviour is possible. As a first observation the initial contact angles on the patterned silicon surface (Fig. 6 top) is quite different from the ones on the flat surface due to effects of the varying surface roughness. As a consequence, taking the initial contact angles from purely performed static wetting experiments is not suitable to characterise surface properties. Such angles are in general random advancing angles which are the result from placing/advancing the drop onto the surface. As further illustrated in Fig. 6, the course for the Gompertzian function and the residuals relative to the inclination angle for the uphill motion is similar for both surfaces, whereas a significant difference for the downhill motion is observed. The Gompertzian functions for both surfaces illustrate a similar course relative to the inclination angle with an inflection point at $\varphi \approx 5^\circ$ and a clearly visible plateau at $\varphi \geq 10^\circ$. As a result, the differences in contact angles can be represented by the residuals relative to the inclination angle. If the residuals of the patterned surface structure (Fig. 6, top right) and the flat surface structure (Fig. 6, bottom right) are compared, it can be observed that the residuals of the flat surface structure follow the course of the Gompertzian function with small deviations of about $\Delta\theta_m(\varphi) \leq \pm 1.5^\circ$.

The motion of the triple line is almost constant without any significant jump in motion. In contrast, the residuals of the patterned surface structure are generally larger and especially illustrate the step-by-step like progression of the intersection points in the regime of $5^\circ \leq \varphi \leq 15^\circ$ as well as the jump in motion at an inclination angle of about 17° which are both caused by the surface roughness. A more detailed analysis with regard to the different triple line motions is possible if the residuals are compared relative to the calculated triple line velocity, Fig. 7, which can be calculated from the x-coordinates of the determined boundary points $X_{B,i}$ with the HPDSA-software.

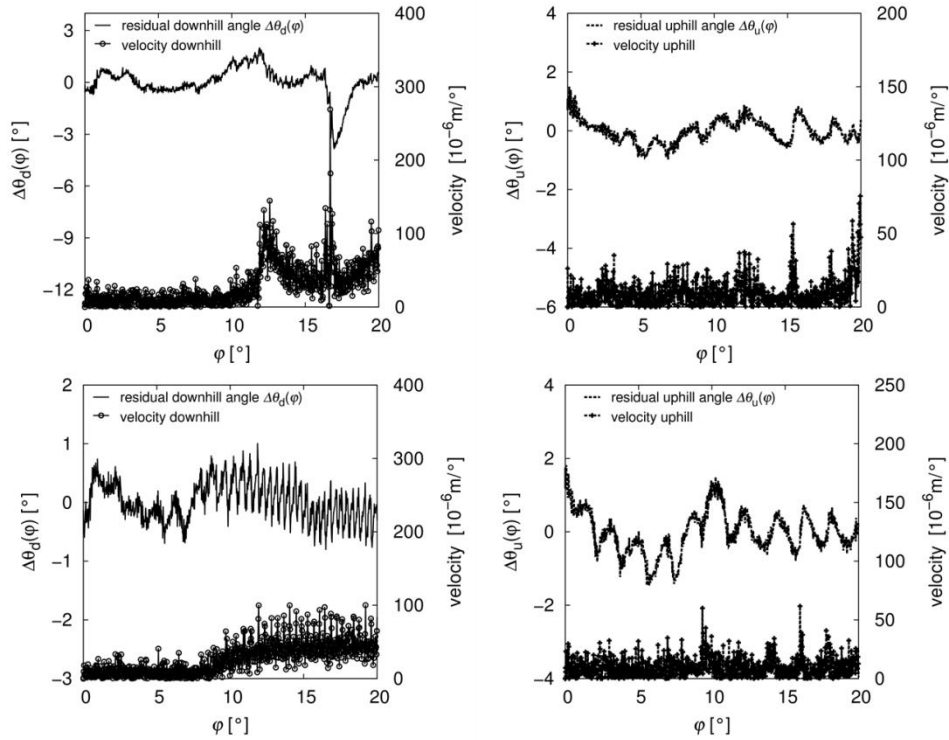


Fig. 7 Example for the residuals $\Delta\theta_m(\varphi)$ relative to the calculated velocity of the intersection points for the downhill motion on the patterned, coated silicon surface (top left) and of the flat, coated silicon surface (bottom left) and for the uphill motion on the patterned, coated silicon surface (top right) and of the flat, coated silicon surface (bottom right).

The residuals relative to the triple line velocity for the uphill motion is similar without any significant differences, Fig. 7. However, this does not necessarily involve that the uphill angles on a flat and a rough surface are the same. Firstly, the slopes of the course of contact angles relative to the inclination angle are not the same. Secondly, the triple line at the downhill side on the patterned surface structure firstly reaches the transition from the flat to the rough surface regime. After the jump in motion at $\varphi \geq 24^\circ$, the drop slides down the plate with a higher velocity. This region of the measurement is not considered ($\Delta vel \leq 200 \text{ } \mu\text{m/s}$, Fig. 6) because the contact angles are highly influenced by friction forces and fluid dynamics which leads to non-reliable contact angle values. As a result, the most of the calculated contact angles at the uphill side of the patterned surface are strongly affected by pinning. For this purpose, it is

reasonable to compare the downhill angles to characterise the difference of the surface structure.

3.6. Global values and density distributions

In contrast to the basic overall characterization with the Gompertzian fit, the calculation of global values and density distributions offer the possibility to analyse the wetting behaviour in detail with a high local resolution. As illustrated in Fig. 6 and 7, the movement of the triple line can be separated in three characteristic regions: firstly an “*induction*”-period at small inclination with some isolated acceleration/deceleration events, secondly a “*continuous*”-period where the triple line continuously moves with multiple acceleration and deceleration events and thirdly a “*high velocity*”-period at high inclination angles when the drop drain off the plate. Especially the transition from the induction- to the continuous period is of interest because the static downhill/advancing $\theta_{d,a}$ and uphill/receding contact angles $\theta_{u,r}$, respectively, are generally defined in this region on the basis of the macroscopic observation of the triple line motion with human eye. The manual procedure is very subjective and dependent on the resolution in time and space. Furthermore, contact angles are local physical and chemical properties of the surface topography (roughness and heterogeneity) which lead to an acceleration or deceleration of the triple line motion. That means that a detailed analysis of these motions offers the possibility to gain access to the microscopic surface properties.

The read-out procedure of the different contact angle events (compare to “*Data processing with HPDSA*”) is illustrated in Fig. 8 for the downhill motion of the triple line.

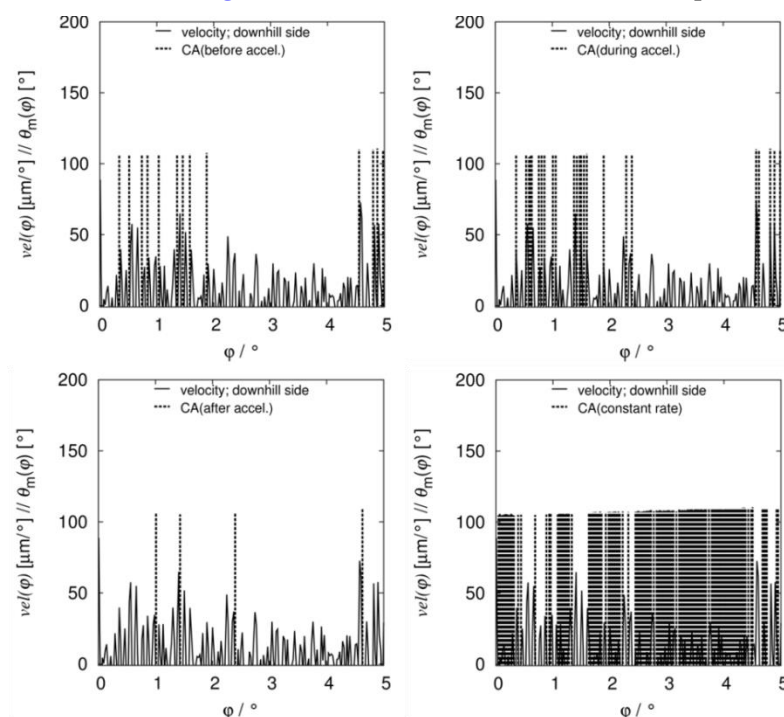


Fig. 8. Example for the read-out procedure of specific contact angle events in dependence of the change in triple line velocity for the downhill motion between $0^\circ \leq \varphi \leq 5^\circ$. The considered contact angle events are marked as vertical dashed lines.

The global expectation values and standard deviations for the downhill motion of all parameters p are summarized in Table 2 and Table 3. The individual expectation values and standard deviations as well as global expectation values and standard deviations for every measurement for the downhill and uphill motion are summarized in Tables S1-S16 in the supplementary materials.

Table 2

Expectation values and standard deviations for the downhill motion for the contact angle θ , inclination angle φ , triple line velocity vel and covered distance of the intersection points dis for all contact angle measurements on a patterned silicon wafer, coated with FOS.

	$E(\varphi)$ [°] $E(\theta)$ [°] $E(vel)$ [μm/°] $E(s)$ [μm]	$\sigma(\varphi)$ [°] $\sigma(\theta)$ [°] $\sigma(vel)$ [μm/°] $\sigma(s)$ [μm]	count number
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.before}$	12.58	6.07	577
	116.30	5.99	577
	51.22	219.42	577
	244.86	295.21	577
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.during}$	13.52	6.55	2184
	116.70	6.70	2184
	169.37	414.86	2184
	403.32	444.08	2184
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.after}$	12.38	5.81	359
	116.38	5.97	359
	20.49	30.59	359
	211.82	191.21	359
Total $\theta_d(\varphi)_{con.during}$	9.50	6.84	5023
	117.37	7.66	5023
	6.80	14.05	5023
	76.66	113.88	5023

Table 3

Expectation values and standard deviations for the downhill motion for the contact angle θ , inclination angle φ , triple line velocity vel and covered distance of the intersection points dis for all contact angle measurements on a flat silicon wafer, coated with FOS.

	$E(\varphi)$ [°] $E(\theta)$ [°] $E(vel)$ [μm/°] $E(s)$ [μm]	$\sigma(\varphi)$ [°] $\sigma(\theta)$ [°] $\sigma(vel)$ [μm/°] $\sigma(s)$ [μm]	count number
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.before}$	16.00	6.89	1156
	114.67	3.26	1156
	96.86	288.88	1156
	461.29	467.16	1156
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.during}$	16.33	7.59	3612
	114.41	3.50	3612
	206.65	648.48	3612
	550.82	599.00	3612
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.after}$	14.88	6.07	744
	114.41	3.19	744
	38.22	75.97	744
	336.06	268.48	744
Total $\theta_d(\varphi)_{con.during}$	8.44	6.06	4170
	112.29	3.62	4170
	16.81	43.66	4170
	120.18	195.53	4170

The difference between the expectation values for the downhill angles on the patterned, coated silicon wafer with about $\theta_d = 116.7^\circ \pm 0.4^\circ$ and the flat, coated silicon wafer with $\theta_d = 113.9^\circ \pm 1.0^\circ$ is only 2.7° , Table 2 and Table 3. In contrast the difference between the uphill angles of the patterned, coated silicon wafer with about $\theta_u = 99.2^\circ \pm 1.5^\circ$ and the flat, coated silicon wafer with $\theta_u = 92.4^\circ \pm 2.8^\circ$ is much larger. This results in a smaller contact angle hysteresis on the patterned, coated wafer with $\Delta\theta = 17.7^\circ$ in comparison to the flat, coated wafer with $\Delta\theta = 21.5^\circ$. This unusual fact will be explained by considering the velocity distributions in the next section. Surface effects due to coating aspects may also influence the analyses, compare to section 3.2.

3.6.1. Inclination angle φ as independent parameter and contact angle θ as dependent parameter

An example for a density distribution using the inclination angle φ as independent parameter and the contact angle θ as dependent parameter for the downhill motion and the event “acceleration before” is illustrated in Fig. 9. The density distributions for the events “acceleration during”, “acceleration after” and “constant velocity” as well as the density distributions for the uphill motion are summarized in the supplementary material, Figs. S1-S8.

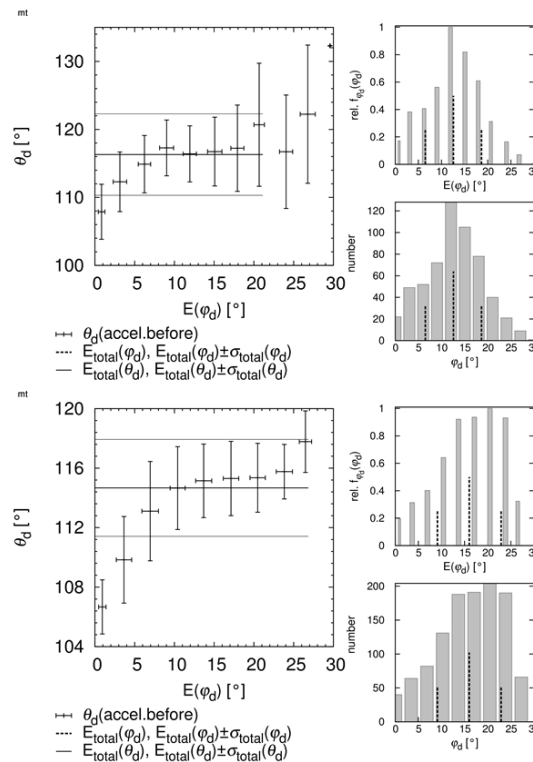


Figure 9: Density distribution with the inclination angle φ as independent parameter and contact angle θ as dependent parameter for the patterned, coated silicon wafer (top) and the flat, coated silicon wafer (bottom). The behaviour of the contact angles is similar for both surfaces below $\varphi \leq 15^\circ$.

Using this approach, it is possible to analyse the triple line motion in detail with a fine local resolution. The pinning of the triple line is strongly influenced by the local physical and chemical surface properties. Fig. 9 illustrates a different pinning behaviour of the triple line on the flat and on the patterned, coated silicon wafers. The density distributions of the patterned,

coated wafer for the acceleration/deceleration events “*acceleration before*”, “*acceleration during*” and “*acceleration after*” are symmetric and monomodal with a clear maximum of the count number at an inclination angle φ of about 12° . In contrast, the density distributions for the acceleration and deceleration events of the flat, coated wafer are asymmetric with an increasing count number leading to a maximum at an inclination angle φ of about 20° to 23° . The symmetric distribution of the patterned, coated wafer is caused by the surface roughness of the synthesised rough lines. That means that after the triple line advances over the first significant energy barrier at $\varphi \approx 12^\circ$, the motion is slowed down by the next roughness line so that the count number of the acceleration and deceleration events decreases with increasing inclination angles. Due to the alternating flat and rough parts of the surface, the motion of the triple line is more step by step like. This strongly influences the variation of the contact angle. In contrast, the contact angles of the flat, coated wafer increase and reach a plateau at an inclination angles of about 12° . That means that the motion of the triple line is almost constant in this range and no significant deceleration events take place. At an inclination angle of about 25° , the count number decreases immediately. This is the region of the transition from the “*continuous period*” to the “*high velocity period*” where the drop slides down the plate with high triple line velocities. Note that the detailed analysis of the different motions is not possible by only the macroscopic observation of the measurements (see Fig. 4).

3.6.2. Inclination angle φ as independent parameter and triple line velocity vel as dependent parameter

A more detailed analysis of the acceleration/deceleration of the triple line is possible if the triple line velocity vel is considered as dependent parameter. An example for a density distribution with the inclination angle φ as independent parameter and the triple line velocity vel as dependent parameter for the downhill motion and the event “*acceleration after*” is illustrated in Fig. 10. The density distributions for the events “*acceleration before*”, “*acceleration during*” and “*constant velocity*” as well as the density distributions for the uphill motion are summarized in the supplementary material, Figs. S9-S16. Fig. 10 illustrates that a significant induction period exists on both surface. Up to an inclination angle of around $\varphi \approx 7^\circ$ to 8° the triple line velocity is around $0 \mu\text{m}/^\circ$ and therefore only a small number of acceleration and deceleration events are detected in this range. Then, the triple line velocity increases for both surfaces to a value of around $40 \mu\text{m}/^\circ$ at an inclination angle of about 15° during the continuous period of the movement. After that, a clearly visible difference of the velocity behaviour of both surfaces is recognizable. The triple line velocity of the flat, coated silicon wafer shows a plateau of about $40 \mu\text{m}/^\circ$ which illustrates the constant motion on this surface. In contrast, the triple line velocity on the patterned, coated silicon wafer decreases almost linearly.

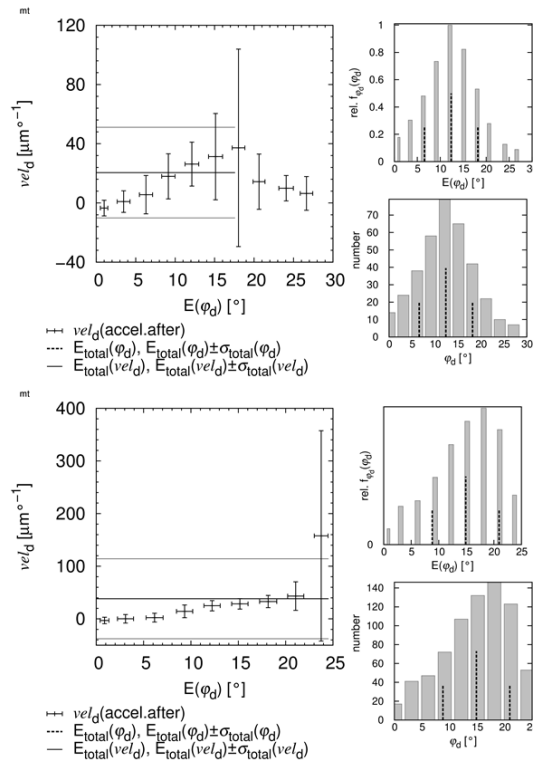


Fig. 10. Density distribution with the inclination angle φ as independent parameter and the triple line velocity vel as dependent parameter for the patterned, coated silicon wafer (top) and the flat, coated silicon wafer (bottom).

This behaviour is caused by the multiple deceleration events due to the rough line structure. Overall, the expectation values $E(vel)$ and standard $\sigma(vel)$ deviations for all investigated contact angle events for the downhill motion are summarized in Table 4. The expectation values and standard deviations for the uphill motion are summarized in the supplementary materials, Table S1-S16.

Table 4

Expectation values and standard deviations for the downhill motion for triple line velocity vel for all contact angle measurements on a flat coated silicon wafer and a patterned coated silicon wafer

	Flat coated Si-wafer $E(vel)$ [μm/°]	Flat coated Si-wafer $\sigma(vel)$ [μm/°]	Patterned coated Si-Wafer $E(vel)$ [μm/°]	Patterned coated Si-Wafer $\sigma(vel)$ [μm/°]
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.before}$	96.86	288.88	51.22	219.42
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.during}$	206.65	648.48	169.37	414.86
Total $\theta_d(\varphi)_{accel.after}$	38.22	75.97	20.49	30.59
Total $\theta_d(\varphi)_{con.during}$	16.81	43.66	6.80	14.05

Table 4 illustrates, that the velocities and the standard deviations on the flat, coated silicon wafer are in general larger on the patterned, coated surface. The larger standard deviations on the flat surface are caused by the acceleration events during the “high velocity” range, Fig. 10. In comparison to the acceleration events, the deceleration of the triple line motion on the flat, coated surface is much smaller so that the overall velocity increases linearly.

3.6.2. Inclination angle φ as independent parameter and covered distance of the intersection point dis as dependent parameter

An example for a density distribution with the inclination angle φ as independent parameter and covered distance relative to the first intersection point dis as dependent parameter for the downhill motion and the event “acceleration after” is illustrated in Fig. 11. The density distributions for the events “acceleration before”, “acceleration during” and “constant velocity” as well as the density distributions for the uphill motion are summarized in the supplementary material, Figs. S17-S24.

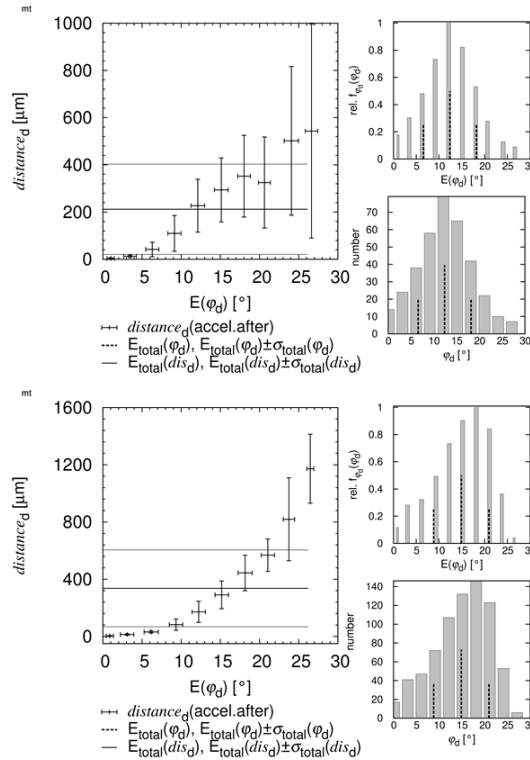


Figure 11: Density distribution with the inclination angle φ as independent parameter and covered distance relative to the first intersection point dis as dependent parameter for the patterned, coated silicon wafer (top) and the flat, coated silicon wafer (bottom).

The covered distance of the triple line dis relative to the first boundary points is with about 80 μm very small during the induction period up to an inclination angle φ of 10°, Fig. 11. Then, the covered distance linearly increases during the continuous period up to about 300 μm at an inclination angle of about 15°. Afterwards, a significant difference between both surfaces is recognisable. The covered distance of the triple line on the flat surface continuously increases, whereas the distance on the rough surface firstly reaches a plateau. The plateau between $\varphi \approx 12^\circ$ to 20° during the continuous period is caused by the pinning due to the surface roughness. In contrast to the distribution of the flat, coated wafer, the distribution of the patterned, coated wafer (Fig. 11 top) results in larger standard deviations during the continuous period. These are caused by the multiple deceleration events due to the surface roughness/additional energy barriers of the rough lines which are responsible for stronger pinning of the triple line. In

contrast, the motion on the flat, coated wafer is more continuous which is illustrated by the smaller standard deviations. Overall, the expectation values and standard deviations for all investigated contact angle events for the downhill motion are summarized in Table 5. The expectation values and standard deviations for the uphill motion are summarized in the supplementary materials, Table S1-S16.

Table 5

Expectation values and standard deviations for the downhill motion for covered distance relative to the first intersection point *dis* for all contact angle measurements on a flat, coated silicon wafer and a patterned, coated silicon wafer

	Flat coated Si-wafer $E(dis)$ [μm]	Flat coated Si-wafer $\sigma(dis)$ [μm]	Patterned coated Si-Wafer $E(dis)$ [μm]	Patterned coated Si-Wafer $\sigma(dis)$ [μm]
Total $\theta_d(\varphi)_{\text{accel.before}}$	461.29	467.16	244.86	295.42
Total $\theta_d(\varphi)_{\text{accel.during}}$	550.82	599.00	334.96	444.08
Total $\theta_d(\varphi)_{\text{accel.after}}$	336.06	268.48	211.82	191.21
Total $\theta_d(\varphi)_{\text{con.during}}$	120.18	195.53	76.66	113.88

Table 5 illustrates that the triple line on the flat, coated wafer shows a larger movement in the same time period as on the patterned, coated wafer which illustrated the stronger pinning of the triple line due to the rough line structure.

4. Conclusions

Within this contribution, two hydrophobic modified sample surfaces with different physical surface topographies (flat and patterned) are synthesized and characterized. The different surface structures are confirmed by AFM measurements. Thereby, the difference of surface roughness between the flat and rough surface areas are $\Delta R_a = 18.4 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$, respectively $\Delta R_q = 22.7 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ for the patterned surface. Additionally, the continuous flat surface topography of the second sample is confirmed with $R_a = 0.51 \text{ nm} \pm 0.07 \text{ nm}$ and $R_q = 0.72 \text{ nm} \pm 0.12 \text{ nm}$. Furthermore, a test surface and the coating material are characterized with different FTIR techniques. Beside the range of the C-F vibrations, the IRRA measurements monitored a signal at 1114 cm^{-1} of the Si-O-Si vibrations. This signal only occurs if the condensation from the silane to the siloxane layer took place and proves the synthesis of a thin FOS siloxane layer. Additionally, the vibrational band of the OH group is detected at 3500 cm^{-1} as well as the band of Si-OH deformation vibration at 1056 cm^{-1} in the IRRA spectrum. This signal can be assigned to non-condensed Si-OH groups. Therefore, it can be concluded that the vapour synthesis on the copper surface leads to not completely condensed siloxanes which are reactive to form atomic bonds to the silicon wafer surfaces used for surfaces analysed by the contact angle measurements. An additional interesting point is the difference in the relative intensities of the C-F vibration signals between the IRRA and the ATR spectra of FOS and the vapour

phase spectrum of FOTCS. This difference is caused by the influence of the immobilization of the FOS layer on the surface and the resulting orientation of the perfluorinated side chain perpendicular to the surface. The side chains may result in a “brush-like” structure, but this influence parameter has to be further analysed. The two prepared sample surface are further analysed in terms of their wetting behaviour. Thereby, two recently developed approaches for comparable contact angle analyses concerning axisymmetric as well as non-axisymmetric drop shapes are used. From the experimental point of view multiple drops with sufficient volume (0.05mL) to prevent line tensions effects were measured on the modified silicon wafers resulting in apparent downhill $\theta_d(\varphi)$ and uphill contact angles $\theta_u(\varphi)$ larger than 110° , 85° respectively. The probe position, the temperature, the vapour phase and the inclination rate are controlled to ensure reproducibility. Storing and naming of these relevant parameters (as shown in this and former publications [21,37,38,47-50]) is unusual but a dire need for a reproducible analysis of the wetting behaviour. The data processing is performed using the high-precision drop shape analysis software. This procedure results in a detailed monitoring of the drop dynamics with sub-pixel resolution. Thereby, the intersection points, the triple line velocity and the covered distance relative to the first intersection point are calculated beside the contact angles from the drop images during inclining-plate experiments. The resulting contact angle data are further statistically analysed using a Gompertzian fitting procedure which is used to describe the average drop behaviour. The residual analysis (that means the difference between the fitting and the experiment) leads to more specific information about the surface and the drop behaviour. Thereby, it is shown that the correlation between the downhill and the uphill motion of the triple line on an inclining plate proves that the downhill and uphill angles cannot be determined independently and are not necessarily the same as the advancing and receding angles measured on horizontal surfaces. In combination with the high quality data obtained from the HPDSA specific inclination angle ranges which are the “*initial pinning/induction*”, the “*continuous slow-moving*” and the “*high velocity*” period are identified. Both initial and moving behaviours have additional influencing parameters like initial conditions (diameter) and fluid dynamics. The second approach for data evaluation is a read-out and special counting procedure of four contact angle events in dependence on the acceleration/deceleration of the triple line. This approach has a fine local resolution and is especially reasonable to analyse the different wetting behaviour with regard to different microscopic surface topographies. The physical and chemical heterogeneity of a surface is the main reason for the pinning of the triple line which induces the acceleration/deceleration motions during a dynamic measurement. To analyse these motions and their dependencies in detail, expectation values and standard deviations for the inclination angle φ , the contact angle θ , the triple line velocity vel and the covered distance relative to the first intersection point dis are calculated. Depending on the parameter which is investigated this approach results in

density distributions which are specific for the investigated surface. As demonstrated within this contribution the pinning behaviour of the triple line can be quite different. Therefore, the interdependencies between the inclination angle as independent parameter and the contact angle, the triple line velocity and the covered distance as dependent parameters were analysed. The density distributions on the patterned surface are monomodal and symmetric with smaller velocities and covered distances of the acceleration events in comparison to the monomodal asymmetric distributions with larger velocities and covered distances of the flat coated silicon surface. Hence, it is possible to analyse surface properties with high resolution and to distinguish between these influencing factors using the statistical contact angle analyses. Note that this detailed analysis is not possible by only observing the dynamic measurements with human eye. The enhanced sensitivity and local resolution of these approaches are not restricted to the presented surfaces and measuring method in this and recently published investigations [47-50]. Especially, the analysis of the dynamics of the triple line during the evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces [51] illustrate a similar behaviour of the receding motion and can profit from the methods explained in detail in this contribution. Furthermore, the analysis of superhydrophobicity and the wetting transition from Wenzel wetting to Cassie wetting are of high scientific and industrial interest. Also, the analysis of the wetting behaviour using different sessile drop techniques, e.g. horizontal measurements, centrifugal adhesion balance, captive bubble and so on, can be applied to the HPDSA procedure. The authors are convinced that these approaches will lead to a deeper understanding of the dynamic wetting behaviour and the transition between several wetting states which are one of the most interesting phenomena in surface science.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.japsusc.2015.03.032>.

References

- [1] X. Wang, L. Chen, E. Bonaccorso, J. Venzmer, Dynamic Wetting of Hydrophobic Polymers by Aqueous Surfactants and Superspreader Solutions, *Langmuir*, 29 (2013) 14855-14864.
- [2] K. Tonooka, N. Kikuchi, Super-hydrophilic and solar-heat-reflective coatings for smart windows, *Thin Solid Films*, 532 (2013) 147-150.
- [3] C.H. Lee, J. Drelich, Y.K. Yap, Superhydrophobicity of Boron Nitride Nanotubes Grown on Silicon Substrates, *Langmuir*, 25 (2009) 4853-4860.

- [4] E.I. Vargha-Butler, E. Kiss, C.N.C. Lam, Z. Keresztes, E. Kalman, L. Zhang, A.W. Neumann, Wettability of biodegradable surfaces, *Colloid Polym. Sci.*, 279 (2001) 1160-1168.
- [5] H. Kamusewitz, W. Possart, The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 13 (1993) 77-84.
- [6] R.J. Good, Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 6 (1993) 1269-1302.
- [7] A. Amirfazli, Interpretation of contact angle data to estimate drop adhesion onto solid surfaces, *Abstract of Papers of the American Chemical Society*, 240 (2010) 1155.
- [8] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni, The determination of a ‘stable-equilibrium’ contact angle on heterogeneous and rough surfaces, *Colloids and Surf. A.*, 206 (2002) 47-67.
- [9] J.B. Wu, M.Y. Zhang, X. Wang, S.B. Li, W.J. Wen, A Simple Approach for Local Contact Angle Determination on a Heterogeneous Surfaces, *Langmuir*, 27 (2011) 5705-5708.
- [10] B.J. Ryan and K.M. Poduska, Roughness effects on contact angle measurements, *Am. J. Phys.*, 76 (2008) 1074-1077.
- [11] H. Kamusewitz and W. Possart, Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel’s roughness factor and the thermodynamic contact angle, *Appl. Phys. A.*, 76 (2003) 899-902.
- [12] A.I. Rusanov, Thermodynamics of solid surfaces, *Surf. Sci. Rep.*, 23 (1996) 173-247.
- [13] A.I. Rusanov, Surface thermodynamics revisited, *Surf. Sci. Rep.*, 58 (2005) 111-239.
- [14] E.Y. Bormashenko, “*Wetting of real solid surfaces*”, de Gruyter Verlag Berlin, 2013.
- [15] P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, D. Quéré, “*Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*”, Springer Science+Business Media Inc. USA, 2004.
- [16] H. Y. Erbil, “*Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*”, Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- [17] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul, Measurements of solid-water contact angles in the presence of different vapours, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 13 (1993) 243-249.
- [18] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, Contact angle measurements and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 81 (1999) 167-249.
- [19] J. Drelich, Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface Innovations*, (2013) <http://dx.doi.org/10.1680/si.13.00010>.
- [20] J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good, The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Technique, *J. Colloid Interface Sci.*, 179 (1996) 37-50.

- [21] M. Schmitt, F. Heib, High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis, *J. Chem. Phys.*, 139 (2013) 134201.
- [22] A. Nakajima, Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control, *NPG Asia Mater.*, 3 (2011) 49-56.
- [23] A. Marmur, Superhydrophobic and superhygrophobic surfaces: from understanding non-wettability to design considerations, *Soft Matter*, 9 (2013) 7900-7904.
- [24] Y. Bormashenko, B. Sorokov, D. Auerbach, Superhydrophobic metallic surfaces and their wetting properties, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 22 (2008) 379-385.
- [25] Y. Li, W.Z. Jia, Y.Y. Song, X.H. Xia, Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 5758-5764.
- [26] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: a review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 169 (2011) 80-105.
- [27] E. Bormashenko, R. Gryniov, G. Chaniel, H. Taitelbaum, Y. Bormashenko, Robust technique allowing manufacturing superoleophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 270 (2013) 98-103.
- [28] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, et al, Designing superoleophobic surfaces, *Science*, 318 (2007) 1618-1622.
- [29] E. Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.009>.
- [30] R. David, W. Neumann, Energy barriers between the Cassie and Wenzel wetting states on random superhydrophobic surfaces, *Colloids Surf. A*, 425 (2013) 51-58.
- [31] M.E. Kavousanakis, C.E. Colosqui, G.I. Kervrekidis, A.G. Papathanasiou, Mechanism of wetting transitions on patterned surfaces: continuum and mesoscopic analysis, *Soft Mater*, 8 (2012) 7928-7936.
- [32] K.I. Cho, A.H.F. Wu, I.I. Liaw, D. Cookson, R.N. Lamb, Wetting transitions on hierarchical surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 26810-26815.
- [33] G. Liu, F. Fu, A.V. Rode, V.S.J. Craig, Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the Wenzel-to-Cassie transition, *Langmuir*, 27 (2011) 2595-2600.
- [34] G. Whyman, E. Bormashenko, Wetting Transitions on Rough Substrates: General Considerations, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 26 (2012) 207-220.
- [35] E. Bormashenko, Wetting of real solid surfaces: new glance on well-known problems, *Colloid Polym. Sci.* 291 (2013) 339-342.

- [36] B. Krasovitski and A. Marmur, Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate, *Langmuir*, 21 (2005) 3881-3885.
- [37] M. Schmitt, R. Hempelmann and F. Heib, Experimental Investigation of Dynamic Contact Angles on Horizontal and Inclined Surfaces Part I: Flat silicon oxide surfaces, *Z. Phys. Chem.*, 228 (2014) 11-25.
- [38] M. Schmitt, R. Hempelmann and F. Heib, Experimental Investigation of Dynamic Contact Angles on Horizontal and Inclined Surfaces Part II: Rough Homogeneous Surfaces, *Z. Phys. Chem*, 228 (2014) 629-648.
- [39] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäuser, S. Ingebrandt, Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization, *Thin Solid Films*, 510 (2006) 175-180.
- [40] M. Schmitt, Analysis of silanes and siloxanes formation by Raman spectroscopy, *RSC Advances*, 4 (2014) 1907-1917.
- [41] W. Possart, D. Fanter, M. Bauer, A. Hartwig, O.-D. Hennemann, Infrared Reflection Spectroscopy of Polycyanurate Thin Films on Solids-State of the Interphase, *J. Adhes.*, 54 (1995) 261-275.
- [42] F. Fug, C. Nies, W. Possart, *in situ* FTIR study of adhesive interactions of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate and native metals, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 52 (2014) 66-76.
- [43] S. Norimoto, S. Morimne, T. Shimoaka, T. Hasegawa, Analysis of the Surface Coverage of a Self-Assembled Monolayer of Octadecyl Silane on a Si(100) Surface by Infrared External-Reflection Spectroscopy, *Anal. Sci.*, 29 (2013) 979-984.
- [44] Y. Urai, C. Ohe, K. Itoh, M. Yoshida, K. Iimura, T. Kato, Phase transition of octadecylurea at the air-water interface studied by infrared external reflection spectroscopy, *Langmuir*, 16 (2000) 3920-3926.
- [45] C. Nies, C. Wehlack, H. Ehbing, D. J. Dijkstra, W. Posaart, Adhesive Interactions of Polyurethane Monomers with Native Metal Surfaces, *J. Adhes.*, 88 (2012) 665-683.
- [46] G. Socrates, „*Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*“, John Wiley & Sons Ltd., 2001.
- [47] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, F. Heib, Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: “*slow-moving*” analyses of *non-axisymmetric* drops on a flat silanized silicon wafer, *Int. J. Adhes. Adhes.* 55 (2014) 123-131.
- [48] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.-M. Munief, K. Groß, J. Grub, F. Heib, Statistical Contact Angle Analyses; “*slow moving*” drops on inclining flat mono-Aminopropylsilpxane Surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.*, <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2014.976000>.

-
- [49] M. Schmitt, J. Grub, K. Groß, F. Heib, Detailed statistical contact angle analyses; “slow moving” drops on inclining silicon-oxide surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.047S>.
- [50] M. Schmitt, J. Grub, F. Heib, Statistical Contact Angle Analyses; “slow moving” drops on a horizontal silicon-oxide surface, *J. Colloid Interface Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.054>.
- [51] E. Bormashenko, A. Musin, M. Zinigrad, Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line, *Colloids Surf. A*, 385 (2011) 235-240.

Influence of different chemical surface patterns on the dynamic wetting behaviour on flat and silanized silicon wafers during inclining-plate measurements: An experimental investigation with the high-precision drop shape analysis approach

In dieser Publikation wurde das Benetzungsverhalten auf verschiedenen hydrophob modifizierten Siliziumwafern charakterisiert. Die hergestellten Oberflächen unterscheiden sich dabei in ihrer chemischen Textur = Heterogenität. Neben der Oberflächenrauigkeit ist die Heterogenität der Oberfläche ein wichtiger Einflussfaktor bezüglich des makroskopisch messbaren Kontaktwinkels. Generell können diese beiden Parameter nie mit letzter Sicherheit voneinander unterschieden werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Oberflächen mit einer Rauigkeit zwischen $0,2\text{ nm}$ und $0,5\text{ nm}$ hergestellt, um einen Einfluss der Rauigkeit auf die Einstellung des makroskopischen Kontaktwinkels ausschließen zu können.

Unter Anwendung der Gompertz-Fit Prozedur konnte unter anderem detailliert gezeigt werden, dass die Oberflächenheterogenität (WFP und DFP, NPFP und PPFP) einen großen Einfluss auf die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese ausübt. Da die Oberflächenrauigkeit bei allen hergestellten Oberflächen zu vernachlässigen ist, können diese Unterschiede somit mit der Qualität der Beschichtung/ Oberflächenheterogenität korreliert werden. Durch die Analyse der „*Residual contact angles*“ ist es zudem möglich, die lokale Präzision deutlich zu erhöhen, was die Möglichkeit eröffnet die Oberfläche auf einer definierten Position detailliert zu analysieren.

Diese Publikation wurde in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 508 (2016) 274-285 von Elsevier (<http://www.journals.elsevier.com/colloids-and-surfaces-a-physicochemical-and-engineering-aspects>; <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.061>) publiziert.

Influence of different chemical surface patterns on the dynamic wetting behaviour on flat and silanized silicon wafers during inclining-plate measurements: An experimental investigation with the high-precision drop shape analysis approach

F. Heib^{a,*}, W.M. Munief^c, S Ingebrandt^c, R. Hempelmann^{a,b}, Michael Schmitt^a

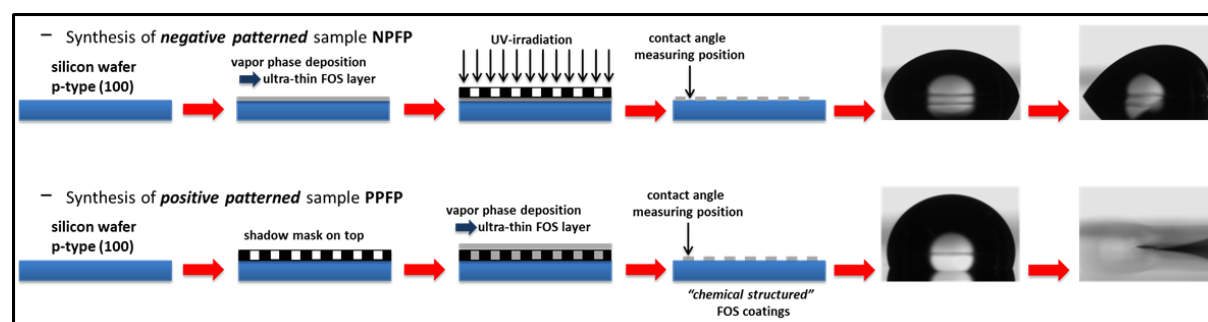
^aPhysical Chemistry, Saarland University, Campus B2.2, 66123 Saarbrücken, Germany

^bKorean Institute of Science and Technology, Campus E 7.1, 66123 Saarbrücken, Germany

^cDepartment of Informatics and Microsystem Technology, University of Applied Sciences Kaiserslautern, 66482 Zweibrücken, Germany

(Received 13 May 2016, Received in revised form 16 August 2016, Accepted 25 August 2016; Available online 26 August 2016)

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Static and dynamic wetting behaviours of liquid droplets on functionalized solid surfaces are strongly influenced by the physical and chemical properties of the surface. The characterization and the correlation of these influence quantities to the wettability of a surface by means of contact angle measurements and drop shape analysis still remain a challenging task. Generally, contact angle measurements are performed by measuring the experimentally available advancing θ_a and receding θ_r contact angle. In this regard, water and ethylene glycol contact angles were measured on four well prepared model surfaces, which were hydrophobic modified by straightforward silanization with 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane. The preparation procedure for the surfaces differed in terms of different pretreatments and applied coating procedures, leading to nearly flat surfaces without significant differences in surface roughness but different chemical surface textures. Atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry were applied to determine the surface roughness and layer thickness of the coatings, respectively, and the contact angle calculation was performed using the high-precision drop shape analysis (HPDSA) approach. Therefore, sessile-drops during the inclination of the sample surface were video recorded, which resulted in a sequence of non-axisymmetric drops. The resulting set of contact angle data (inclination angle φ , contact angle θ) were further analysed by a recently developed contact angle analysis approach, which is based on the fitting of a modified sigmoid function onto the course of the contact angles relative to the inclination angle. This procedure has a fine local resolution and is very useful to characterize the overall wetting properties of a sample surface from a huge amount of contact angle data (about 74000 drop images = contact angles in this study) by only four fitting parameters. In this contribution, we illustrate the potential of this

procedure to analyse the wetting and motion behaviours of sessile drops in dependence on different chemically patterned surface structures with a high local and temporal resolution, whereas even the naming of a more or less homogeneous surface coating was possible..

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Contact angle, Wetting, Inclining plate, Hydrophobic, Advancing angle, Receding angle, High-precision drop shape analysis

1. Introduction

Nowadays, drop shape analysis that means contact angle determination of sessile drops is the preferred method to characterize solid surfaces in terms of wetting behaviour [1-7], adhesion [8-10], surface topography and composition [11-13], etc. Thus, a huge number of publications can be found dealing with theoretical and practical aspects of contact angle measurements and their interpretation [14-23]. Well defined surface structures at both nanoscopic and microscopic level can be achieved but the reliable characterization of these surfaces by means of contact angle measurements and their interpretation often remains an open question. As mentioned by Della Volpe et. al., there exists many misleading concepts presented in the scientific literature concerning some aspects of contact angle topic [24]. For example due to the unknown local position of the three phase interphase (triple line) Young's equation is not directly applicable to evaluate contact angle measurements. Instead of an equilibrium contact angle θ_e , a contact angle hysteresis $\Delta\theta$, which is the difference between the experimentally available advancing θ_a (moving to non-wetted surface; $\theta_a \geq \theta_e$) and receding angles θ_r (moving on formerly wetted surface; $\theta_r \leq \theta_e$), is observed even on nearly flat and homogeneous surfaces [25,26]. Due to microscopic and nanoscopic variations of roughness and chemical composition, the contact angle hysteresis has its own hysteresis, which means that more than one thermodynamic equilibrium, advancing and receding contact angle generally exist on real surfaces. As a result, the determination of only one specific contact angle pair for a liquid/solid combination is insufficient to characterise wetting properties and so on. Furthermore, the procedure to determine advancing and receding angles strongly depends on several subjective criteria of the operator like frame rate of the video recording, resolution of the CCD-camera, drop volume, temperature, humidity, used specific contact angle definition (after or before the movement of the triple line) etc., which unfortunately are often not named in detail. Beside these critical parameters, the results and interpretation of contact angle measurements depend even on the measuring technique its selves. Another critical point is the used fitting procedure to determine apparent contact angles. Beside the Young-Laplace or Bashford-Adams fitting, common software fit one circle/ellipse or polynomial functions (tangential) onto the macroscopic drop shape. These approaches work quite well for static and axisymmetric droplets [27] but fail if strongly non-axisymmetric droplets during contact angle measurements are evaluated. As a

result, it is not an easy task to determine the magnitude of the contact angle hysteresis for a solid surface in a reproducible manner. Unfortunately, these crucial parameters and experimental conditions are rarely critically discussed in literature [28-31]. However, this is an important question because the magnitude of the contact angle hysteresis and the characterization of surfaces in terms of the contact angle hysteresis are essential for many applications such as functionalized coatings [32-34], anti-biofouling [35-37], microfluidics [38,39], super-hydrophilic [40,41] and superhydrophobic surfaces [42-46] [42-46], etc. Thus, many theoretical and experimental efforts were spent to understand the effect of surface roughness and surface heterogeneity [47-50] [47-50] on the magnitude of the contact angle hysteresis. E.g., Joanny and de Gennes [51] proposed a theoretical model that related the contact angle hysteresis to local energy defects (patches with different surface energies) on a smooth surface. Shanahan [52] discussed theoretically the behaviour of the triple line on a heterogeneous surface with randomly distributed circular flaws of high surface energy. Amirfazli and Elliot [53] proposed a global framework by introducing an empirical “pinning” force, which serves as macroscopic descriptor of all microscopic interactions that affects the contact angle hysteresis. A similar approach was proposed by us, which relates the different wetting situations on horizontal and inclined measuring set up’s to the retention/pinning force at the triple line [56,67]. Marmur [54] illustrated in great detail that the wide range of apparent contact angles on heterogeneous surfaces is caused by multiple local and global energy minima of the Gibbs energy curve for a liquid drop on such a surface and discussed theoretically the possibility to use the contact angle hysteresis to detect chemical nano-heterogeneities of the order of magnitude of 10 nm [55]. In the present contribution, the wetting and motion behaviours by means of contact angle measurements on four model surfaces with different chemical surface patterns were analysed. The measurements were performed by continuously inclining the sample surface (inclining-plate technique) and video recording of the drop motion, which resulted in a sequence of highly non-axisymmetric droplets. The main advantage of the inclining plate technique is the simultaneous measurements of the advancing and receding motion. Due to different force distributions between horizontal and inclined measuring setup’s (different positions of the centres of gravity) [56,57], the advancing angles/motion were denoted as downhill angles/motion $\theta_d(\varphi)$, which were determined at the front edge of the drop, and the receding angles/motion as uphill angles/motion $\theta_u(\varphi)$, which were measured at the back edge of the drop. The contact angle calculations were performed with the recently introduced high-precision drop shape analysis approach [21]. Also commercial contact angle analysis software can be used for the presented analysis procedures but in general with reduced sensitivity concerning the contact angle calculation especially for highly non-axisymmetric systems. The HPDSA is based on the fitting of a semi-circle function independently onto the left-hand and right-hand side of the drop shape in sub-pixel resolution.

Thereby, only the region near the triple line was considered for the fitting. To free the determination of advancing/downhill and receding/uphill angles from the subjectivity of the operator and to enhance the reproducibility of contact angle measurements, we introduced a special fitting procedure [25]. Thereby, a modified Gompertzian function is able to describe the overall contact angle behaviour relative to the inclination angle or the drop volume with a minimum set of parameters [26]. Furthermore, this approach is able to statistically analyse advancing and receding contact angles from a huge amount of contact angle data (in this study: 74000 drop images $\equiv$ evaluated contact angles), which can be called characteristic for the wetting situation on the surface. By performing residual analyses the surfaces can also be investigated with a fine local resolution. It was shown in our recent studies [25,26] that these approaches resulted in the determination of valid and reproducible contact angle values and offers the possibility to analyse the motion behaviour and the correlation between the surface topography and motion behaviour of sessile drops. In this regard, the effects of different surface pretreatments and different local chemical compositions of silanized silicon surfaces on the motion behaviour of sessile drops were analysed. Therefore, the so-called “slow-moving range ($v_{el} \leq 200 \mu\text{m}/^\circ \approx 0.12 \text{ mm/s}$)” of the drop motion was analysed in detail because in this region it can be assumed that the drop movement is most likely independent of fluid dynamics. Within this contribution, we illustrate the potential of the procedure to correlate the wetting behaviour with chemical surfaces properties, whereas even the naming of a more or less homogeneous surface was possible. Furthermore, it is illustrated within the supporting information [70] that the ability and the resolution to analyse these influence quantities is also dependent on the used test liquid that means on the magnitude of the liquid vapour interfacial tension.

2. Materials and Methods

2.1. Synthesis of thin coatings on silicon wafers

In this study, four different hydrophobic coated p-type <100> silicon wafers (MicroChemicals, Ulm, Germany) with different pretreatments and chemical surface textures were investigated. 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane (FOTCS) purchased from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany) was used to produce the mono-perfluorooctylsiloxane (FOS) coatings on every sample surface. The silanization procedure was performed by a vapour deposition method as described previously [58,59]. For the first two sample surfaces, the entire surface area of the silicon wafers was silanized. These samples only differed in terms of the pre-treatment of the used silicon wafers. The first sample was fabricated from a freshly received silicon wafer, which was not exposed to non-clean-room conditions. This preparation method is denoted as “*dry FOS preparation (DFP)*”, whereby “*dry*” refers to the fact that the wafer was not exposed to liquid water or cleaning agents before the coating procedure, and the

humidity in the glove box was as low as possible. For the second sample, an “aged” silicon wafer, which was exposed to atmosphere, was freshly cleaned prior to the coating procedure. In a first cleaning step, the wafer was immersed in freshly prepared RCA solution consisting of 1 part aqueous H_2O_2 (30 wt%), 1 part of aqueous NH_4OH (29 wt%) and 5 parts of deionized water for 15 minutes at 80°C , followed by sufficient rinsing with ultrapure water. In a second cleaning step the wafer was immersed in a freshly prepared piranha solution consisting of 1 part concentrated H_2SO_4 and 1 part aqueous H_2O_2 (30 wt%) for 30 minutes followed by sufficient rinsing with ultrapure water and drying under dry nitrogen flow. The surface modification was performed immediately after the cleaning procedure to keep the level of contamination as low as possible. This preparation method is denoted as “*wet FOS preparation (WFP)*”. For the third and fourth sample, patterned siloxane coatings were synthesised by selective modification or by selective photo illumination of the sample surfaces. Therefore, a shadow mask (illustrated within the supporting information [70], Figure I) was fabricated by cutting circular holes with a diameter of 7 mm inside a p-type silicon wafer with an industry laser (TRUMPF Laser- und Sytemtechnik GmbH, Ditzingen, Germany). Thereby, the positions of patterned surfaces areas were equal to the measuring positons of the used contact angle measuring cell. The third sample was a so-called “*negative patterned*” siloxane coating. Therefore, the entire surface area of a p-type silicon wafer was silanized. Then, the shadow mask was placed onto the silanized wafer and the sample was exposed to UV irradiation ($P = 1.5 \text{ kW}$, $t = 5 \text{ min}$) using a UV lab curing unit (IST METZ GmbH, Nürtingen, Germany) to decompose the siloxane coating from the unmasked position which results most likely in an “uncoated”/remaining aliphatic groups from the aliphatic backbone of the FOS coating surface area. This surface is named “*negative patterned FOS preparation (NPFP)*”. The fourth sample was a so-called “*positive patterned*” siloxane coating. Therefore, the shadow mask was fixed on a p-type silicon wafer used as received followed by the vapour deposition so that the unmasked positions were silanized. This preparation method is denoted as “*positive patterned FOS preparation (PPFP)*”.

2.2. AFM measurements

The measurements of the surface topographies and roughness's were performed with an atomic force microscope Dimension 3100 (Digital instruments Veeco Metrology, Santa Barbara, USA). All measurements have been carried out in tapping mode. The resulting images were flattened (second or third order) to correct the piezoelectric scanner non-linearity and the surface roughness R_a (center line average roughness) and R_q (root mean squared roughness) were determined on five different positions of the coted surfaces. The reported averaged roughness values are the result from at least 8 successful measurements on every position.

2.3. Spectroscopic ellipsometry measurements

Spectroscopic ellipsometry (SE) was used to determine the film thickness d_{layer} of selected siloxane coatings. Therefore, two model surfaces for the whole area silanization (DFP and WFP) and the patterned silanization (NPFP and PPFP) were used. To ensure a sufficient reflectance of the model surfaces, p-type silicon <100> wafers were thermally oxidised to an oxide thickness of about 200 nm. The measurements were performed with an angle of incidence of 70° using the spectroscopic ellipsometer SE850 (Sentech, Berlin, Germany). Prior to the coating procedure, the thickness of the thermal oxide was determined and the coating procedure was performed as described. Afterwards, the layer thicknesses of the siloxane coatings were determined. The reported values for each surface were averaged from at least ten successful measurements.

2.4. Contact angle measurements

The contact angle measurements were performed by continuously inclining the sample surfaces with an angular speed of $\dot{\varphi} = 0.59^\circ/\text{s}$ (inclining-plate technique), using an OCA20 measuring system (Dataphysics, Filderstadt, Germany). The system is mounted on vibration-free desk to reduce the noise from natural building vibrations. 0.05 mL ultra-pure water droplets (Milli-Q® Type 1 ultrapure water system, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and 0.05 mL ethylene glycol droplets at a temperature of $30.0^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ and under saturated vapour atmosphere (closed measuring chamber with definable measuring positions) were video recorded with a frame rate of 25 frames per second. To enlarge the population for statistical analysis and to ensure reproducibility, the measurements were repeated on ten defined measuring positions for each surface and with each liquid. The contact angle calculation was performed using the *high-precision drop shape analysis* (HPDSA[†]) approach. Detailed description of the HPDSA-procedure can be found in literature [21,25,26] and a short explanation and illustration about some aspects of the calculation algorithm is given within the supporting information [70].

3. Surface characterization

3.1. AFM measurements

The surface topographies of the modified silicon wafers are presented in Fig. 1. Hence, the coating procedure leads in all cases to a nearly flat siloxane coating. The averaged surface roughness values at five different positions on every synthesized sample surface are summarized in Table 1. The average surface roughness values are with $R_q = 0.2 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm}$ and $R_a = 0.16 \pm 0.01 \text{ nm}$ (DFP-silicon wafer), $R_q = 0.35 \text{ nm} \pm 0.08 \text{ nm}$ and $R_a = 0.26 \pm 0.06 \text{ nm}$ (WFP-silicon wafer), $R_q = 0.35 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ and $R_a = 0.28 \pm 0.02 \text{ nm}$ (NPFP-silicon wafer) and $R_q = 0.33 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ and $R_a = 0.26 \pm 0.02 \text{ nm}$ (PPFP-silicon wafer) almost similar.

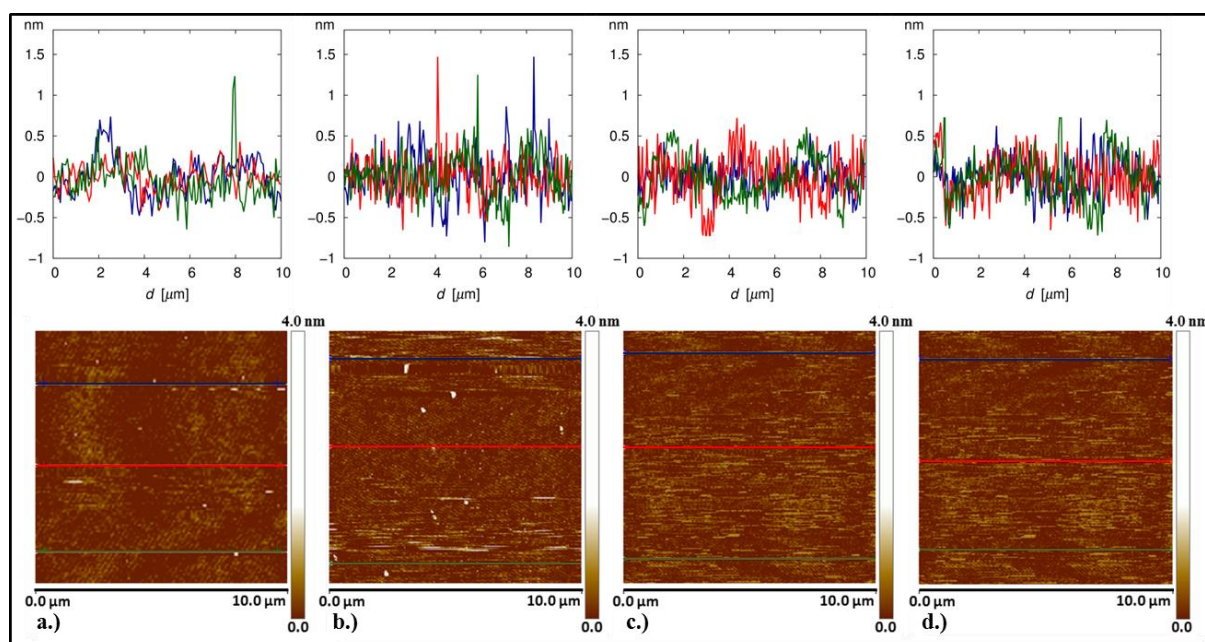


Fig. 1. Examples for tapping mode AFM images (10 μm x 10 μm) of a.) DFP-silicon wafer, b.) WFP-silicon wafer, c.) NPFP-silicon wafer and d.) PPFP-silicon wafer.

Therefore, it was expected that effects of varying surface roughness on the wetting behaviour during the measurements were almost negligible and possible pinning effects could be reduced to local chemical surface defects/heterogeneities.

Table 1

Measured surface roughness values R_a and R_q for all synthesised sample surfaces.

Position	DFP Si-Wafer R_q/R_a [nm]	WFP Si-Wafer R_q/R_a [nm]	NPFP Si-Wafer R_q/R_a [nm]	PPFP Si-Wafer R_q/R_a [nm]
1	0.19 // 0.15	0.48 // 0.37	0.39 // 0.33	0.34 // 0.27
2	0.23 // 0.17	0.35 // 0.26	0.32 // 0.26	0.31 // 0.24
3	0.20 // 0.16	0.29 // 0.23	0.34 // 0.27	0.35 // 0.28
4	0.20 // 0.16	0.38 // 0.27	0.33 // 0.26	0.31 // 0.24
5	0.20 // 0.16	0.26 // 0.20	0.36 // 0.29	0.33 // 0.26

3.2. Spectroscopic ellipsometry measurements

To analyse spectroscopic ellipsometry measurements, an appropriate optical layer model has to be defined, which is fitted on the experimental data to determine the thickness d_{layer} of the siloxane coatings. Therefore, a three-layer model was used for the determination of the silicon oxide thickness consisting of silicon - silicon oxide - air (Figure II left within the supporting information [70]) and a four-layer model was used for the determination of the FOS thickness consisting of silicon – silicon oxide – FOS – air (Figure II right [70]). However, the refractive indices n_j of each layer must be known. Since the refractive index of the FOS layer is not known as a function of the wavelength λ , the Cauchy dispersion relation [60] (only valid for optical isotropic, ideal transparent materials),

$$n_j(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^2} ; \quad k_j = 0 \quad (1)$$

was applied to adapt the refractive index of the FOS coatings. Thereby, A , B and C represent the dispersion parameters and k_j is the extinction coefficient, which is zero for an optical isotropic, ideal transparent material. Using eq.1, the real and imaginary parts of the complex refractive index $n_j + i k_j$ of the FOS coating can be calculated by fitting the optical layer model on the measured Ψ and Δ spectra. An exemplary signal course of the ellipsometric angles Ψ and Δ relative to the wavelength λ between 270 nm and 400 nm is illustrated in Figure III within the supporting information [70]. After defining the appropriate layer model and refractive indices, the software SpectraRay (Sentech, Berlin, Germany) was used for the fitting of the signal courses of Ψ and Δ and the determination of the layer thicknesses d_{layer} (Table 2).

Table 2

Fitting parameter and determined layer thicknesses d_{layer} of the SE measurements.

sample	Cau-c-Si $n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$ $n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$ $n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	Cau-SiO ₂ $n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$ $n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$ $n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	FOS $n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$ $n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$ $n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	Cau-Air $n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$ $n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$ $n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	d_{layer} [nm]
silicon wafer oxidized	3.362 // 0.046 1.320 // -530.0 1693 // 1700	1.452 // 0 36.0 // 0 0 // 0		1.0 // 0 0 // 0 0 // 0	203.5 ± 0.6
silicon wafer oxidized WFP	3.362 // 0.046 1.320 // -530.0 1693 // 1700	1.452 // 0 36.0 // 0 0 // 0	1.352 // 0 0 // 0 0 // 0	1.0 // 0 0 // 0 0 // 0	1.8 ± 0.9
silicon wafer oxidized NPFP	3.362 // 0.046 1.320 // -530.0 1693 // 1700	1.452 // 0 36.0 // 0 0 // 0	1.352 // 0 0 // 0 0 // 0	1.0 // 0 0 // 0 0 // 0	2.2 ± 1.0

The determined layer thicknesses d_{layer} for the siloxane coatings were about 1.8 nm ± 0.9 nm (WFP), respectively 2.2 nm ± 1.0 nm (NPFP), which indicated the formation of very thin FOS films. Since especially the Δ spectrum is closely related to the optical thickness of the film, the relative large standard deviations of ± 1nm can be explained by non-uniformities in the film thickness. In a previous study [59], it was demonstrated by means of FTIRRAS measurements that the applied vapour deposition method does not necessarily lead to a complete condensed siloxane layer, depending on the surface pre-treatment, which also may cause a non-uniformity of the film thickness. Furthermore, it was illustrated that an orientation effect of the perfluorinated side chain of the FOS coating relative to the surface area may appear, which resulted in a less ordered/ non-parallel interface. If the thickness of the coating slightly varies, the resulting reflected light beam can be considered as divided in several sections, where every beam section results in a different film thickness. However, the results from the SE measurements in combination with the AFM and contact angle (Section 4) measurements

proved the formation of a very thin and flat perfluorooctylsiloxane film by the performed coating procedure.

4. Contact angle analyses

For the sake of clarity, the results of contact angle analyses with water as test liquid are presented within the main manuscript, whereas the results of the contact angle analyses with ethylene glycol are summarized within the supporting information [70].

4.1. Contact angle measurements and motion behaviours

To prove the formation of the different FOS coatings by the above described synthesis procedures, different images of sessile drops at different inclination angles are illustrated in Fig. 2.

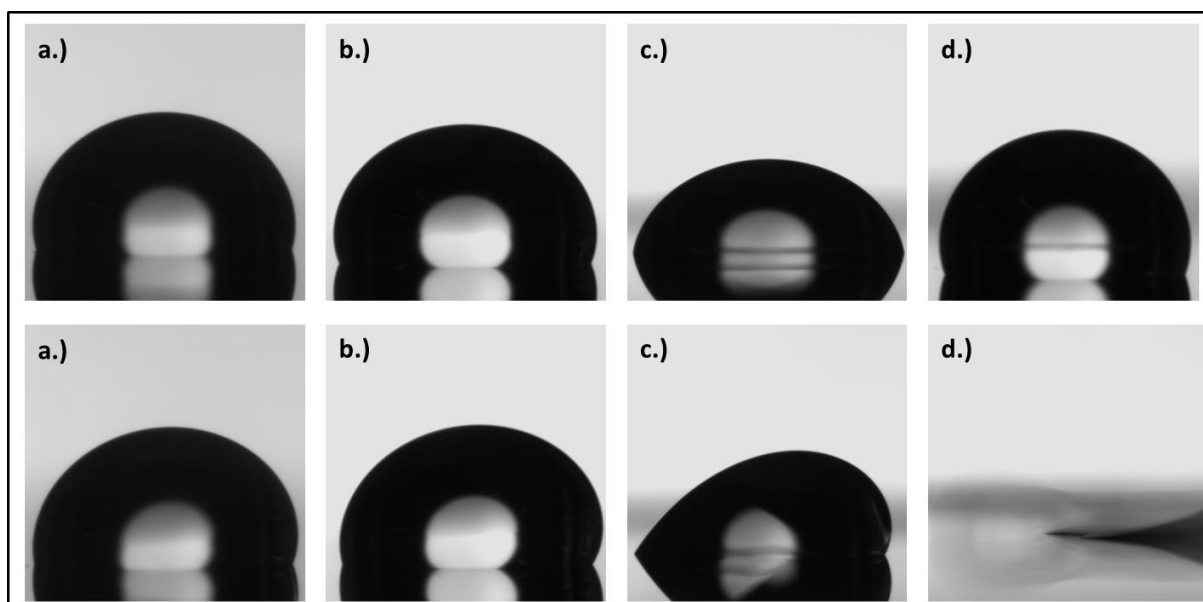


Fig. 2. a.) Example for a sessile drop on the “DFP” prepared surface at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top) and $\varphi = 10^\circ$ (bottom). b.) Example for a sessile drop on the “WFP” prepared surface at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top) and $\varphi = 10^\circ$ (bottom). c.) Example for a sessile drop on the “NPFP” prepared surface at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top) and $\varphi = 50^\circ$ (bottom). d.) Example for a sessile drop on the “PPFP” prepared surface at an inclination angle of $\varphi = 0^\circ$ (top) and $\varphi = 23^\circ$ (bottom).

The negative patterned FOS preparation method (“NPFP”) resulted in a transition from a surface area with higher surface energy (“uncoated”/remaining aliphatic groups from the aliphatic backbone of the FOS coating on silicon oxide surface) to a surface area with lower surface energy (perfluorooctylsiloxane coating). The initial contact angles at $\varphi = 0^\circ$ (Fig. 2c, top) were about 80° . In a previous study [25,26], we analysed the water contact angle behaviour on a freshly received silicon wafer (not exposed to non-clean room conditions), which was freshly cleaned with RCA solution prior to the measurements and an aged silicon wafer (stored in atmosphere), which was only rinsed with pure organic solvent to remove physically adsorbed impurities. Thereby, the RCA cleaned silicon wafer resulted in contact angles of about $35^\circ \pm 5^\circ$, whereas the rinsed silicon wafer resulted in contact angles of about

75° - 80°, which is the typical contact angle range for aged silicon wafers (silicon oxide surface without hydrophilic OH-groups, physically adsorbed organic contaminations). Therefore, we can conclude that the UV irradiation removed/destroyed most of the C-F groups of the coating and resulted in a silicon oxide surface which is most likely covered by remaining short aliphatic groups from the aliphatic backbone of the FOS coating. If then the surface was inclined, the drop front on the downhill side (right edge of the droplet) reached the transition to the perfluorooctylsiloxane coated surface. At this point, the drop motion was stopped and the downhill angle $\theta_d(\varphi)$ increased to about 110° to 120° (Fig. 3c), which is the contact angle range for these kind of coatings as illustrated in our previous publications [58,59]. The drop front on the uphill side (left edge of the droplet) remained on the non-fluorinated surface area. Due to the strong correlation between the downhill and uphill angles (strongly asymmetric drop shape) the uphill angles $\theta_u(\varphi)$ decreased to values of about 55° (Fig. 3c).

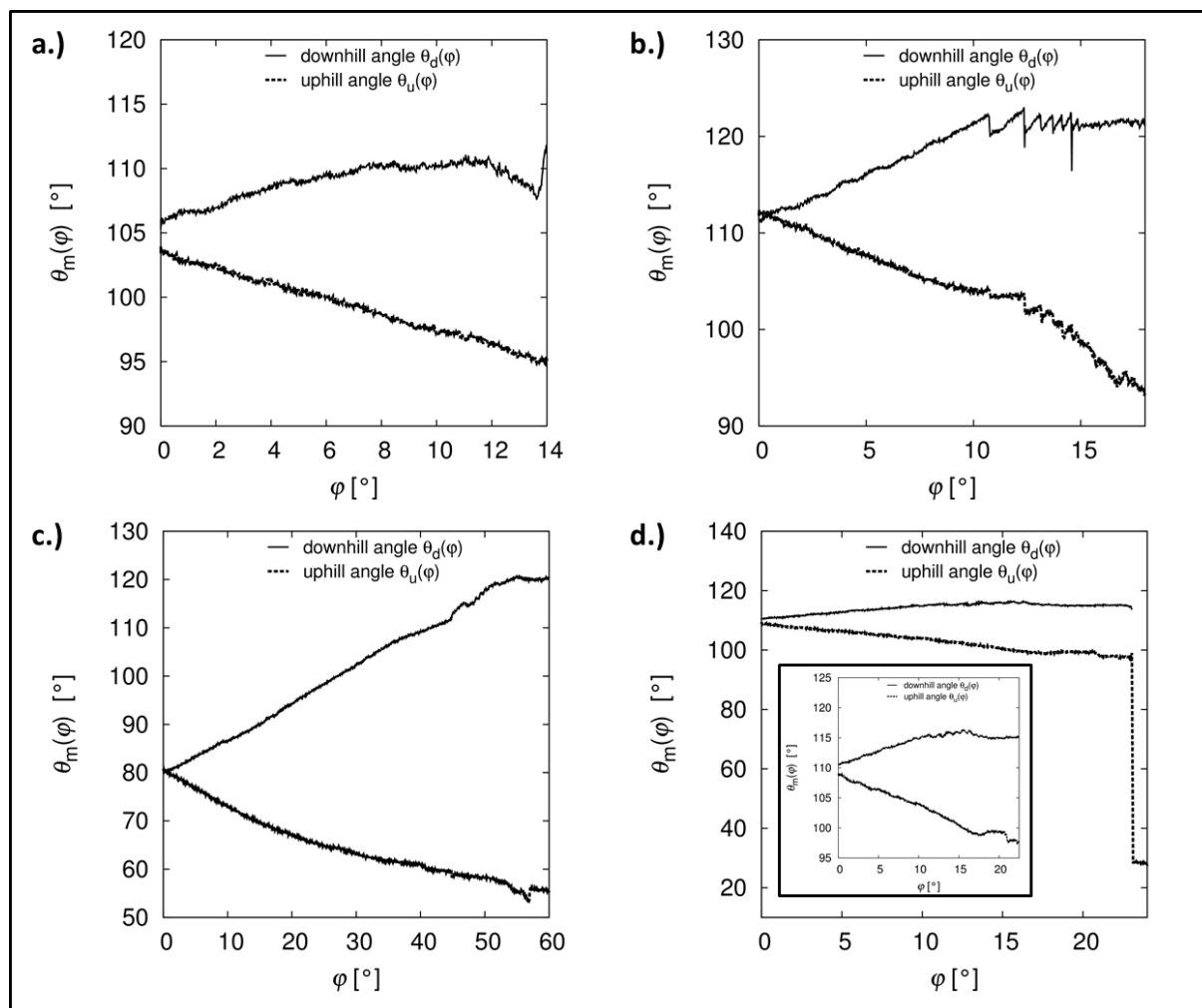


Fig. 3. Example for contact angle measurements of the downhill $\theta_d(\varphi)$ and uphill $\theta_u(\varphi)$ angles with the inclining plate technique for the a.) "DFP" prepared surface, b.) "WFP" prepared surface, c.) "NPFP" prepared surface and d.) "PPFP" surface.

Furthermore, a strong pinning of the droplet was recognized, which means that a complete roll-off of the droplet only occurred until the inclination angle φ was larger than about 60°. The

positive patterned FOS preparation method (“PPFP”) resulted in a transition from a surface area with lower surface energy (FOS coated surface area) to a surface area with higher surface energy (uncoated surface area). The initial contact angles at $\varphi = 0^\circ$ were about 110° (Fig. 3d), which correspond to the contact angle range of FOS coated surfaces. At an inclination angle of $\varphi \approx 23^\circ$ the drop front at the downhill side reached the transition to the uncoated surface area. As illustrated in Fig. 2(d) the complete droplet was immediately drawn from the hydrophobic to the hydrophilic part of the surface area and the contact angles decreased to values of about 25° to 30° (Fig. 3d). Due to the large difference of the wetting properties of both surface areas, this transition occurred during 3 images of the video recording, which corresponds to a time of $\Delta t = 0.12$ s at a frame rate of 25 images/s of the video recording. The “DFP” and “WFP” prepared surfaces only differed by different pre-treatments of the used silicon wafers (“DFP” = freshly received silicon wafer, not exposed to non-clean room conditions; “WFP” = aged silicon wafer cleaned with RCA solution and piranha etching, exposed to atmosphere). Whereas the AFM and spectroscopic ellipsometry measurements did not result in any significant difference between both samples, the water contact angle behaviours were quite different. As illustrated in Figs. 2(a) and (b) and in Figs. 3(a) and 3(b) the initial contact angles on the “DFP” surface ($\theta_{d,u}(0^\circ) \approx 105^\circ$) were in general about 7° smaller than the initial contact angles on the “WFP” surface ($\theta_{d,u}(0^\circ) \approx 112^\circ$). Furthermore, the transition of the drop motion on the downhill side from the static range (non-moving) to the quasistatic/slow-moving range (motion with small triple line velocities $\equiv \text{vel} \leq 200 \mu\text{m}/^\circ$) appeared on the “DFP” surface at an inclination angle of $\varphi_d \approx 6.9^\circ$, whereas this motion transition appeared on the “WFP” surface at an inclination angle of $\varphi_d \approx 10.3^\circ$. As illustrated in Figs. 3(a) and (b) the contact angle/motion behaviours especially on the downhill side during the slow-moving range were quite different. Whereas the downhill angles $\theta_d(\varphi)$ only slightly increased to values of about 110° on the “DFP” surface, the increase of the downhill angles $\theta_d(\varphi)$ on the “WFP” surface was with about 10° to values of 123° quite larger and several steps of the downhill angles were clearly visible between an inclination angle of $10^\circ \leq \varphi \leq 15^\circ$. These steps were also optically visible by a step-by-step like progression of the triple line at the downhill side in this region, whereas the triple line on the “DFP” surface moved continuously. The surface roughness and layer thickness for both samples were almost the same. Therefore, it can be concluded that the different wetting behaviours during the slow-moving range were caused by different chemical properties of the FOS coatings (inhomogeneities, coating defects, different ordered layers etc.). Especially for the condensation of silanes to siloxanes the presence/absence of water and activation acids or bases (protons and anions) has a considerable effect on the formation kinetics of the siloxane layer. In a previous study [61] it was clearly demonstrated by analyses of the formation kinetics with Raman spectroscopy that the amount of water is essential for the condensation kinetic of different functionalized silanes to siloxanes. For example, around 200

mg of acid-free bulk methyltriethoxysilane containing a sufficient amount of water (> 2.5 mol%) is much less reactive (reaction time > 70 h) than methyltrimethoxysilane (reaction time < 2 h) [61]. For the “DFP” preparation a freshly received silicon wafer was used. That means that almost no water was absorbed on the surface and the reaction to the siloxane itself most likely proceed in a time after the straightforward silanization of the surface in the desiccator. For the “WFP” preparation an aged silicon wafer was cleaned with RCA and piranha solution. In this case, water and acid were present and remained adsorbed on the surface. These differences comparing to the “DFP” preparation have to lead to differences in the formation kinetics. Therefore, it can be concluded that the faster reaction of the “WFP” preparation leaded to a surface with similar roughness but less ordered layers/more defects of the FOS coating and the “DFP” preparation leaded to a more homogenous FOS coating. To summarize both surfaces were well prepared and defined; surface roughness and layer thickness were nearly the same, but the dynamic contact angle measurements resulted in a clearly visible difference, especially during the slow-moving range which can be interpreted as differences of the homogeneity of the coatings, whereby even the naming of the less homogeneous surface was possible. These results are especially interesting if adhesion is of interest because the interfacial tension and the homogeneity of the surface influence the bonding of the adhesive onto the surface.

4.2. Average wetting analyses by gompertzian fittings

The fitting of the data for $\theta_{d,u}$ relative to the inclination angle φ for every measuring position by a modified sigmoid function using Eq. (2),

$$f(\varphi) = \theta_{shift} + A \cdot \exp \left[-\exp \left(-k(\varphi - \varphi_{shift}) \right) \right] \quad (2)$$

is the first step of this analysis procedure (Fig. 4). Thereby, the fitting limits for the downhill side L_d and for the uphill side L_u are manually defined at the point, at which the motion transition from the quasi-static range (non-moving/ slow moving) to the dynamic range (high-velocity) occurred. All fitting parameters are summarized in the supporting information [70], Tables I - VIII. The influence of the initial conditions (drop displacement, different initial base diameter, different local surface properties, etc.) on the motion behaviour of sessile drops on inclining plates are well known [17,62] and may result in possible outliers. These outliers can be identified by performing this first step but were not removed during the Gompertzian analyses to keep external non-automatic interventions by the experimenter as low as possible. Afterwards, the Gompertzian fittings for every position were averaged leading to average data slopes and standard deviations (Fig. 5).

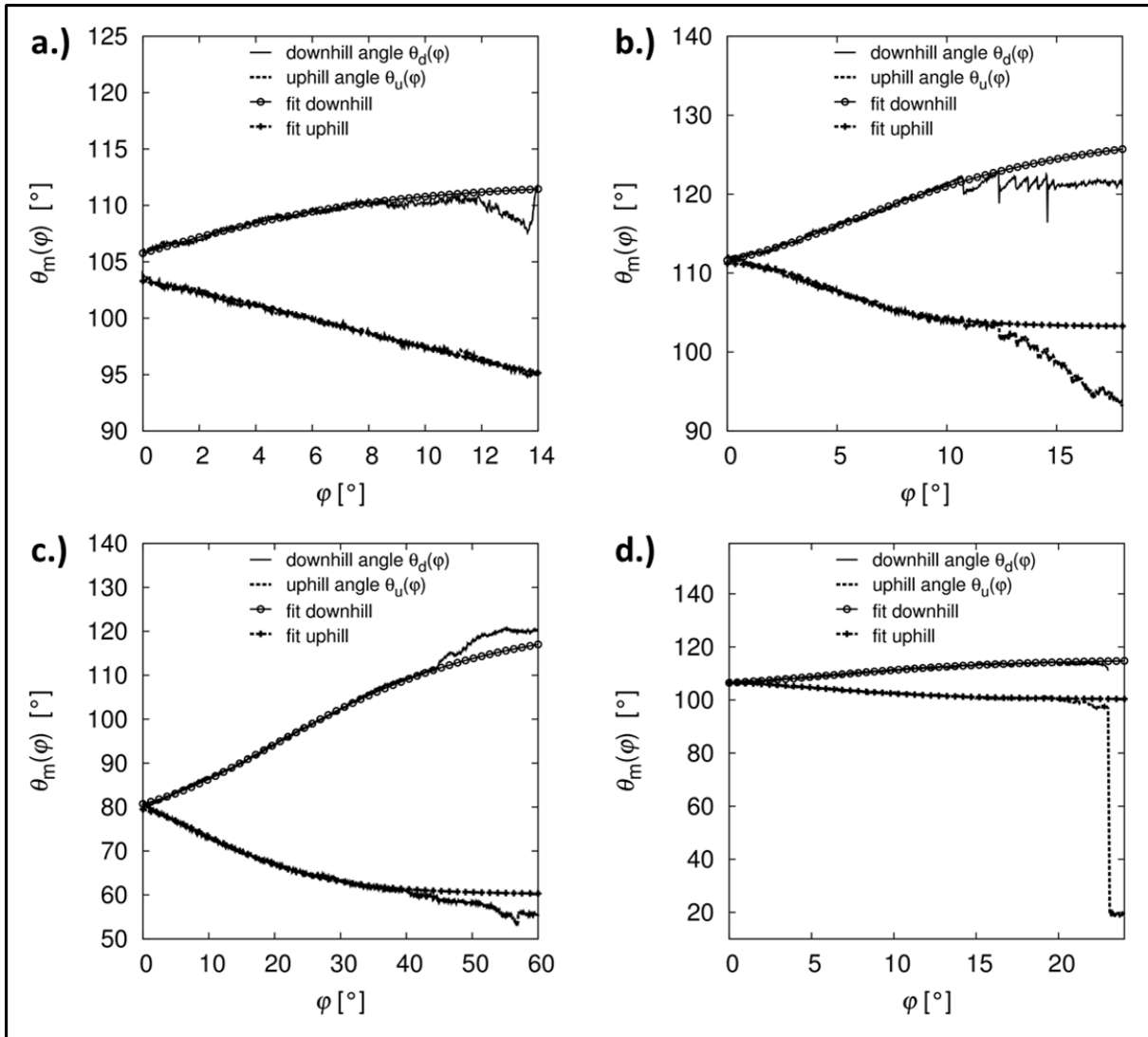


Fig. 4. Example of the fitting of $\theta_{d,u}$ relative to the inclination angle φ at the same measuring position for a.) the “DFP” prepared surface, b.) “WFP” prepared surface, c.) “NPFP” prepared surface and d.) “PPFP” surface.

These average data within the figures can also be described by a Gompertzian function, leading to Eq. (3)-(10),

$$f_{\theta_d}(\varphi) = 104.37^\circ + 6.93^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.2871 \frac{1}{\circ} (\varphi - 2.44^\circ) \right) \right] \quad (3)$$

$$f_{\theta_u}(\varphi) = 105.35^\circ - 10.14^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.1939 \frac{1}{\circ} (\varphi - 5.49^\circ) \right) \right] \quad (4)$$

$$f_{\theta_d}(\varphi) = 110.49^\circ + 18.10^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.1475 \frac{1}{\circ} (\varphi - 5.29^\circ) \right) \right] \quad (5)$$

$$f_{\theta_u}(\varphi) = 112.54^\circ - 10.89^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.2928 \frac{1}{\circ} (\varphi + 4.08^\circ) \right) \right] \quad (6)$$

$$f_{\theta_d}(\varphi) = 76.94^\circ + 56.18^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.0375 \frac{1}{^\circ} (\varphi - 25.31^\circ) \right) \right] \quad (7)$$

$$f_{\theta_u}(\varphi) = 81.29^\circ - 23.30^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.0816 \frac{1}{^\circ} (\varphi + 10.44^\circ) \right) \right] \quad (8)$$

$$f_{\theta_d}(\varphi) = 109.25^\circ + 5.50^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.2364 \frac{1}{^\circ} (\varphi - 3.46^\circ) \right) \right] \quad (9)$$

$$f_{\theta_u}(\varphi) = 110.51^\circ - 14.54^\circ \cdot \exp \left[-\exp \left(-0.0956 \frac{1}{^\circ} (\varphi - 8.69^\circ) \right) \right] \quad (10)$$

which describe the average behaviour of 50 μL water droplets on the “DFP” prepared surface (Eq. (3),(4)), the “WFP” prepared surface (Eq. (5),(6)), the “NPFP” prepared surface (Eq. (7),(8)) and the “PPFP” prepared surface (Eq. (9),(10)).

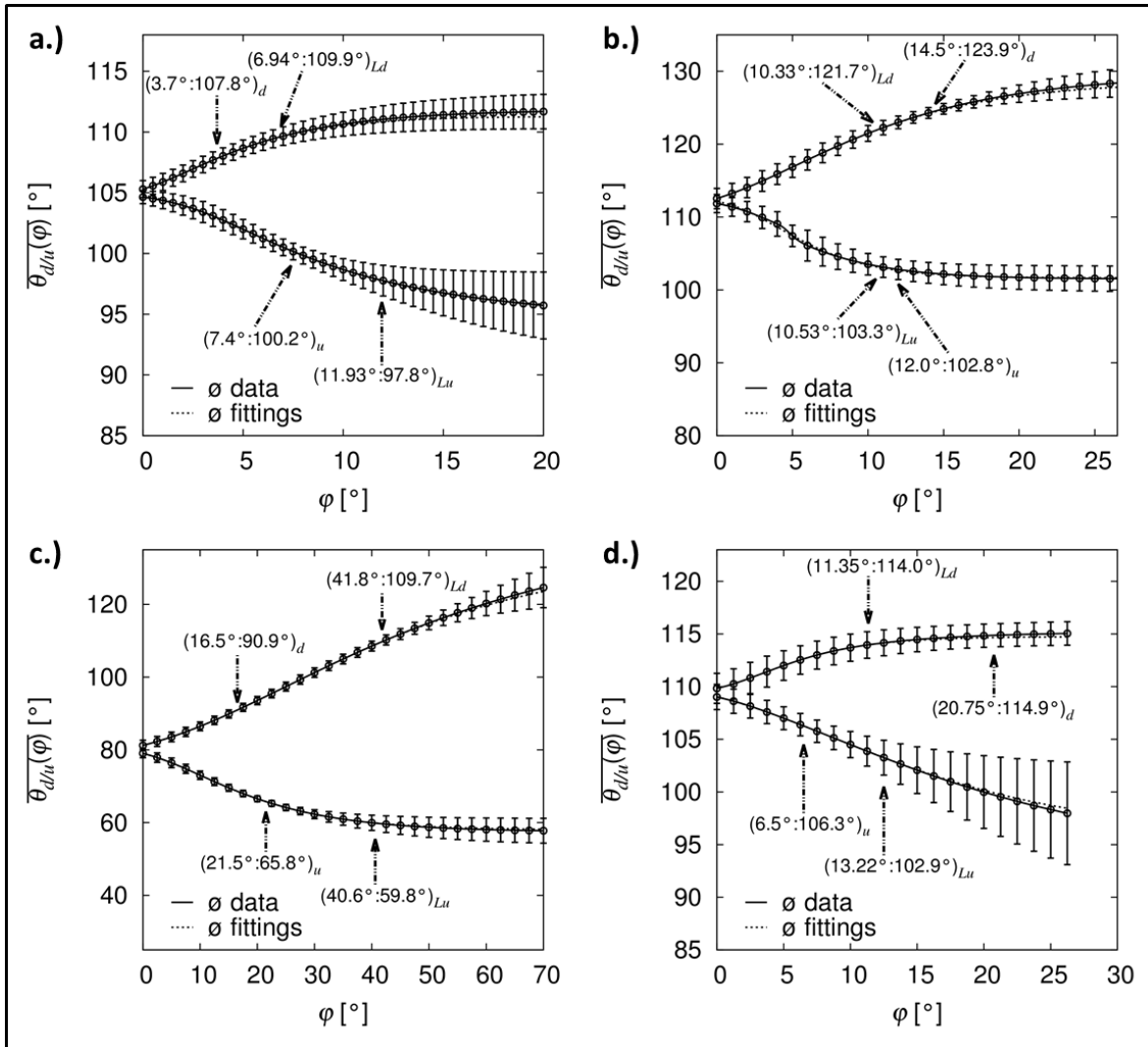


Figure 5: Overall *Gompertzian* analyses for a.) the “DFP” prepared surface, b.) “WFP” prepared surface, c.) “NPFP” prepared surface and d.) “PPFP” surface. The fitting limit for the downhill *Ld* and uphill *Lu* side as well as the contact angles with lowest standard deviations are individually marked with arrows.

These equations are able to describe the evolution of the dynamic contact angles from a huge amount of data (10 measuring position per surface result in ≈ 74000 considered contact angles for the average analyses) by only 4 fitting parameters ($k, A, \varphi_{shift}, \theta_{shift}$). The start of the Gompertzian function is at minus infinity [63,64]. That means that physically meaningful values are only obtainable within the fitting range. The average data of the Gompertzian fittings are illustrated in Fig. 5. If analysing these data, a range with smallest standard deviations can be identified for every sample surface. For an ideal solid surface, it can be assumed that a characteristic contact angle/inclination angle pair for the downhill motion $\bar{\theta}_d/\bar{\varphi}_d$ and for the uphill motion $\bar{\theta}_u/\bar{\varphi}_u$ should exist, which corresponds to an intersection point of all Gompertzian functions for every positions. On real solid surfaces, local non-homogeneities concerning the surface roughness and/or chemical properties of the surface will result in a variance of the contact angle behaviour. To find a meaningful contact angle, which characterizes the wetting properties of the surface, it is therefore reasonable to identify the contact angle/inclination angle pair/range with lowest standard deviations for all measuring positions. For all sample surfaces the contact angle/inclination angle pairs with the smallest standard deviation, which are characteristic for the overall wetting properties of the surfaces and the contact angles/inclination angle pairs for the fitting limits for the downhill L_d and uphill motion L_u are summarized in Table 3.

Table 3

Summary of the average Gompertzian analyses to determine the contact angles with lowest standard deviation $\bar{\theta}_{d,u}$ with ultra-pure water as test liquid.

	“DPF” prepared sample	“WPF” prepared sample	“NPFP” prepared sample	“PPFP” prepared sample
$\bar{\theta}_d \pm \sigma(\bar{\theta}_d)$ $\bar{\varphi}_d$	$107.8^\circ \pm 0.7^\circ$ 3.7°	$123.9^\circ \pm 0.7^\circ$ 14.5°	$90.9^\circ \pm 1.1^\circ$ 16.5°	$114.9^\circ \pm 1.1^\circ$ 20.8
$\bar{\theta}_u \pm \sigma(\bar{\theta}_u)$ $\bar{\varphi}_u$	$100.2^\circ \pm 0.7^\circ$ 7.4	$102.8^\circ \pm 1.4^\circ$ 12.0	$65.8^\circ \pm 0.8^\circ$ 21.5	$106.3^\circ \pm 1.1^\circ$ 6.5
$\bar{\theta}_{Ld} \pm \sigma(\bar{\theta}_{Ld})$ $\bar{\varphi}_{Ld}$	$109.9^\circ \pm 0.9^\circ$ 6.9°	$121.7^\circ \pm 1.0^\circ$ 10.3°	$109.7^\circ \pm 1.4^\circ$ 41.8°	$114.0^\circ \pm 1.3^\circ$ 11.4°
$\bar{\theta}_{Lu} \pm \sigma(\bar{\theta}_{Lu})$ $\bar{\varphi}_{Lu}$	$97.8^\circ \pm 1.2^\circ$ 11.9°	$103.3^\circ \pm 1.4^\circ$ 10.5°	$59.8^\circ \pm 2.2^\circ$ 40.6°	$102.9^\circ \pm 1.8^\circ$ 13.2

The contact angles with lowest standard deviation $\bar{\theta}_{d,u}$ for the “DPF” prepared surface and the “NPFP” prepared surface and the uphill angle $\bar{\theta}_u$ for the “PPFP” prepared surface were located within the fitting range and therefore called “real”. In contrast, the contact angles with lowest standard deviation $\bar{\theta}_{d,u}$ for the “WPF” prepared surface and the downhill angle $\bar{\theta}_d$ for the “PPFP” prepared surface were located beyond the fitting range and therefore called “imaginary”. In this case, it is more physically more reasonable to present the angles at the

limit of the fitting range. These are also the last contact angles, which are less influenced by the motion dynamics of the droplet, which generally result in larger standard deviations. Beside the identification of contact angle/inclination angle pairs with lowest standard deviation, the overall curve shape analysis by *Gompertzian* fitting can be used to analyse the pinning and drain-off behaviour of liquids on solid surfaces. In particular, the fitting parameters A (Amplitude of the contact angles $\equiv$ difference between the theoretical smallest and largest contact angle) and k (slope of the data points) determine the course of the averaged *Gompertzian* function. That means that weak pinning results in small amplitudes A and large slopes k , whereas strong pinning results in large amplitudes and small slopes of the data points. For example Eq. (7) with $A = 56.18^\circ$ and $k = 0.0375 \text{ } 1/^\circ$ describes the progression of the downhill angle on the NPFP surface, where significant pinning is observed. In contrast, Eq. (2) with $A = 6.93^\circ$ and $k = 0.2871 \text{ } 1/^\circ$ describes the progression of the downhill angle on the DFP surface, where only weak pinning is observed. It can be summarised that the *Gompertzian* fitting procedure is an useful technique to analyse contact angle measurements, which for example allows observing the accumulation of energy before starting the movement of the drop, to identify a pair of contact angles $\bar{\theta}_{d,u}$ with lowest standard deviation which can be called characteristic for the overall wetting properties of the sample surfaces, to identify contact angle ranges with lowest standard deviations, which are strongly correlated with the motion behaviour of the drops/surface properties or a transition from surfaces with different liquid–solid interfacial tensions.

4.3. Analysis of the Residual contact angles

In contrast to the average analyses presented in Section 4.2, the *Residual* contact analyses is an approach to obtain more specified information of the wettability at one defined position on the surface. Therefore, the measuring position was individually fitted by a *Gompertzian* function and subtracted from the corresponding measured course of contact angles

$$\Delta\theta_{d,u} = \theta_{d,u}(\varphi) - f_{d,u}(\varphi) \quad (11)$$

This resulted at least in ten individual courses of *Residual* contact angles per surface. The *Gompertzian* function itself simulates and idealized/steady course of contact angles relative to the inclination angle without any unsteady behaviour due to pinning (slip-stick-behaviour). That means that deviations from the fit function can be qualitatively related to local pinning on the surface. Selected examples for the calculated *Residual contact angles* $\Delta\theta_m(\varphi)$ relative to the inclination angle φ , for the contact angle measurements illustrated in Figs. 2 and 3, are presented in Fig. 6.

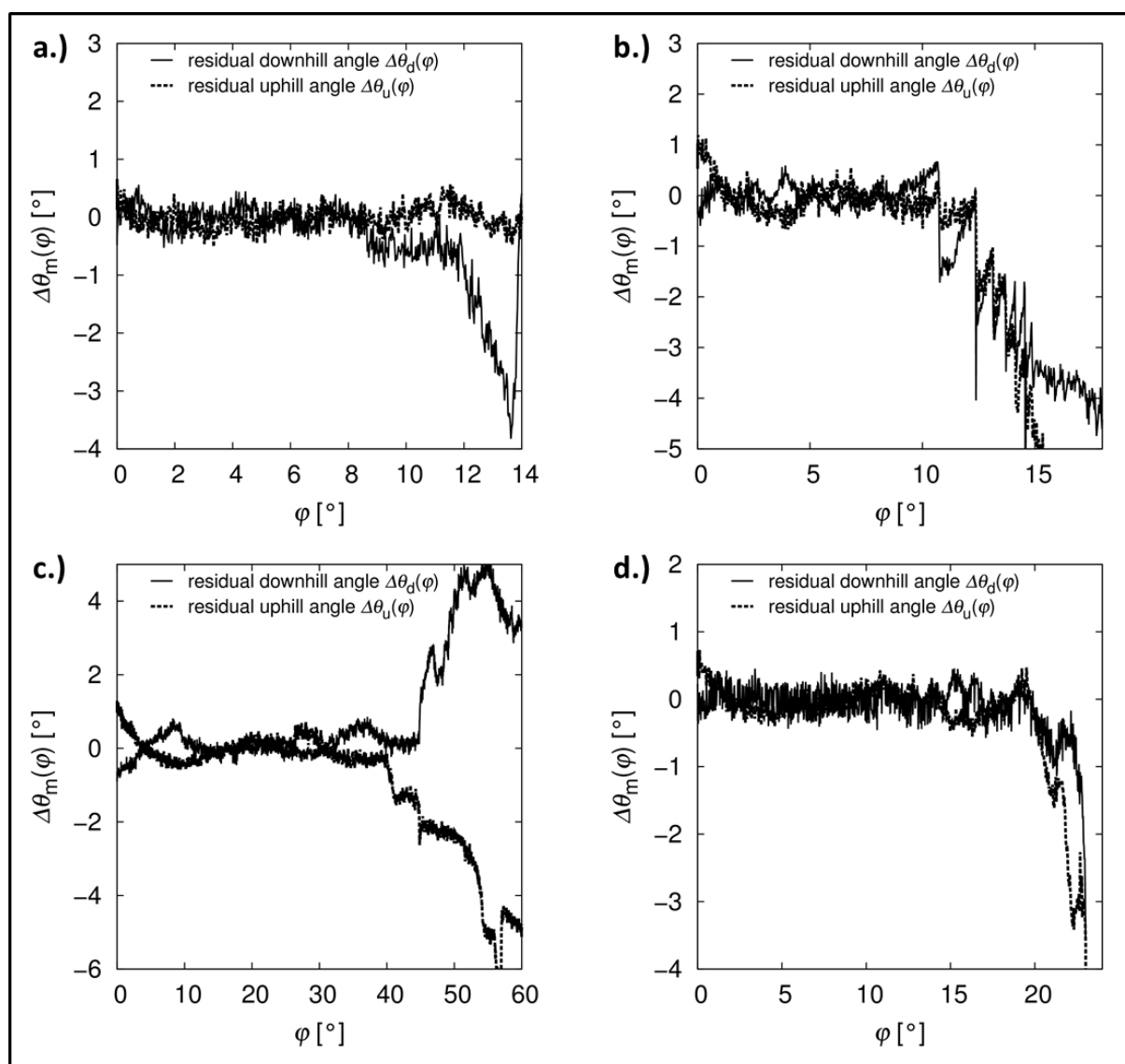


Fig. 6. Selected examples of the *Residual* contact angles $\Delta\theta_m(\varphi)$ on the a.) the “DFP” prepared surface, b.) “WFP” prepared surface, c.) “NPFP” prepared surface and d.) “PPFP” surface.

As illustrated in Fig. 6, the initial contact angles $\theta_m(0^\circ)$ very often led to larger standard deviation on all sample surfaces than during the static/non-moving range, which corresponded to the fitting limits of the Gompertzian fittings. Within this range the deviation between the measured course of contact angles and the fit function was smaller than $\pm 1^\circ$. After the transition to the quasistatic/slow-moving range, the deviations from the fit function increased, which is mainly caused by the motion behaviour of the droplets. On the “DFP” prepared surface (Fig. 6) the individual courses of the downhill angles $\theta_d(\varphi)$ could be very well represented by the Gompertzian functions over the entire inclination angle range. On the “WFP”, “NPFP” and “PPFP” prepared large deviations were caused by the unsteady drop motions due to the different chemical surface properties. Furthermore, the course of the *Residual contact angles* $\Delta\theta_{d,u}(\varphi)$ clearly demonstrated an important experimental condition for the determination of contact angles, namely the measuring method itself. Due to the change of

the centre of gravity during a measurement on an inclined plate a correlation between the drop curvature on the downhill and uphill side exists. This fact is clearly illustrated by the contrary course of the *Residual contact angles* on the downhill and uphill side (increasing Residual downhill angle and simultaneously decreasing Residual uphill angle) during the static/non-moving range and the similar course of the *Residual contact angles* after the roll-off of the droplets. That means that there exists a significant difference especially between the uphill angles determined on an inclined plate and the receding angles determined on a horizontal plate, which strongly affects the magnitude of the contact angle hysteresis for the same sample surface. Unfortunately most contributions in literature, which used the inclined plate for contact angle determination did not refer to this fact although theoretical studies were published by Krasovitski and Marmur [65] and experimental studies are published by ourselves [56,57]. In this contribution, it was clearly illustrated that these interdependencies and differences between the characteristic contact angles even occurred on nearly flat and well-prepared sample surfaces, whereas in the cited publications these differences were mainly illustrated for sample surfaces with significant surface roughness.

5. Conclusions

Within this contribution, four different hydrophobic modified p-type silicon wafers with different pretreatments and chemical surface modifications were synthesized and characterized. The AFM and spectroscopic ellipsometry measurements did not result in any significant differences between the samples. Due to the intended geometrical distribution of areas with different surface tension, the wetting behaviours were quite different. From the experimental point of view multiple drops with sufficient volume (0.05 mL) to prevent line tensions effects were measured on the modified silicon wafers. The probe position, the temperature, the vapour phase and the inclination rate were controlled to ensure reproducibility. Storing and naming of these relevant parameters (as shown in this and former publications [21,25,26,56,57,58,59,66]) is unusual but a dire need for a reproducible analysis of wetting behaviour. The data processing was performed using the *high-precision drop shape analysis* approach. This procedure resulted in a detailed monitoring of the drop dynamics and in highly quality contact angle determination, which is for example independent of the drop symmetry. Afterwards, a Gompertzian function was fitted onto the course of contact angles relative to the inclination angle for every measuring position. This approach is effective to describe the evolution of the dynamic contact angles with a unique equation and a reduced set of parameters. Averaging of these data for all positions lead to the possibility to describe the overall contact angle behaviour and to identify a characteristic contact angle/inclination angle pair. These are the ones with lowest standard deviation, which can be called “characteristic” for the wetting situation on the sample surface. Within this contribution, it was illustrated on

the hand of the “NPFP” and “PPFP” prepared sample surfaces that the wetting properties and especially the magnitude of the contact angle hysteresis is strongly influenced by the chemical heterogeneity of the sample surface, whereas most contributions in literature only consider the correlation between the surface roughness and contact angle hysteresis [67-69]. Especially the fitting A (Amplitude of the contact angle data) and k (slope of the contact angle data) determine the course of the Gompertzian function and can be used to characterize the pinning behaviour on surfaces. Furthermore, the significantly different wetting behaviours on the “DFP” and “WFP” prepared surfaces demonstrated the potential of this kind of analysis procedure. Both surfaces only differed by different pre-treatments of the used silicon wafers. Although the determined surface roughness and layer thickness of the FOS coatings were nearly the same, the motion behaviours of the droplets and therefore the characteristic contact angles $\bar{\theta}_{d,u}$ differed considerably. These differences can be correlated with the quality of the coatings/heterogeneity of the surfaces due to different formation of the siloxane coatings in dependence on the performed pre-treatments. This example clearly illustrates that well performed contact angle measurements in combination with a high quality data evaluation lead to reproducible and physically meaningful contact angle values and to possibility to correlate the wetting behaviour with surface properties of the sample. Contact angle measurements are in these cases used as sensitive probe to analyse the surface. The *Residual contact angle* analysis, which is the subtracting of the fit function from the corresponding measured course of contact angles relative to the inclination angle, led to even more sensitive information about the specific motion behaviours of sessile drops depending on the local surface properties. Thereby, it was clearly illustrated that the correlation between the downhill and the uphill motion of the triple line on an inclined plate exists and strongly influences the determination of the contact angle hysteresis. Hence, the downhill and uphill angles cannot be determined independently of each other and are not necessarily the same as the advancing and receding angles measured on horizontal surfaces. As further illustrated within the supporting information [70], additional contact angle measurements on the same surfaces were performed with ethylene glycol as test liquid. Thereby, it was illustrated that the reproducibility of contact angle determinations and especially the motion behaviour of sessile drops on inclined plates were strongly influenced by the used test liquid. These differences can be attributed to different intermolecular (solid-liquid) and intramolecular forces/interfacial tension and to the different densities and viscosities of the test liquids, which are a strong influencing factor during contact angle measurements with the inclining plate. To summarize, the enhanced sensitivity and local resolution of HPDSA approach and the presented contact angle analysis strategy are not restricted to the presented surfaces and measuring method in this and recently published investigations. The authors are convinced that these approaches are able to lead to a deeper

understanding of the dynamic wetting behaviour and the transition between several wetting states, which are one of the most interesting phenomena in surface science.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Prof. Wulf Possart for his support

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsura.2016.08.061>.

References

- [1] X. Wang, L. Chen, E. Bonaccorso and J. Venzmer, Dynamic wetting of hydrophobic polymers by aqueous surfactant and superspreader solutions, *Langmuir* 29 (2013) 14855-14864.
- [2] K. Tonooka and N. Kikuchi, Super-hydrophilic and solar-heat-reflective coatings for smart windows, *Thin Solid films* 532 (2013) 147-150.
- [3] C.H. Lee, J. Drelich, Y.K. Yap, Superhydrophobicity of boron nitride nanotubes grown on silicon substrates, *Langmuir* 25 (2009) 4853-4860.
- [4] E.I. Vargha-Butler, E. Kiss, C.N.C. Lam, Z. Keresztes, E. Kalman, L. Zhang, A.W. Neumann, Wettability of biodegradable surface, *Colloid Polym. Sci.* 279 (2001) 1160-1168.
- [5] E. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, R. Pogreb, S. Sutovsky, Y. Danoch, Y. Shoham, Y. Bormashenko, B. Sorokov, D. Aurbach, Superhydrophobic metallic surfaces and their wetting properties, *J. Adhes. Sci. Technol.* 22 (2008) 379-385.
- [6] A. Marmur, Solid-surface characterization by wetting, *Annu. Rev. Mat.* 39 (2009) 473-489.
- [7] H. Tavana, A. Amirfazli, A.W. Neumann, Fabrication of superhydrophobic surfaces of n-hexatriacontane, *Langmuir* 22 (2006) 5556-5559.
- [8] H. Kamusewitz, W. Possart, The Thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.* 13 (1993) 77-84.
- [9] R.J. Good, Contact-Angle, Wetting, and adhesion - a critical review, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1993) 1269-1302.
- [10] A. Amirfazli, Interpretation of contact angle data to estimate drop adhesion onto solid surfaces, *Abstract of Papers of the American Chemical Society* (2010).
- [11] J.B. Wu, M.Y. Zhang, X. Wang, S.B. Li, W.J. Wen, A simple approach for local contact angle determination on a heterogeneous surface, *Langmuir* 27 (2011) 5705-5708.

- [12] B.J. Ryan, K.M. Poduska, Roughness effects on contact angle measurements, *Am. J. Phys.* 76 (2008) 1074-1077.
- [13] H. Kamusewitz, W. Possart, Wetting and scanning force microscopy on rough polymer surfaces: Wenzel's roughness factor and the thermodynamic contact angle, *Appl. Phys. A.* 76 (2003) 899-902.
- [14] A.I. Rusanov, Thermodynamics of solid surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 23 (1996) 173-247.
- [15] A.I. Rusanov, Surface thermodynamics revisited, *Surf. Sci. Rep.* 58 (2005) 111-239.
- [16] E.Y. Bormashenko, *Wetting of real surfaces*, de Gryter Verlag Berlin, 2013.
- [17] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul, Measurements of solid-water contact angles in the presence of different vapors, *Int. J. Adhes. Adhes.* 13 (1993) 143-249.
- [18] D.Y. Kwok, A.W. Neumann, Contact angle measurements and contact angle interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 81 (1999) 167-249.
- [19] J. Drelich, Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface Innovations* 1 (2013) 248-254.
- [20] J. Drelich, J.D. Miller, R.J. Good, The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques, *J. Colloid Interface Sci.* 179 (1996) 37-50.
- [21] M. Schmitt, F. Heib, High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 134201-1 – 134201-10.
- [22] P.-G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer Science + Business Media Inc., USA, 2004.
- [23] H.Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- [24] C. Della Volpe, S. Siboni, Use, Abuse, Misuse and Proper Use of Contact Angles: A Critical Review, *Rev. Adhes. Adhes.* 3 (2015) 365-385.
- [25] M. Schmitt, K. Groß, J. Grub, F. Heib, Detailed statistical contact angle analysis; „slow-moving“ drops on inclining silicon-oxide surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 229-239.
- [26] M. Schmitt, J. Grub, F. Heib, Statistical contact angle analyses; „slow-moving“ drops on a horizontal silicon-oxide surface, *J. Colloid Interface Sci.* 447 (2015) 248-253.
- [27] D.Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.J. Jacobasch, A.W. Neumann, Contact angle measurements and contact angle interpretation .1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique, *Langmuir* 13 (1997) 2880-2894.
- [28] D. Biole, M. Wang, V. Bertola, Assessment of direct image processing methods to measure the apparent contact angle of liquid drops, *Exp. Therm. Fluid. Sci.* 76 (2016) 296-305.

- [29] M. Strobel, C.S. Lyons, An Essay on Contact Angle Measurements, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 8-13.
- [30] A.-M Kietzig, Comments on “An Essay on Contact Angle Measurements” – An Illustration of the Respective Influence of Droplet Deposition and Measurement Parameters, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 1003-1009.
- [31] R. di Mundo, F. Palumbo, Comments Regarding ‘An Essay on Contact Angle Measurements’, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 14-18.
- [32] N. Eliaz, S. Shmueli, I. Shur, D. Benayahu, D. Aronov, G. Rosenman, The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells, *Acta biomater.* 5 (2009) 3178-3191.
- [33] M. Brugnara, C. Della Volpe, A. Penati, S. Siboni, T. Poli, L. Toniolo, Correct use of the contact angle in the evaluation of the protective action induced from polymer coating on the stone, *Ann. Chim.* 93 (2003) 881-888.
- [34] D. Kessler, P. Theato, Reactive surface coatings based on polysilsesquioxanes: defined adjustment of surface wettability, *Langmuir* 25 (2009) 14200-14206.
- [35] A. Marmur, Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention, *Biofouling* 22 (2006) 107-115.
- [36] D.L. Schmidt, R.F. Brady Jr., K. Lam, D.C. Schmidt, M.K. Chaudhury, Contact angle hysteresis, adhesion, and marine biofouling, *Langmuir* 20 (2004) 2830-2836.
- [37] J.C. Yarbrough, J.P. Rolland, J.M. DeSimone, M.E. Callow, J.A. Finlay, J.A. Callow, Contact angle analysis, surface dynamics, and biofouling characteristics of cross-linkable, random perfluoropolyether-based graft terpolymers, *Macromolecules* 39 (2006) 2521-2528.
- [38] O.I. Vinogradova, A.L. Dubov, Superhydrophobic textures for microfluidics, *Mendelev Commun.* 22 (2012) 229-236.
- [39] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, Y. Bormashenko, R. Jager, T. Stein, A. Schechter, D. Aurbach, The reversible giant change in the contact angle on the polysulfone and polyethersulfone films exposed to UV irradiation, *Langmuir* 24 (2008) 5978-5980.
- [40] J. Drelich, E. Chibowski, D.D. Meng, K. Terpilowski, Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials, *Soft Matter* 7 (2011) 9804-9828.
- [41] J. Drelich, E. Chibowski, Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanism of control, *Langmuir* 26 (2010) 18621-18623.
- [42] H. Gao, S. Lu, W. Xu, S. Sznerits, R. Boukherroub, Controllable fabrication of stable superhydrophobic surfaces on iron substrates, *RSC Adv.* 5 (2015) 40657-40667.
- [43] A. Marmur, Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces: from understanding non-wettability to design considerations, *Soft Matter* 9 (2013) 7900-7904.

- [44] J.W. Krumpfer, P. Bian, P.W. Zheng, L.C. Gao, T.J. McCarthy, Contact angle hysteresis on superhydrophobic surfaces: an ionic liquid probe fluid offers mechanistic insights, *Langmuir* 27 (2011) 2166-2169.
- [45] C. Antonini, A. Amirfazli, M. Marengo, Drop impact and wettability: from hydrophilic to superhydrophobic surfaces, *Phys. Fluids* 24 (2012) 102104-1 – 102104-12.
- [46] H.J. Butt, I.V. Roisman, M. Brinkmann, P. Papadopoulos, D. Vollmer, C. Semprebon, Characterization of super liquid-repellent surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 343-354.
- [47] A. Marmur, Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 168 (1994) 40-46.
- [48] H. Kamusewitz, W. Possart, D. Paul, The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces, *Colloids Surf. A* 156 (1999) 271-279.
- [49] C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Morra, S. Siboni, The determination of a 'stable-equilibrium' contact angle on heterogeneous and rough surfaces, *Colloids Surf. A* 206 (2002) 47-67.
- [50] A. Marmur, Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods, *Colloids and Surf. A* 136 (1998) 209-215.
- [51] J.F. Joanny, P.G. De Gennes, Model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 552-562.
- [52] M.E.R. Shanahan, Effects of surface flaws on the wettability of solids, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6 (1992) 489-501.
- [53] B.M.L. Koch, A. Amirfazli, A.W. Elliot, Modelling and measurements of contact angle hysteresis on textured high-contact-angle surfaces, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 18554-18563.
- [54] A. Marmur, Soft contact: measurement and interpretation of contact angle, *Soft Matter* 2 (2006) 12-17.
- [55] E. Bittoun, A. Marmur, Chemical nano-heterogeneities detection by contact angle hysteresis: theoretical feasibility, *Langmuir* 25 (2010) 1277-1281.
- [56] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, Experimental Investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surfaces part I: flat silicon oxide surfaces, *Z. Phys. Chem.* 228 (2014) 11-25.
- [57] M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, M. Schmitt, R. Hempelmann, F. Heib, Experimental investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surface part II: rough homogeneous surfaces, *Z. Phys. Chem.* 228 (2014) 629-648.

- [58] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, F. Heib, Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: slow-moving analyses of non-axisymmetric drops on a flat silanized silicon wafer, *Int. J. Adhes. Adhes.* 55 (2014) 123–131.
- [59] F. Heib, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt, High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015) 11-25.
- [60] D.Y. Smith, M. Inokuti, W. Karstens, A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 3883-3893.
- [61] M. Schmitt, Analysis of silanes and siloxanes formation by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 4 (2014) 1907–1917.
- [62] N. Janardan, M.V. Panchagnula, Effect of the initial conditions on the onset of motion in sessile drops on tilted plates, *Colloids Surf. A* 456 (2014) 238-245.
- [63] B. Gompertz, On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies, *Philos. Trans. R. Soc. London I* (1825) 513-518.
- [64] M. Schmitt, R. Schulze-Pilot, R. Hempelmann, Kinetics of bulk polymerisation and Gompertz's law, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 690-695.
- [65] B. Krasovitski, A. Marmur, Drops down the hill: Theoretical study of limiting contact angles and the hysteresis range on a tilted plate, *Langmuir* 21 (2005) 3881-3885.
- [66] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.-M. Munief, K. Groß, J. Grub, F. Heib, Statistical Contact Angle Analyses; “slow moving“ drops on inclining flat mono-Aminopropylsiloxane Surfaces, *J. Adhes. Sci. Technol.* 29 (2015) 1796-1806.
- [67] B.J. Ryan, K.M. Poduska, Roughness effects on contact angle measurements, *Am. J. Phys.* 76 (2008) 1074-1077.
- [68] S. Giljean, M. Bigerelle, K. Anselme, H. Haidara, New insights on contact/roughness dependence on high surface energy materials, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9631-9638.
- [69] S. Palzer, C. Hiebl, K. Sommer, H. Lechner, Influence of roughness of a solid surface on the angle of contact, *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001) 1032-1038.
- [70] Electronic Supporting Information (ESI)

6. Anhang

A. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Beispiel für ein Dreiphasensystem bestehend aus einer ideal glatten festen Oberfläche, Flüssigkeitstropfen und umgebender Gasphase. Die Kraftbilanz an der Dreiphasengrenze ($\equiv$ Tripellinie/ Tripelpunkt in der 2D Projektion) gemäß der Young'schen Gleichung im mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht ist schematisch veranschaulicht.

..... - 12 -

Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Kraftbilanz an der Tripellinie ($\equiv$ Tripelpunkt in der 2D-Projektion) eines liegenden Tropfen auf einer homogenen rauen Oberfläche und Extrapolation der Grenzflächenspannung gemäß der Young-Theorie (schwarz), sowie experimentelle Extrapolation der Grenzflächenspannungen $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{s,v}$ beim Tropfenkonturexperiment (grün)

..... - 14 -

Abbildung 2-3: Schematische Darstellungen der Kraftbilanz an der Dreiphasengrenze ($\equiv$ Tripellinie) eines liegenden Tropfens auf einer heterogenen Oberfläche. Eine Variation der Grenzflächenspannung $\gamma_{s,v}$ kann sowohl zu einer Abnahme des thermodynamischen Gleichgewichtskontaktwinkels (links) als auch zu einer Zunahme des thermodynamischen Gleichgewichtskontaktwinkels (rechts) führen

..... - 17 -

Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der unvollständigen Benetzung eines liegenden Tropfens auf einer heterogenen strukturierten Oberfläche nach dem Modell von A.B.D. Cassie und S. Baxter

..... - 19 -

Abbildung 2-5: Bestimmung der Kontaktwinkel einer festen Oberfläche mit verschiedenen kommerziellen Anpassungsverfahren durch a.) Anpassung einer Ellipse an die Tropfenkontur b.) Anpassung einer Polynomfunktion an die Tropfenkontur c.) Tangenten Fit d.) Young-Laplace Fit

..... - 21 -

Abbildung 2-6: Bestimmung des a.) dynamischen Fortschreitewinkels θ_a durch Volumenerhöhung auf horizontaler Oberfläche b.) dynamischen Rückzugswinkels θ_r durch Volumenerniedrigung auf horizontaler Oberfläche c.) dynamischen Fortschreitewinkels θ_a (rechte Tropfenseite) und Rückzugswinkels θ_r (linke Tropfenseite) durch Abkippen der Probenoberfläche (Die Probenoberfläche erscheint hier nur horizontal, da Kamera und Probenoberfläche immer auf der gleichen optischen Achse liegen)

..... - 22 -

Abbildung 2-7: Fließschema zur Veranschaulichung der grundlegenden Vorgehensweise bei der high-precision drop shape analysis zur Auswertung von statischen und dynamischen

Benetzungsexperimenten mit sessile drop Methoden	.
.....	- 28 -
Abbildung 2-8: Überlagerung der Bilder einer Tropfenkontur mit den berechneten Koordinaten und nach der Wichtungsprozedur. Die Kontur wird in Koordinaten in mit sub-Pixel Auflösung transformiert [104]	.
.....	- 31 -
Abbildung 2-9: Beispiel für einen möglichen Verlauf der Steigungen der Farbwerte in einer Dimension. Die erhaltenen Punkte durch Rauscheliminierung sind jeweils mit Pfeilen markiert [104].....	- 34 -
Abbildung 2-10: Veranschaulichung der Fit-Prozedur und der Kontaktwinkelbestimmung mit HPDSA. a.) Wassertropfen auf einem Siliziumwafer $\theta_m = 61,2^\circ$, Fit-Grenze = 0,75 mm. b.) Wassertropfen auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer $\theta_m = 102,9^\circ$, Fit-Grenze = 1,50 mm. c.) ionischer Flüssigkeitstropfen auf einem Siliziumwafer $\theta_m = 16,2^\circ$, Fit-Grenze = 0,50 mm. d.) Wassertropfen auf einer superhydrophoben Oberfläche $\theta_m = 161,9^\circ$, Fit-Grenze = 0,50 mm. Aus Anschaulichkeitsgründen ist nur jeder 20zigste Datenpunkt.	- 37 -
Abbildung 2-11: Beispiel für die Bestimmung der statischen downhill $\theta_{d,e}$ (links) und statischen uphill $\theta_{u,e}$ Winkel (rechts) in Abhängigkeit der Änderung der Tripelpunktkoordinaten ΔX_{B10} mit der HPDSA auf einer „non-sticking“ Oberfläche (a.) und b.) mono-aminopropylsiloxan (APS) beschichtete Oberfläche) und auf einer „slip-stick“ Oberfläche (c.) und d.) Linienstrukturierte, hydrophob modifizierte Oberfläche).	- 39 -
Abbildung 2-12: Exemplarische Beispiele für das Anfitzen einer Gompertz-Funktion and den Verlauf der gemessenen Kontaktwinkel für a.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer glatten, „nicht-klebenden“ Oberfläche und b.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer Oberfläche mit signifikanten pinning Effekten.	- 41 -
Abbildung 2-13: Berechneter Verlauf der verbleibenden Kontaktwinkel für a.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer „nicht-klebenden“ Oberfläche b.) eine Messung mit gekippter Messanordnung auf einer Oberfläche mit signifikanten pinning-Effekten.	- 42 -
Abbildung 2-14: Beispiele für verschiedene gemittelte Gompertz-Funktionen mit Standardabweichungen für a.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem gealterten Siliziumwafer b.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer c.) Messungen mit gekippter Messanordnung auf einem modifizierten Siliziumwafer mit variierender fest-gasförmig Grenzflächenspannung d.) Messungen mit gekippter Messanordnung mit einer ionischen Flüssigkeit auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer	.
.....	- 43 -
Abbildung 2-15: Darstellung der k-Werte (links) und A-Werte (rechts) von den gemittelten Gompertz-Funktionen gegen die Anzahl an C-Atomen in der Seitenkette anionisch fluorierte ionischer Flüssigkeiten (schwarz, Ref. [110]), kationisch fluorierte ionischer Flüssigkeiten (rot, Ref. [110]) und unfluorierte alkylierter ionischer Flüssigkeiten (blau, Ref. [110]) als Kontaktwinkel Testflüssigkeiten auf einem hydrophob modifizierten Siliziumwafer. Die Anzahl	

an C-Atomen = 0 bezieht sich auf die Kontaktwinkelmessungen mit Wasser als Testflüssigkeit.
..... - 44 -

Abbildung 2-16: Beispiele für das Anfitzen einer Gompertz-Funktion bei horizontaler Messanordnung für a.) den Verlauf des advancing Winkels in Abhängigkeit der Volumenänderung ΔV , b.) den Verlauf des receding Winkels in Abhängigkeit der Volumenänderung ΔV , c.) den Verlauf des advancing Winkels in Abhängigkeit der Messzeit t , d.) den Verlauf des receding Winkels in Abhängigkeit Messzeit t .

..... - 46 -
Abbildung 2-17: Beispielhafte Verläufe der gemittelten Gompertz-Funktionen mit Standardabweichungen für a.) die Fortschreitebewegung auf einem gealterten Siliziumwafer b.) die Rückzugsbewegung auf einem gealterten Siliziumwafer .

..... - 47 -
Abbildung 2-18: Exemplarischer Verlauf der verbleibenden/Residual Kontaktwinkel für die a.) Fortschreitebewegung und b.) Rückzugsbewegung. Spezifische Variationen von der Fit-Funktion können zur Identifikation von lokalen Oberflächeneffekten genutzt werden [111].

..... - 48 -
Abbildung 2-19: Beispiele für die Identifikation von Kontaktwinkelevents ($\equiv$ vertikale Linien) für die Fortschreitebewegung der Tripellinie ($\equiv$ downhill) in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Tripellinie für a.) das Event vor der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien b.) das Event während der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien c.) das Event nach der Beschleunigung/Verlangsamung der Tripellinien d.) das Event konstante Geschwindigkeit.

..... - 51 -
Abbildung 2-20: Veranschaulichung des „slow-moving“ Bereichs für Messungen mit gekippter Messanordnung auf hydrophob modifizierten Siliziumwafer. In jedem Bild ist jeweils der gleiche Pixel rot markiert .

..... - 52 -
Abbildung 2-21: Beispiel für verschiedene Dichteverteilungen mit dem Kippwinkel φ als unabhängigen Parameter und dem Kontaktwinkel $\theta_{a,u}$ als abhängigen Parameter (a. und b.), sowie der Geschwindigkeit der Tripellinie vel als abhängigen Parameter (c. und d.).

..... - 54 -
Abbildung 3-1: Links: Darstellung der zur Herstellung von Siloxan-Beschichtungen verwendeten mit trockenem Stickstoff gefluteten Glove-Box. Rechts: Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Gasphasenabscheidung in einem Exsikkator innerhalb der Glove-Box .

..... - 56 -
Abbildung 3-2: Darstellung der verwendeten OCA 20 Messapparatur (a.) und Darstellung der Messposition (b). Das Standardsystem wurde um eine geschlossene Messzelle (c.) erweitert. d.) temperierbare Probenaufnahme für Siliziumwafer, e.) temperierbare Probenaufnahme für quadratische Proben zur Flüssigkeitsdosierung von unten, f.) temperierbare Probenaufnahme zur Messungen von Folien und Filzen .

..... - 58 -
Abbildung 3-3: Links: Darstellung des verwendeten Rasterkraftmikroskops DimensionTM 3100 zur Charakterisierung der Oberflächentopographie und –rauigkeit. Rechts: Darstellung

<i>des Messkopfes des Rasterkraftmikroskops DimensionTM 3100</i>	.
.....	- 60 -
Abbildung 3-4: Darstellung des spektroskopischen Ellipsometer SE850 zur Bestimmung der Schichtdicke der Siloxanbeschichtungen	.
.....	- 61 -
Abbildung 3-5: Links: Darstellung eines 3-Schichtmodells zur Bestimmung der Schichtdicke des Siliziumdioxids. Rechts: Darstellung eines 4-Schichtmodells zur Bestimmung der Siloxanschichtdicke.	.
.....	- 62 -
Abbildung 4-1: Darstellung eines ionischen Flüssigkeitstropfen auf einer Silizium Oberfläche bei a.) einem Kippwinkel von 0° und b.) einem Kippwinkel von 15°	.
.....	- 72 -
Abbildung 4-2: Darstellung der Aufbringung eines fluorierten ionischen Flüssigkeitstropfens auf eine Silizium Oberfläche [110]	.
.....	- 73 -

B. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Beispiele für verschiedene Zweiphasensysteme mit den zugehörigen Grenzflächen und Grenzflächenspannungen	.
.....	- 10 -
Tabelle 2-2: Zusammenstellung der bekanntesten Modelle für Kontaktwinkel auf realen Oberflächen zur Verbindung der experimentellen Benetzungsdaten mit dem Gleichgewichtskontaktwinkel.	.
.....	- 16 -
Tabelle 2-3: Beispiel für mögliche Steigungen p der Farbwerte bei einem bmp Bild. Die 5-Punkte Regression ist weniger anfällig bezüglich Rauschen (Spalte 11 und 13) aber ist unspezifischer bezüglich der Position (Spalte 3 und 6)	.
.....	- 31 -
Tabelle 2-4: Zusammenstellung der logischen Operationen für die automatische Auslesung spezifischer Kontaktwinkелеvents in Abhängigkeit eines freiwählbaren Grenzwertes lv .	.
.....	- 50 -
Tabelle 2-5: Übersicht der Ergebnisse aus der unabhängigen statistischen Kontaktwinkelanalyse durch unabhängig bestimmten globalen Werte für die entsprechenden Kontaktwinkелеvents [114]	.
.....	- 53 -

C. Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Proceedings

1. M. Schmitt, **F. Heib**; *High-precision drop analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis*, The Journal of Chemical Physics 139, 2013, 134201-1 – 134201-10.
2. M. Schmitt, R. Hempelmann, **F. Heib**; *Experimental investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surfaces Part I: smooth silicon oxide surfaces*, Zeitschrift für physikalische Chemie 228, 2014, 11-25.
3. M. Schmitt, R. Hempelmann, **F. Heib**; *Experimental investigation of dynamic contact angles on horizontal and inclined surfaces Part II: rough homogeneous surfaces*, Zeitschrift für physikalische Chemie 228, 2014, 629-648.
4. M. Schmitt, **F. Heib**; *About the possibility to calibrate optical detectors by solar radiation*, RSC Advances 4, 2014, 17639-17647.
5. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Introduction in the statistical evaluation of dynamic contact angles by using high-precision drop shape analysis*, EURADH 2014, Proceedings.
6. M. Schmitt, R. Hempelmann, K. Groß, **F. Heib**; *Introduction in the high-precision drop shape analysis (HPDSA)*, EURADH 2014, Proceedings.
7. M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Groß, **F. Heib**; *Statistical approach for contact angle determination on inclining surfaces: „Slow-moving“ analyses of non-axisymmetric drops on a flat silanized silicon wafer*, International Journal of Adhesion and Adhesives 55, 2014, 123-131.
8. M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.-M. Munief, K. Groß, J. Grub, **F. Heib**; *Statistical contact angle analyses: slow moving drops on inclining flat mono-aminopropylsiloxane surfaces*, Journal of Adhesion Science and Technology 29, 2015, 1796-1806.
9. M. Schmitt, K. Groß, J. Grub, **F. Heib**; *Detailed statistical contact angle analyses; „Slow moving“ drops on inclining silicon oxide surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science 447, 2015, 229-239.
10. M. Schmitt, J. Grub, **F. Heib**; *Statistical contact angle analyses; „slow moving“ drops on horizontal silicon oxide surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science 447, 2015, 248-253.
11. **F. Heib**, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt; *High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics*, Applied Surface Science 342, 2015, 11-25.

12. M. Wirtz, A. Grüter, **F. Heib**, V. Huch, J. Zapp, D.-P. Hertel, M. Schmitt, G. Jung; *A Two-Color Fluorogenic Carbene-Complex for Tagging Olefins via Metathesis Reaction*, *Methods and Applications in Fluorescence* 3, 2015, 044001.
13. D. Rauber, **F. Heib**, M. Schmitt, R. Hempelmann; *Influence of perfluoroalkyl-chains on the surface properties of 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*, *Journal of Molecular Liquids* 216, 2016, 246-258.
14. **F. Heib**, W.M. Munief, S. Ingebrandt, R. Hempelmann, M. Schmitt; *Influence of the chemical heterogeneity on the dynamics of the contact line during inclining-plate measurements: High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 508, 2016, 274-285.
15. **F. Heib**, M. Schmitt; *Statistical Contact Angle Analyses with the High-Precision Drop Shape Analysis (HPDSA) Approach: Basic Principles and Applications*, *Coatings* 6, 2016, doi:10.3390/coatings6040057.

D. Eingeladene Plenarvorträge auf internationalen wissenschaftlichen Konferenzen

1. M. Schmitt, **F. Heib**; *Fundamentals of reproducible/enhanced contact angle analyses*, 10th Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion 2016, Stevens Institute of Technology Hoboken New Jersey (USA).
2. M. Schmitt, **F. Heib**; *Alternative procedures for contact angle determination and contact angle analyses*, 9th International Conference on Materials Technologies and Modelling 2016, Ariel (Israel).

E. Vorträge auf nationalen und internationalen wissenschaftlichen Konferenzen

1. M. Schmitt, **F. Heib**; *Critical contact angles on vertical and inclined surfaces: An experimental investigation*, 112. Bunsentagung 2013, Karlsruhe (Deutschland).
2. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Monitoring the surface properties of thin coated silicon wafers using statistical HPDSA: Difference between homogeneous defined rough and flat randomly heterogeneous surfaces*, 12th Chemistry Conference for young Scientists 2014, Blankenberge (Belgien).
3. M. Schmitt, K. Groß, **F. Heib**, R. Hempelmann; *High-precision drop shape analysis on inclining flat surfaces: Introduction and comparison of this special method with commercial contact angle analysis*, European adhesion conference (EURADH) 2014, Alicante (Spanien).
4. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Introduction in the statistical evaluation of dynamic contact angles by using high-precision drop shape analysis*, European adhesion conference (EURADH) 2014, Alicante (Spanien).
5. M. Schmitt, K. Groß, R. Hempelmann, **F. Heib**; *High-Precision Drop Shape Analysis: Introduction of this new method in comparison to commercial contact angle analysis on inclined flat surfaces*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).
6. M. Schmitt, **F. Heib**; *Introduction in „slow moving“ analysis of sessile drops*, 4th International Colloids Conference 2014, Madrid (Spanien).
7. W.M. Munief, A. Kasjanow, R. Lilischkis, M. Schmitt, **F. Heib**, S. Ingebrandt; *Wafer-scale preparation of thin graphene oxide (GO) films*, M6 2014, Tokio (Japan).
8. W.M. Munief, A. Kasjanow, R. Lilischkis, M. Schmitt, **F. Heib**, S. Ingebrandt; *Wafer-scale preparation of thin graphene oxide films*, Engineering of Functional Interfaces ENFI 2014, Aachen (Deutschland).

9. W.M. Munief, **F. Heib**, M. Schmitt, S. Ingebrandt; *Synthesis and microstructuring of graphene oxide layers*, Swiss Working Group for Surface and Interface Science SOAG 2015, Fribourg (Schweiz).
10. **F. Heib**, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, J. Grub, K. Groß, M. Schmitt; *High-precision drop shape analysis (HPDSA) on silanized silicon wafers with different surface topographies: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics*, Swiss Working Group for Surface and Interface Science SOAG 2015, Fribourg (Schweiz).
11. M. Schmitt, J. Grub, **F. Heib**; *Detailed statistical contact angle analyses; „slow moving“ on silicon oxide surfaces*, 115. Bunsentagung 2015, Bochum (Deutschland).
12. M. Schmitt, J. Grub, K. Groß, **F. Heib**; *Introduction in the overall, global and individual contact angle analyses*, 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists 2015, Mainz (Deutschland).
13. M. Schmitt, **F. Heib**; *About the evaluation and simulation of solar energy*, 115. Bunsentagung 2016, Rostock (Deutschland).

F. Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

1. M. Schmitt, **F. Heib**; *Determination of retention forces by contact angle measurements on rough solid surfaces using sessile-drop methods*; 112. Bunsentagung „Theory meets Spectroscopy“ 2013, Karlsruhe.
2. **F. Heib**, K. Groß, M. Schmitt; *High-precision drop shape analysis (HPDSA): New approach for contact angle determination*, Doktorandentag der NTF III 2013, Saarbrücken.
3. K. Groß, R. Hempelmann, M. Schmitt, **F. Heib**; *Determination of Retention forces by contact angle measurements on rough solid surfaces using sessile drop methods*, 12th Chemistry Conference for young Scientists 2014, Blankenberge (Belgien).
4. M. Schmitt, K. Groß, **F. Heib**, R. Hempelmann; *Introduction of High-Precision Drop Shape Analysis (HPDSA) and comparison with commercial contact angle analysis*, 12th Chemistry Conference for young Scientists 2014, Blankenberge (Belgien).
5. **F. Heib**, K. Groß, R. Hempelmann, M. Schmitt; *Statistical analysis of dynamic contact angles on thin coated silicon Wafers using High-Precision Drop Shape analysis (HPDSA): New approach for a comparable contact angle determination*, 12th Chemistry Conference for young Scientists 2014, Blankenberge (Belgien).
6. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Experimental investigation of contact angles on vertical and inclined surfaces using sessile drop techniques*; European adhesion conference (EURADH) 2014, Alicante (Spanien).
7. K. Groß, R. Hempelmann, M. Schmitt, **F. Heib**; *Synthesis and characterisation of radiation-curing coatings as materials to study influences on heat transfer and crystallisation fouling*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).
8. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Statistical analysis using High-Precision Drop Shape Analysis (HPDSA) as novel approach for a reliable contact angle determination*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).
9. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Differences between the contact angles on defined rough, homogeneous surfaces and flat, randomly heterogeneous surfaces analysed by statistical HPDSA*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).
10. **F. Heib**, R. Hempelmann, K. Groß, M. Schmitt; *Introduction in the statistical evaluation of dynamic contact angles by using High-Precision Drop Shape Analysis (HPDSA)*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).
11. M. Schmitt, **F. Heib**; *Nanoparticle-based non-fragmenting initiator for photo induced polymerisation*, 113. Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland).

12. M. Schmitt, **F. Heib**, R. Hempelmann, *Photo induced polymerization for printable resins by nanoparticulate initiators*, 4th International Colloids Conference 2014, Madrid (Spanien).
13. M. Schmitt, J. Grub, K. Groß, **F. Heib**, *Statistical contact angle analyses: Overall, global and individual analyses of the contact line dynamics on silicon oxide surfaces*, Swiss Working Group for Surface and Interface Science 2015, Fribourg (Schweiz).
14. **F. Heib**, J. Grub, K. Groß, W. Munief, S. Ingebrandt, R. Hempelmann, M. Schmitt, *Silanized silicon wafers with different surface topographies: effect on contact angles analysed by HPDSA*, 115. Bunsentagung 2015, Bochum (Deutschland).
15. W.-M. Munief, X. Lu, R. Lilischkis, **F. Heib**, M. Schmitt, V. Pachauri, S. Ingebrandt, *Wafer-scale preparation of reduced graphene oxide thin films and structuring for device fabrication*, ICREA Workshop on graphene nanobiosensors 2015, Barcelona (Deutschland).
16. **F. Heib**, R. Hempelmann, J. Grub, K. Groß, W.M. Munief, S. Ingebrandt, M. Schmitt, *Influences of nano-scale surface topographies of silanized silicon wafers on the dynamic wetting behaviour analysed by HPDSA and „slow-moving“ analysis*, 15th Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists 2015, Mainz (Deutschland).
17. **F. Heib**, R. Hempelmann, J. Grub, K. Groß, W.M. Munief, S. Ingebrandt, M. Schmitt, *„Slow-moving“ analyses of dynamic contact angles on silanized silicon wafers with nano-scale surface topographies: Influence of the surface roughness on the contact line dynamics during inclining-plate experiments*, 5th International Colloids Conference 2015, Amsterdam (Niederlande).
18. M. Schmitt, **F. Heib**, *Experimental technique and analysis of the calibration of optical radiometers*, 5th International Colloids Conference 2015, Amsterdam (Niederlande)
19. M. Schmitt, **F. Heib**, *Über die solare Kalibrierung lichtleitergekoppelter Detektoren*, GDCh-Wissenschaftsforum 2015, Dresden (Deutschland).
20. **F. Heib**, M. Schmitt, D. Rauber, R. Hempelmann, *About the applicability of perfluoroalkyl- and 1-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids as possible contact angle test liquids: Synthesis, characterization and wetting behaviour*, 6th International Colloids Conference 2016, Berlin (Deutschland).
21. M. Schmitt, **F. Heib**, *What is the most appropriate to measure contact angles?*, 6th International Colloids Conference 2016, Berlin (Deutschland).

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann, der mir dieses Forschungsthema überlassen hat, für seine Unterstützung und sein stetes Interesse während der gesamten Dauer der Promotion sowie für die Möglichkeit meine Ergebnisse und Forschungsarbeiten auf einer Vielzahl von nationalen und internationalen Konferenzen präsentieren zu können.

Weiterhin gilt mein ganz besonderer Dank Herrn Dr. Michael Schmitt für die außergewöhnliche Unterstützung in jedem Bereich dieser Arbeit, angefangen bei der Diplomarbeit bis über den ganzen Zeitraum der Promotion. Ohne dich wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Zusätzlich möchte ich dir auf privater Ebene für deine Unterstützung ganz herzlich danken. Bleib so wie du bist.

Mein ausgesprochener Dank gilt unseren Kooperationspartnern der Fachhochschule Zweibrücken, namentlich Herr Prof. Sven Ingebrandt, Herr Walid-Madhat Munief und Frau Xiaoling Lu, für die Bereitstellung des Reinraums, die Unterstützung bei der Oberflächenstrukturierung und Herstellung sowie die Unterstützung bei den AFM und spektroskopischen Ellipsometrie Messungen. Weiterhin gilt euch mein Dank für die äußerst produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit, aus der eine Vielzahl von Publikationen und Tagungsbeiträgen entstanden ist.

Bei Herrn Prof. Wulff Possart bedanke ich mich für die Übernahme der wissenschaftlichen Begleitung, sowie für die vielen anregenden fachlichen Diskussionen, die immer wieder zu neuen Ansatzpunkten geführt haben. Weiterhin bedanke ich mich für die hervorragende Einführung in das Themengebiet der Benetzungssphänomene, welche diese Arbeit bereits zu Beginn in die richtigen Bahnen gelenkt hat. Zusätzlich möchte ich mich für die Möglichkeit der Durchführung der IR-Reflexionsmessungen besonders bei Herrn Frank Fug bedanken.

Für die experimentelle Unterstützung bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen beiden Bachelorstudentinnen und anschließenden Hilfwissenschaftlerinnen Frau Katja Groß und Frau Julia Grub für die Durchführung einer Vielzahl von Messungen, die mich sehr entlastet haben.

Der Werkstatt der physikalischen Chemie gilt mein ausgesprochener Dank für die Entwürfe und Anfertigungen einer Vielzahl von Messzellen. Hier sei an erster Stelle der „Leiter der theoretischen Werkstatt“ Rudolf Richter genannt. Für die praktischen Arbeiten gilt mein Dank Herrn Jens Wiegert und Herrn Norbert Ochs.

Herrn Norbert Ochs gilt zusätzlich mein Dank für die Möglichkeit der „körperlichen Ertüchtigung“ durch die Aufnahme in die Fußballtruppe und die damit verbundenen erheiternden Geschehnisse.

Bei Frau Petra Theobald bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Bewältigung der vielen bürokratischen Hürden im Arbeitsalltag und bei der Hilfe bei allen Fragestellungen rund um den Unibetrieb.

Bei Herrn Dan Durneata möchte ich mich für die Unterstützung der Programmierarbeit sowie für die freundschaftliche Atmosphäre während und besonders nach der Arbeit bedanken.

Bei Herrn Daniel Rauber möchte ich mich für die experimentelle Unterstützung bezüglich der Herstellung und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen sowie unserem technischen Personal gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit über die letzten Jahre.

Last but not least möchte ich mich bei meiner Bürokollegin der letzten Jahre und mittlerweile guten Freundin Vinoba Vijayaratham bedanken. Vielen Dank für die angenehme und stressfrei Arbeitsatmosphäre und deine zuvorkommende und nette Art, die für mich einen Ruhepol auch in stressigen Phasen dargestellt hat.

Auf privater Ebene möchte ich mich bei all meinen Freunden/innen für ihr Verständnis und ihre Unterstützung bedanken. Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung auch in schwierigen Zeiten. Ohne euch hätte ich diesen Weg nicht bestreiten können. Vielen Dank für Alles!
