

Methoden der Simulation und Charakterisierung von nanostrukturierten ultrahydrophoben Oberflächen für optische Anwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. (FH) Marcel Flemming,
geboren am 1. April 1977 in Zwickau

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. H. Truckenbrodt, TU Ilmenau
2. Gutachter: Dr. rer. nat. A. Duparré, Fraunhofer IOF Jena
3. Gutachter: Dr. rer. nat. W. Unger, BAM Berlin

Tag der Einreichung: 04.10.2006

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.07.2007

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde für stochastisch raue Oberflächen erstmals ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik und den Benetzungseigenschaften hergestellt. Grundlage bildet die statistische Beschreibung der Oberflächenrauheit mit Hilfe der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD). Aus der PSD wurde ein Benetzungsparameter hergeleitet, der eine empirische Korrelation zu den Benetzungseigenschaften, charakterisiert durch den Kontaktwinkel, aufweist.

Auf Grundlage des Benetzungsparameters erfolgte die Entwicklung einer neuartigen Prozedur zum Design ultrahydrophober optischer Beschichtungen, die gleichzeitig ein applikationsspezifisch niedriges Streulichtniveau aufweisen. Im Designprozess erfolgt dazu eine „virtuelle“ Variation der Schichtrauheit. Durch die Vorhersage und Bewertung der Benetzungs- und Lichtstreuungseigenschaften können geeignete Rauheitsparameter ermittelt werden. Diese dienen bei der technischen Umsetzung als Zielparameter für die systematische Optimierung des Beschichtungsprozesses.

Zur Definition eines hinreichenden Ultrahydrophobie-Kriteriums für den Benetzungsparameter wurde die Rauheitscharakteristik technisch rauer ultrahydrophober Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und LSM untersucht.

Im Designprozess war eine Bewertung der Lichtstreuung hinsichtlich der visuellen ästhetischen Eignung im Architekturglasbereich notwendig. Hierfür wurden über eine Korrelation der visuellen Streulichtbewertung zur quantitativen Streulichtmessgröße TS (totale Streuung) entsprechende Akzeptanzgrenzwerte definiert.

Das Rauheitsdesign wurde für Einzelschichten verschiedener Dicke sowie für ein Anti-reflex-Schichtsystem durchgeführt. Für letzteres konnten Rauheitsdesignvarianten ermittelt werden, die ultrahydrophobe Benetzungseigenschaften mit einem für Architekturglas geeigneten Lichtstreuniveau sowie Farbneutralität verbinden.

Mittels AFM erfolgte eine Analyse der benetzungs- und streulichtrelevanten Rauheitskomponenten von optischen Schichten, die nach den Vorgaben des Rauheitsdesigns hergestellt wurden. Die Benetzungseigenschaften wurden mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen charakterisiert und mit dem Benetzungsparameter korreliert. Eine Al_2O_3 -Schicht wies ultrahydrophobe Eigenschaften sowie Werte der totalen Streuung unterhalb der ermittelten Akzeptanzgrenze auf, in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Designprozesses.

Bei der Charakterisierung von nm-Rauheitskomponenten von optischen Schichten mittels AFM spielt die Geometrie der Messspitze eine entscheidende Rolle. Deren Einfluss auf die ermittelten PSDs wurde mittels eines neuartigen experimentellen Untersuchungsansatzes analysiert.

Abstract

In this thesis, a quantitative relationship between roughness characteristics and wetting properties of randomly rough surfaces was established. Based on roughness characterization by Power Spectral Density function (PSD), a wetting parameter was derived and empirically correlated with the wetting property, which was characterized by the contact angle.

Using the wetting parameter, a novel approach for the design of ultrahydrophobic optical coatings with light scattering below an application-relevant threshold was developed. The thin film roughness is “virtual” varied during the design process. Optimum roughness parameters are acquired by prediction and assessment of wetting properties as well as light scattering. The results are used as a target for the systematic optimization of the coating process.

The roughness of artificial ultrahydrophobic surfaces was analyzed by atomic force microscopy (AFM) and LSM in order to identify values of the wetting parameter which are related to ultrahydrophobicity.

During the design process, the predicted light scattering has to be compared with an application dependent threshold. For architectural glass e.g. an optically esthetic appearance is essential. In order to find the corresponding scatter threshold, experiments linking visual inspection with quantitative total scatter values were carried out.

The roughness design was performed for single layers of different thicknesses and a multi-layer antireflective (AR) coating. In the case of the AR coating, solutions, which combine ultrahydrophobic wetting properties with low light scattering and color neutral transparency, were found.

Optical coatings manufactured according to the design targets were investigated by AFM regarding wetting-relevant and scatter-relevant roughness components. The wetting properties were characterized by dynamic contact angle measurements and correlated with the wetting parameter. An Al_2O_3 single layer exhibited ultrahydrophobic wetting property and total scatter values below the acceptance threshold in good agreement with the predictions of the design process.

The characterization of thin film nanoroughness using AFM is significantly influenced by the geometry of the probe tip. Tip size effects on the PSDs were estimated by a novel experimental approach.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Ultrahydrophobe Oberflächen	4
2.1.1	Benetzungstheoretische Grundlagen	4
2.1.2	Selbstreinigungsmechanismus	12
2.1.3	Biologische Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt	12
2.1.4	Technische Realisierung von optischen Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt	15
2.2	Statistische Beschreibung von Grenz- und Oberflächenrauheiten	17
2.2.1	Einfache Oberflächen	18
2.2.2	Einfachschichten und Schichtsysteme	19
2.2.3	PSD-Modellfunktionen	20
2.3	Lichtstreuung an Oberflächen und optischen Schichten / Schichtsystemen	21
2.3.1	Einfache Oberflächen	22
2.3.2	Einfachschichten und Schichtsysteme	23
3	Simulationsmethoden zur Vorhersage von Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften	25
3.1	Simulationsziel	25
3.2	Modellmäßige Verknüpfung von Benetzungseigenschaften und Oberflächenrauheit	26
3.3	Zusammenhängende Beschreibung von Rauheitscharakteristik, Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften	30
3.4	Definition visuell akzeptabler Streulichtgrenzwerte	34
3.5	Simulationsergebnisse	37
3.5.1	Einfachschichten	37
3.5.2	Mehrschichtsysteme	41
4	Charakterisierungsmethoden	45
4.1	Rauheitsmessmethoden	45
4.1.1	Rasterkraftmikroskopie	46
4.1.1.1	Messprinzip	46
4.1.1.2	Messwertverarbeitung	47
4.1.1.3	Kalibrierung und Charakterisierung des Messgerätes	48
4.1.1.4	Informationsgewinn im Bereich hoher Ortsfrequenzen	53

4.1.2	Konfokale Laserscan-Mikroskopie	68
4.1.3	Kombination von PSDs	69
4.2	Streulichtmessung	75
4.3	Bestimmung von Benetzungseigenschaften	77
4.3.1	Auswertung der Tropfenkontur	77
4.3.2	Dynamische Kontaktwinkelmessung	79
4.3.3	Messung des Abgleit- / Abrollwinkels	82
5	Messergebnisse	84
5.1	Ultrahydrophobe Pflanzenblätter	84
5.2	Technische Oberflächen für optische Anwendungen	88
5.2.1	ZrO ₂ -Einfachschichten	88
5.2.2	Al ₂ O ₃ -Einfachschichten	99
5.3	Technische Oberflächen für nichtoptische Anwendungen	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Literaturverzeichnis	116
	Abkürzungsverzeichnis	126
	Kurzzeichenverzeichnis	127

1 Einleitung

Ultrahydrophobie bezeichnet die Eigenschaft einer Oberfläche, extrem unbenetzbar gegenüber Wasser zu sein. Im Kontakt mit einer ultrahydrophoben Oberfläche formiert sich Wasser zu annähernd sphärischen Tropfen, die schon bei geringster Neigung der Oberfläche abrollen, ohne Flüssigkeitsreste zu hinterlassen. Befinden sich partikelförmige Kontaminationen (Staub, Sporen, Ruß usw.) auf solchen Oberflächen, werden diese von der abrollenden Flüssigkeit aufgenommen und abtransportiert. Dieser Mechanismus wird als Selbstreinigungseffekt bezeichnet.

In der Natur sind zahlreiche Beispiele für ultrahydrophobe Oberflächen anzutreffen. So besitzen viele Pflanzenblätter, darunter als bekanntester Vertreter die Lotuspflanze, diese Eigenschaft und nutzen den Selbstreinigungseffekt, um sich vor kontaminationsbedingten Schädigungen zu schützen. Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften sind jedoch auch für technische Anwendungen von hohem Interesse [1].

Ursache für die Ultrahydrophobizität einer Oberfläche ist ein intrinsisch hydrophober (wasserabweisender) Charakter der Oberflächenatome bzw. -moleküle, welcher mit einer spezifischen Oberflächenrauheit kombiniert ist. Die Tatsache, dass die Oberflächenrauheit eine wichtige Rolle für die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche spielt, ist zwar seit langem bekannt, wurde aber erst durch die Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer Oberflächenanalysen an ultrahydrophoben Pflanzenblättern, vor allem der Lotuspflanze, populär [2]. Diese qualitativen Untersuchungen zeigten, dass die Topografie der Blattoberflächen in der Regel eine Kombination quasi deterministisch angeordneter Zellmembranstrukturen (Ausdehnung im μm -Bereich) mit stochastischen Wachskristallstrukturen (Ausdehnung im sub- μm -Bereich) darstellt, wobei die spezifische Ausprägung der Topografie bei verschiedenen ultrahydrophoben Pflanzenblättern variiert.

Wie anhand der in *Kapitel 2* beschriebenen benetzungstheoretischen Grundlagen dargelegt wird, bedingt die spezifische Oberflächenrauheit eine sehr geringe Kontaktfläche und damit sehr geringe Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Oberfläche. Aus theoretischer Sicht ist bislang nur ansatzweise geklärt, welche quantitativen Kriterien der Oberflächenrauheit für diese hinreichende Bedingung der Ultrahydrophobie erfüllt sein müssen. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen den Rauheits- und Benetzungseigenschaften einer Oberfläche konnte auf analytischem oder numerischen Weg bislang nur für geometrisch einfache Oberflächen (mit z. B. monoharmonischen oder rechteckförmigen Profilen) hergestellt werden [3, 4]. Für die komplexe Topografie realer Oberflächen gelang hingegen bislang keine Formulierung allgemeiner Topografiekriterien.

Dementsprechend erfolgt bei der technischen Realisierung ultrahydrophober Oberflächen oftmals eine Nachahmung der spezifischen, teilweise auf deterministischen Strukturen basierenden Topografie des Lotusblatts [5]. Die Tatsache, dass Ultrahydrophobie prinzipiell

auch auf einer stochastischen Oberflächenrauheit basieren kann, ermöglicht bei der technischen Umsetzung, im Unterschied zu deterministischen Oberflächen, den Einsatz einer wesentlich breiteren Palette an Strukturierungsmöglichkeiten [1]. Aufgrund fehlender Rauheitskriterien zur Vorhersage der Benetzungseigenschaften war bislang jedoch kein gezieltes Design stochastisch rauher ultrahydrophober Oberflächen möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein empirischer Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik einer stochastisch rauhen Oberfläche und deren Benetzungseigenschaften hergestellt werden. Als Grundlage der in *Kapitel 3* beschriebenen Methode dient die statistische Beschreibung der Oberflächenrauheit mit Hilfe der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD).

Ein seit vielen Jahren von verschiedenen Forschungsgruppen verfolgtes Ziel ist die Erzeugung ultrahydrophober Oberflächen für optische Anwendungen. Der Selbstreinigungseffekt ist insbesondere im Architekturglasbereich von großem Interesse. Optische Oberflächen werden üblicherweise mit funktionellen Eigenschaften ausgestattet, indem auf ihnen dünne Schichten (typ. Schichtdicken: $d \lesssim 1 \mu\text{m}$) abgeschieden werden, z. B. mittels physikalischer oder chemischer Dampfphasenabscheidung [6]. Prinzipiell kann die Nanorauheit einer solchen Beschichtung auch zur Erzeugung ultrahydrophober Eigenschaften genutzt werden. Bei der technischen Umsetzung besteht jedoch die Herausforderung, die für die Benetzungseigenschaft essentielle Oberflächenrauheit der Schicht mit der für viele optische Anwendungen bestehenden Forderung nach einem niedrigen Niveau der Lichtstreuung zu vereinbaren. Da Grenzflächenrauheiten Streulichtquellen darstellen, stehen sich hier zwei scheinbar konkurrierende Forderungen gegenüber. Bei der technischen Realisierung wurde aus den genannten Gründen bislang nicht nach Vorgaben eines konkreten Rauheitsdesigns, sondern vielmehr empirisch vorgegangen [7, 8]. Dieser Umstand ist mit Sicherheit eine Ursache dafür, dass die resultierenden Schichten in den meisten Fällen zwar ultrahydrophob und transparent, jedoch für streulicht-sensitive optische Anwendungen ungeeignet sind.

In Hinblick auf eine gezielte technische Realisierung ist eine Prozedur zum Design ultrahydrophober optischer Beschichtungen mit applikationsspezifisch niedrigem Streulicht von hohem produktionstechnischen Interesse. Hierfür soll die PSD sowohl zur Vorhersage der Benetzungseigenschaften, als auch der Lichtstreuung dienen.

Im Verlauf eines solchen Designprozesses ist es notwendig, eine Bewertung der Lichtstreuung hinsichtlich ihrer visuell ästhetischen Akzeptanz bei Architekturglas-Anwendungen vorzunehmen. Für eine solche Bewertung werden definierte Streulichtgrenzwerte benötigt. Bislang wurden jedoch noch keine entsprechenden Grenzwerte für eine Streulichtmessgröße bestimmt, die im Zusammenhang mit der PSD steht. Für eine solche Streulichtmessgröße, die totale Streuung TS , muss entsprechend zunächst eine Korrelation zur visuellen ästhetischen Erscheinung hergestellt werden, um die benötigten Streulichtgrenzwerte bestimmen zu können.

Als prinzipielles Ergebnis des Designprozesses erfolgt die Beschreibung der Grenzflächenrauheiten und optischen Parameter einer Schicht oder eines Schichtsystems als Vorgabe für eine gezielte technische Realisierung. Speziell für ultrahydrophobe Architekturglasbeschichtungen werden am Ende dieses Kapitels konkrete Designergebnisse vorgestellt.

Der im Anschluss an das Design erfolgende Realisierungsprozess erfordert die messtechnische Charakterisierung der Oberflächenrauheitscharakteristik, der Benetzungseigenschaft-

ten sowie der Lichtstreuung. Die hierfür anzuwendenden Charakterisierungsmethoden werden in *Kapitel 4* beschrieben. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für die Kontrolle und gegebenenfalls Anpassung des Realisierungsprozesses entsprechend den Vorgaben des Designs.

Zur Topografievermessung wird die Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie die konfokale Laserscan-Mikroskopie (LSM) eingesetzt. Durch eine Kombination beider Messverfahren kann die PSD einer Oberfläche in einem sechs Größenordnungen umfassenden Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ erfasst werden. Bei der rasterkraftmikroskopischen Charakterisierung von Oberflächenstrukturen mit lateralen Ausdehnungen im nm-Bereich muss jedoch beachtet werden, dass die Messspitzengeometrie, deren Radius ebenfalls im nm-Bereich liegt, die Abbildung der Topografie und folglich den Funktionsverlauf einer PSD signifikant beeinflussen kann. Der topografiespezifische Messspitzeneinfluss wird mit Hilfe eines neuartigen empirischen Untersuchungsansatzes näher analysiert, insbesondere im Hinblick auf die Fragestellung, wie sich die Topografie verfälscht auf die Relation der Rauheitscharakteristika bei einem Vergleich unterschiedlich rauer Oberflächen auswirkt.

In *Kapitel 5* werden für verschiedene stochastisch raue Oberflächen die Ergebnisse der messtechnischen Analyse des Zusammenhangs zwischen Rauheitscharakteristik und Benetzungseigenschaften vorgestellt.

Es erfolgt eine Analyse der Oberflächenrauheit ultrahydrophober Pflanzenblätter hinsichtlich der bislang ungeklärten Fragestellung, welche Rolle die Kombination aus μm - und nm-Rauheitskomponenten für die hervorragenden ultrahydrophoben Eigenschaften dieser Oberflächen spielt.

Weiterhin werden optische Schichten (Sputterschichten), die im Rahmen der Entwicklung einer ultrahydrophoben transparenten Glasbeschichtung für Architekturglas nach Vorgaben des Designprozesses hergestellt wurden, untersucht. Die Analyse des systematischen Zusammenhangs zwischen Rauheits-, Benetzungs- und Lichtstreuereigenschaften dient der Verifizierung der im Designprozess getroffenen Vorhersagen.

An verschiedenen technisch rauen ultrahydrophoben Oberflächen findet eine Untersuchung der Rauheitscharakteristik statt, um ein PSD-basiertes Kriterium für Ultrahydrophobie zu definieren.

2 Grundlagen

2.1 Ultrahydrophobe Oberflächen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen für das Verständnis von Benetzungsvorgängen, insbesondere von ultrahydrophoben Oberflächen dargelegt. Diese finden im weiteren Verlauf Anwendung bei der modellmäßigen Verknüpfung von Benetzungseigenschaften und Oberflächenrauheit (siehe Abschnitt 3.2), sowie bei der experimentellen Bestimmung von Benetzungseigenschaften (siehe Abschnitt 4.3).

2.1.1 Benetzungstheoretische Grundlagen

Die im folgenden betrachteten Benetzungssysteme bestehen prinzipiell aus einer flüssigen Phase in Kontakt mit einer festen Phase, umgeben von einer Gasphase. Die Kontaktflächen von fester oder flüssiger Phase mit der Gasphase werden als Oberflächen bezeichnet, zwischen fester und flüssiger Phase als Grenzfläche. Da auf Phasenteilchen an einer Oberfläche Kohäsionskräfte wirken, besitzen diese eine potentielle Energie E_{Ob} , welche proportional zum Oberflächeninhalt A ist [9]:

$$E_{Ob} = \sigma A. \quad (2.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor σ wird als spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung bezeichnet. Flüssigkeiten, die nicht unter dem Einfluss äußerer Kräfte stehen, bilden stets energetisch bevorzugte Minimaloberflächen aus.

Phasenteilchen an einer Grenzfläche, auf welche neben Kohäsions- auch Adhäsionskräfte wirken, besitzen eine Grenzflächenenergie. Die entsprechende Grenzflächenspannung $\sigma_{fest-fluessig}$ steht mit der spezifischen Oberflächenenergie σ_{fest} der festen Phase und der Oberflächenspannung $\sigma_{fluessig}$ der flüssigen Phase in folgendem Zusammenhang [10]:

$$\sigma_{fest-fluessig} = \sigma_{fest} + \sigma_{fluessig} - E_A. \quad (2.2)$$

E_A ist hierbei die Adhäsionsarbeit, die aufgebracht werden müsste, um die beiden Phasen zu trennen.

Benetzung einer idealen Oberfläche

Die wichtigste Messgröße eines Benetzungssystems ist der *Kontaktwinkel* Θ , der sich an der Dreiphasenkontaktlinie ausbildet und bzgl. des (größten) Querschnitts durch einen

2 Grundlagen

Flüssigkeitstropfen als Winkel zwischen der Tangente an die Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche und der Tangente an die Oberfläche definiert ist (Abb. 2.1).

Für den Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer idealen Oberfläche (keine Oberflächenrauheit, chemisch homogen, gegenüber der Flüssigkeit unlöslich und nicht reaktiv) gilt die Gleichung von Young [11]:

$$\cos \Theta_Y = \frac{\sigma_{fest} - \sigma_{fest-fluessig}}{\sigma_{fluessig}}. \quad (2.3)$$

Der Young-Kontaktwinkel Θ_Y , auch bezeichnet als *intrinsischer Kontaktwinkel*, ist nur von der physiko-chemischen Natur der beteiligten Phasen abhängig. Er ist unabhängig von der Gravitation, welche nur die Form der Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche beeinflusst. Durch ihn wird der Gleichgewichtszustand des Dreiphasensystems bei minimaler freier Enthalpie repräsentiert, bei dem die Summe der Horizontalkomponenten der Grenz- bzw. Oberflächenspannungen zu Null wird.

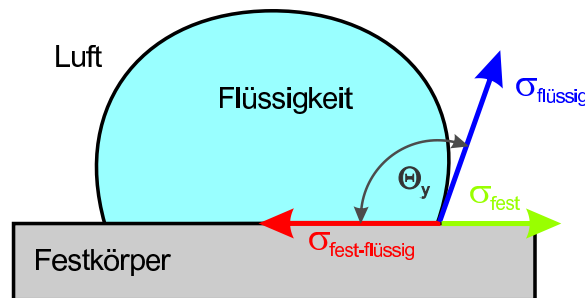


Abbildung 2.1: Benetzung einer idealen Oberfläche.

Bildet sich bei der Benetzung einer glatten (annähernd idealen) Oberfläche mit Wasser ein Kontaktwinkel $\Theta_Y > 90^\circ$ aus, wird diese als intrinsisch hydrophob (wasserabweisend) bezeichnet. In diesem Falle ist die spezifische Oberflächenenergie σ_{fest} geringer als die Grenzflächenspannung $\sigma_{fest-fluessig}$. Der maximale intrinsische Kontaktwinkel, der sich bei Oberflächen mit extrem geringer spezifischer Oberflächenenergie ($6,7 \text{ mJ/m}^2$ für Oberflächen mit hexagonal dichtgepackten CF_3 -Gruppen) ausbilden kann, beträgt $\Theta_Y \approx 120^\circ$ [1, 12]. Bei $\Theta_Y < 90^\circ$ besitzt eine Oberfläche intrinsisch hydrophile (wasseranziehende) Benetzungseigenschaften.

Benetzung realer Oberflächen

Reale Oberflächen besitzen stets eine Oberflächenrauheit, welche das Benetzungsverhalten beeinflusst. Bei den im folgenden betrachteten rauen, chemisch homogenen Oberflächen bilden sich an den lokalen mikroskopischen Neigungen der Topografie entlang der Dreiphasenkontaktlinie lokale mikroskopische Kontaktwinkel Θ_{ac} (Actual Contact Angle) aus. Diese mikroskopischen Kontaktwinkel sind jedoch messtechnisch nicht zugänglich und können in Abhängigkeit der Oberflächenrauheit signifikant vom makroskopisch sichtbaren

2 Grundlagen

Kontaktwinkel Θ_{ap} (Apparent Contact Angle) abweichen, welcher bezüglich der geometrischen Oberfläche gemessen werden kann [13, 14] (Abb. 2.2).

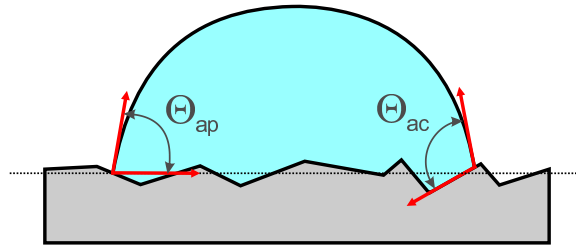


Abbildung 2.2: Benetzung einer rauen Oberfläche.

Im Gegensatz zu einer idealen Oberfläche kann eine reale Oberfläche nicht durch einen einzigen stabilen makroskopischen Kontaktwinkel charakterisiert werden. Vielmehr existiert je nach Rauheitscharakteristik ein unterschiedlich breites Spektrum metastabiler makroskopischer Kontaktwinkel. Diese metastabilen Zustände basieren auf der lokal variierenden Neigung der Topografie und entsprechen multiplen Minima der freien Enthalpie eines Flüssigkeitstropfens [13] (Abb. 2.3).

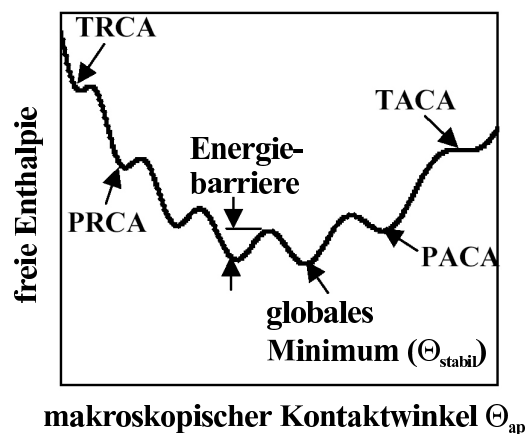


Abbildung 2.3: Schema der freien Enthalpie eines Flüssigkeitstropfens auf einer rauen Oberfläche. Multiple lokale Minima definieren metastabile makroskopische Kontaktwinkel: theoretischer Rückzugswinkel (TRCA), praktisch messbarer Rückzugswinkel (PRCA), theoretischer Fortschreitewinkel (TACA), praktisch messbarer Fortschreitewinkel (PACA) [13].

Die Form eines Tropfens (Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche), welche den makroskopischen Kontaktwinkel Θ_{ap} geometrisch bestimmt, ergibt sich bei einem bestimmten Tropfenvolumen V sowie Radius der Dreiphasenkontaktlinie entsprechend dem Kräftegleichgewicht zwischen Oberflächenspannung $\sigma_{fluessig}$ und Schwerkraft [15]. Eine bestimmte Tropfenform und der zugehörige makroskopische Kontaktwinkel befinden sich aber nur dann in ei-

nem metastabilen Zustand, wenn die Topografie entlang der Dreiphasenkontaktlinie lokale Neigungen aufweist, an denen sich lokale mikroskopische Kontaktwinkel Θ_{ac} ausbilden können, die dem thermodynamisch stabilen Young-Kontaktwinkel Θ_Y (Gleichung 2.3 auf Seite 5) entsprechen [13, 14].

Prinzipiell tendiert ein Benetzungssystem zum globalen Minimum der freien Enthalpie, charakterisiert durch den *stabilsten makroskopischen Kontaktwinkel* Θ_{stabil} , wobei lokale Energiebarrieren überwunden werden müssen. Diese werden mit zunehmender Nähe zum globalen Minimum größer. Der größte metastabile Kontaktwinkel innerhalb des Spektrums ist der sogenannte *Fortschreitewinkel* Θ_A (Advancing Contact Angle - ACA), der kleinste der sogenannte *Rückzugswinkel* Θ_R (Receding Contact Angle - RCA). Der praktisch messbare Fortschreitewinkel (PACA in Abb. 2.3) ist etwas niedriger als der theoretische (TACA), da das System ständig einem Energieeintrag (z. B. durch Vibrationen) ausgesetzt ist, infolge dessen Energiebarrieren überwunden werden. Ebenso ist der messbare Rückzugswinkel (PRCA) etwas niedriger als der theoretische (TRCA) [13].

Die Differenz zwischen Fortschreitewinkel und Rückzugswinkel wird als *Kontaktwinkel-hysteresis* bezeichnet:

$$Hysteresis = \Theta_A - \Theta_R. \quad (2.4)$$

Innerhalb eines Kontaktwinkelspektrums stellen nur Fortschreite- und Rückzugswinkel reproduzierbare Messgrößen dar [10, 13, 16]. Auf die entsprechende Messmethodik wird in Abschnitt 4.3 eingegangen. Der stabilste makroskopische Kontaktwinkel Θ_{stabil} kann anhand von Θ_A und Θ_R nur abgeschätzt werden, wofür in der Literatur folgende alternative Möglichkeiten beschrieben werden [13]:

$$\Theta_{stabil} = \frac{(\Theta_A + \Theta_R)}{2}, \quad (2.5)$$

$$\cos \Theta_{stabil} = \frac{(\cos \Theta_A + \cos \Theta_R)}{2}. \quad (2.6)$$

Diese Abschätzungsmethoden gelten jedoch als nicht hinreichend untersucht und fundiert.

Die nachfolgend erläuterten theoretischen Modelle, welche die Rauheit einer Oberfläche mit ihren Benetzungseigenschaften in Verbindung setzen, beziehen sich auf den stabilsten makroskopischen Kontaktwinkel. In Abhängigkeit der Rauheitscharakteristik einer Oberfläche existieren, wie nachfolgend erläutert, zwei grundsätzlich unterschiedliche Benetzungszustände, die homogene und die heterogene Benetzung.

Homogene Benetzung einer rauen Oberfläche

Homogene Benetzung findet statt, wenn die benetzende Flüssigkeit vollständig in die Vertiefungen der Oberflächenrauheit eindringt. Für den stabilsten makroskopischen Kontaktwinkel Θ_W bei homogener Benetzung einer rauen (chemisch homogenen) Oberfläche wurde von Wenzel folgender Zusammenhang mit dem Young-Kontaktwinkel formuliert [17]:

$$\cos \Theta_W = r \cos \Theta_Y. \quad (2.7)$$

Der Einfluss der Rauheit wird durch den Faktor r beschrieben, definiert als Verhältnis von wahrer zu projizierter Oberfläche (glatte Oberfläche: $r = 1$; raue Oberfläche: $r > 1$). Wie Abb. 2.4 zeigt, bewirkt eine Erhöhung des Rauheitsfaktors bei intrinsisch, d. h. aufgrund ihrer chemischen Natur, hydrophoben Oberflächen ($\Theta_Y > 90^\circ$) eine Verstärkung der entnetzenden Eigenschaften ($\Theta_W > \Theta_Y$). Bei intrinsisch hydrophilen Oberflächen ($\Theta_Y < 90^\circ$) kommt es entsprechend zu einer Verstärkung der Benetzung ($\Theta_W < \Theta_Y$).

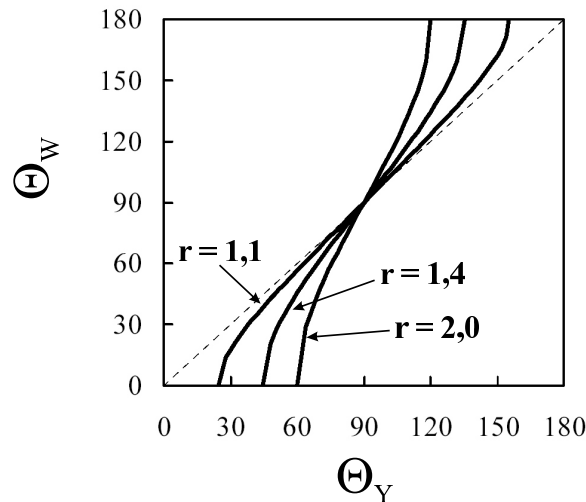


Abbildung 2.4: Homogene Benetzung: stabilster makroskopischer Kontaktwinkel Θ_W als Funktion des Young-Kontaktwinkels Θ_Y und des Rauheitsfaktors r [10].

Zu bemerken ist, dass in der Literatur von experimentellen Befunden berichtet wird, die suggerieren, dass eine intrinsisch hydrophile Oberfläche infolge einer Rauheitserhöhung einen hydrophoben Charakter annimmt [18]. Dieser Widerspruch zu Gleichung 2.7 ist jedoch mit Sicherheit darauf zurückzuführen, dass in solchen Fällen zur Kontaktwinkelmessung die sogenannte statische Messmethode (siehe Abschnitt 4.3) verwendet wurde. Kontaktwinkel, die mit dieser Methode ermittelt werden, sind hinsichtlich ihrer Lage im Kontaktwinkelspektrum jedoch undefiniert und können, trotz Mittelung, signifikant vom stabilsten Kontaktwinkel abweichen.

Heterogene Benetzung einer rauen Oberfläche

Kommt es bei der Benetzung einer Oberfläche zur Bildung von Luftkavitäten in den Vertiefungen der Topografie, spricht man von heterogener Benetzung. In diesem Falle ist die Flüssigkeit aufgrund ihrer Oberflächenspannung und der spezifischen Charakteristik der Oberflächenrauheit nicht in der Lage, die Oberfläche vollständig zu benetzen (Abb. 2.5 auf der nächsten Seite).

Für den stabilsten makroskopischen Kontaktwinkel Θ_{CB} bei heterogener Benetzung einer rauen (chemisch homogenen) Oberfläche formulierten Cassie und Baxter folgenden Zu-

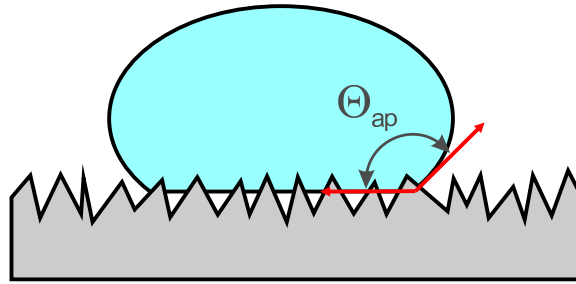


Abbildung 2.5: Heterogene Benetzung einer rauen Oberfläche.

sammenhang mit dem Young-Kontaktwinkel [19]:

$$\cos \Theta_{CB} = f_b r_b \cos \Theta_Y - (1 - f_b), \quad (2.8)$$

mit f_b als Anteil der projizierten benetzten Oberfläche bzgl. der projizierten Gesamtfläche und r_b als Rauheitsfaktor des benetzten Oberflächenanteils. Für sehr kleine benetzte Oberflächenanteile f_b tendiert der stabilste Kontaktwinkel gegen 180° .

Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen 2.7 und 2.8 ist ein Verhältnis zwischen Tropfengröße und lateraler Ausdehnung der Rauheitsstrukturen von mindestens zwei bis drei Größenordnungen [13, 20].

Ultrahydrophobie

Ultrahydrophobe Oberflächen zeichnen sich durch eine extreme Unbenetzbarkeit gegenüber Wasser aus. Ihre wesentliche Eigenschaft ist, dass Wassertropfen bei einer Neigung der Oberfläche um einen sehr kleinen Winkel (typisch $\lesssim 10^\circ$) eine Abrollbewegung ausführen, ohne Flüssigkeitsreste zu hinterlassen. Der kritische minimale Neigungswinkel, bei dem in Abhängigkeit des Tropfenvolumens V eine Abrollbewegung einsetzt, wird als *Abrollwinkel* α bezeichnet.

Das Kriterium des Abrollwinkels steht im Zusammenhang mit der Kontaktwinkelhysterese. Die Linienkraft f_{Linie} , die pro Einheitslänge der Dreiphasenkontaktlinie überschritten werden muss, damit ein Flüssigkeitstropfen seine Haftung zur Oberfläche verliert und eine Abgleit- bzw. Abrollbewegung ausführt, ist wie folgt von der Kontaktwinkelhysterese abhängig [21]:

$$f_{Linie} = \frac{\sigma_{fluessig} (\cos \Theta_R - \cos \Theta_A)}{2}. \quad (2.9)$$

Ein Flüssigkeitstropfen weist beim Einsetzen der Abgleit- bzw. Abrollbewegung an der Front der Dreiphasenkontaktlinie den Fortschreitewinkel Θ_A und an der Rückseite den Rückzugswinkel Θ_R auf.

Eine kleine Hysterese stellt somit ein notwendiges Kriterium für einen kleinen Abrollwinkel dar. Sie ist jedoch kein hinreichendes Kriterium für Ultrahydrophobie, da Flüssigkeitstropfen ebenfalls auf sehr glatten, sogenannten *ultralyophoben* Oberflächen [22] eine

2 Grundlagen

sehr kleine Hysterese aufweisen. Aufgrund der relativ großen Kontaktfläche und damit Adhäsionskraft zwischen Flüssigkeit und glatter Oberfläche, können Tropfen auf solchen Oberflächen jedoch prinzipiell nur eine Abgleit-, keine Abrollbewegung ausführen.

Als hinreichendes Kriterium für einen kleinen Abrollwinkel gilt eine sehr kleine Kontaktfläche und damit Adhäsionskraft zwischen flüssiger und fester Phase, welche einen sehr hohen Kontaktwinkel voraussetzt [23, 24].

Die Bedingung eines sehr hohen Kontaktwinkels bei gleichzeitig kleiner Kontaktwinkelhysterese ist nur bei heterogener Benetzung erfüllt. Dies kann in der Natur anhand zahlreicher Beispiele beobachtet werden und wurde zudem durch Benetzungssimulationen und -experimente belegt. Bei homogener Benetzung hingegen geht ein sehr hoher Kontaktwinkel mit einer relativ großen Kontaktwinkelhysterese einher. Es stellt sich die Frage, welche Rauheitseigenschaften einer Oberfläche entscheidend für das Vorliegen des homogenen oder heterogenen Benetzungsfalls bzw. kennzeichnend für den Übergang zwischen den Benetzungsregimen sind.

Mit Hilfe von Benetzungssimulationen konnte gezeigt werden, dass bei idealisierten, monoharmonischen Oberflächen der Rauheitsfaktor r die entscheidende Rolle spielt [3] (Abb. 2.6). Im Falle eines intrinsischen Kontaktwinkels $\Theta_Y = 120^\circ$ findet auf solchen Oberflächen mit Rauheitsfaktoren $r \lesssim 2$ homogene Benetzung statt.

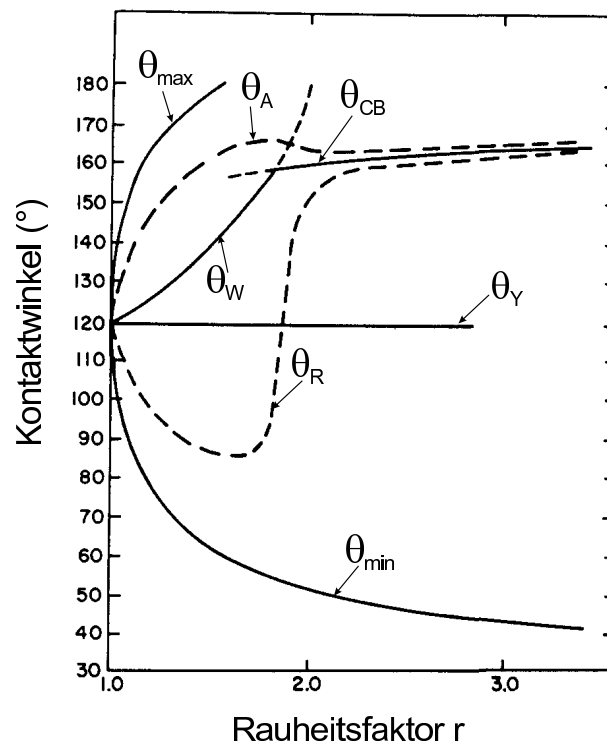


Abbildung 2.6: Simulierter Effekt des Rauheitsfaktors r auf die Benetzung monoharmonischer Oberflächen (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y = 120^\circ$): Stabilster Kontaktwinkel bei homogener Benetzung (Θ_W) und heterogener Benetzung (Θ_{CB}); möglicher Fortschreitewinkel (Θ_A) und Rückzugswinkel (Θ_R); maximal und minimal mögliche Kontaktwinkel (Θ_{max} , Θ_{min}) [3].

2 Grundlagen

Innerhalb dieses Benetzungsregimes nimmt der stabilste Kontaktwinkel Θ_W ebenso wie die Kontaktwinkelhysterese mit steigendem Rauheitsfaktor zu. Obwohl bei sehr kleinen Rauheitsfaktoren ($r \sim 1$) eine geringe Kontaktwinkelhysterese existiert, können Tropfen auf entsprechend glatten Oberflächen jedoch nur eine Abgleit-, keine Abrollbewegung ausführen. Für letzteres erweist sich die Kontaktfläche und damit die Adhäsionskraft bei Kontaktwinkeln nahe dem intrinsischen Kontaktwinkel als zu groß.

Bei Rauheitsfaktoren $r \gtrsim 2$ stellt die heterogene Benetzung den thermodynamisch stabileren Zustand dar. Die Kurve des stabilsten Kontaktwinkels Θ_{CB} weist in diesem Bereich einen sehr geringen Anstieg auf und deutet eine Sättigung bei Werten von $\Theta_{CB} \approx 165^\circ$ an. Beim Übergang von homogener zu heterogener Benetzung kommt es zu einer starken Verringerung der Kontaktwinkelhysterese und damit des Abrollwinkels. Die Hysterese besitzt auf Oberflächen mit einem Rauheitsfaktoren $r \gtrsim 2,3$ einen annähernd konstanten, minimalen Wert. Entsprechend hat eine Zunahme des Rauheitsfaktors in diesem Bereich keine wesentliche Verringerung des Abrollwinkels bzw. der Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase zur Folge.

Bei stochastisch rauen Oberflächen findet mit zunehmender Oberflächenrauheit ebenfalls ein Übergang von homogener zur heterogener Benetzung statt, wie experimentell anhand von Wachsoberflächen demonstriert werden konnte [25]. Abbildung 2.7 zeigt die ermittelten Fortschreite- und Rückzugswinkel in Abhängigkeit einer qualitativ variierenden Oberflächenrauheit.

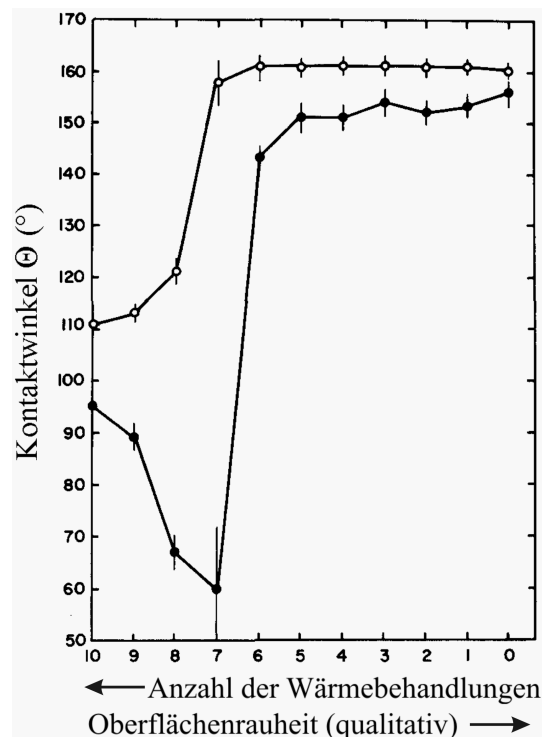


Abbildung 2.7: An stochastisch rauen Wachsoberflächen gemessene Fortschreite- (obere Kurve) und Rückzugswinkel (untere Kurve). Die Variation der Oberflächenrauheit erfolgte ausgehend von einer maximalen Rauheit durch Wärmebehandlung [25].

Die Herstellung einer Korrelation zwischen den Benetzungseigenschaften und einer quantitativen Rauheitskenngröße oder -funktion fand bei diesem Experiment jedoch nicht statt.

In der Literatur erfolgt die Definition einer ultrahydrophoben Oberfläche häufig ausschließlich über einen großen Kontaktwinkel (verschiedene Definitionen: $\Theta_{ap} = [140^\circ; 160^\circ]$) [2, 5, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 8], obwohl dieser, wie erläutert, kein hinreichendes Kriterium darstellt [22, 24]. Meist bleibt auch unklar, auf welchen Winkel im Kontaktwinkelspektrum (Abb. 2.3 auf Seite 6) sich diese Forderung bezieht.

2.1.2 Selbstreinigungsmechanismus

Wenn Wassertropfen auf einer ultrahydrophoben Oberfläche abrollen, sammeln sie partikelförmige Oberflächenkontaminationen (Staub, Sporen, Ruß usw.) auf und transportieren diese von der Oberfläche (Abb. 2.8, rechts). Ursache für diesen Mechanismus ist, dass die Kontaminationspartikel eine größere Kontaktfläche und damit Adhäsion zur Flüssigkeit als zur rauen Oberfläche aufweisen [27]. Die Effizienz des Selbstreinigungseffekts lässt jedoch nach, wenn kleine Tropfen (z. B. Nebel, Tau) eine zu geringe kinetische Energie besitzen, um Kontaminationen abtransportieren zu können. Große Tropfen (z. B. Regen) können hingegen durch elastische Deformation sogar in die Vertiefungen der Topografie vordringen und dort befindliche kleinere Partikel erfassen [2].

Bei nicht-ultrahydrophoben Oberflächen, welche eine vergleichsweise geringe Oberflächenrauheit aufweisen, findet hingegen aufgrund der größeren Kontaktfläche und damit Adhäsionskraft zwischen Flüssigkeit und Oberfläche nur ein Abgleiten, kein Abrollen von Flüssigkeitstropfen statt. Kontaminationspartikel, die aufgrund der größeren Kontaktfläche ebenfalls stärker an die Oberfläche gebunden sind, werden dabei in wesentlich geringerem Umfang abtransportiert. Die abgleitenden Tropfen bewirken in der Regel nur eine Verdrängung und Umlagerung der Kontaminationen [2] (Abb. 2.8, links).

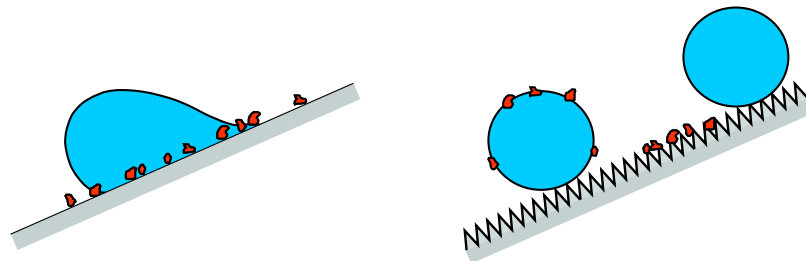


Abbildung 2.8: Abgleiten eines Flüssigkeitstropfen auf einer geneigten glatten Oberfläche (links). Selbstreinigung einer ultrahydrophoben Oberfläche durch abrollende Flüssigkeitstropfen (rechts).

2.1.3 Biologische Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt

Die Natur bietet zahlreiche Beispiele für selbstreinigende, ultrahydrophobe Oberflächen. So findet sich eine Vielzahl von Pflanzenblättern, die diese Eigenschaft aufweisen [27].

2 Grundlagen

Der bekannteste Vertreter ist die Lotuspflanze (*Nelumbo nucifera*), die aufgrund ihrer ausgezeichneten ultrahydrophoben und damit selbstreinigenden Eigenschaften auch als Symbol der Reinheit in Hinduismus und Buddhismus gilt. Auf einem Lotusblatt formiert sich Wasser stets zu Tropfen mit sehr großen Kontaktwinkeln $\Theta_{ap} \approx 160^\circ$ [2] (Abb. 2.9), die schon bei sehr geringen Neigungswinkeln der Oberfläche ($\alpha \lesssim 5^\circ$) rückstandslos abrollen (siehe Abschnitt 5.1).



Abbildung 2.9: Wassertropfen auf dem Blatt einer Lotuspflanze.

Experimentelle Untersuchungen des Selbstreinigungseffekts bei ultrahydrophoben Pflanzenblättern haben gezeigt, dass organische und anorganische Kontaminationen (Staub, Ruß, Pilzsporen, Bakterien, Pollen etc.) jeglicher Größe und chemischer Natur durch Beregnung praktisch vollständig entfernt werden, wodurch sich die Pflanze vor kontaminationsbedingten Schädigungen schützt [2, 26]. Auch in der Tierwelt sind ultrahydrophobe Oberflächen anzutreffen, z. B. bei Insektenflügeln [26].

Dass die Ultrahydrophobizität von Oberflächen ursächlich mit deren Topografie zusammenhängt, ist ebenso wie die zugrundeliegenden theoretischen Grundlagen (siehe Abschnitt 2.1.1) seit langem bekannt. Populär wurde dieser Zusammenhang jedoch durch den Botaniker Prof. W. Barthlott, der die ultrahydrophoben Eigenschaften verschiedener Pflanzenblätter (z. B. Lotuspflanze, Kapuzinerkresse [*Tropaeolum majus*] und Kohlrabi [*Brassica oleracea*]) auf qualitative Weise mit den Ergebnissen rasterelektronenmikroskopischer¹ Oberflächenstrukturanalysen verknüpfte. Dabei zeigte sich, dass verschiedene Pflanzen mit ähnlichen ultrahydrophoben Eigenschaften sehr unterschiedlich ausgeprägte Topografien aufweisen können [2, 26, 27, 28]. Dies bestätigen auch eigene REM-Untersuchungen an den Blattoberflächen von Lotuspflanze und Kohlrabi (Abb. 2.10 und 2.11 auf der nächsten Seite).

¹REM

2 Grundlagen

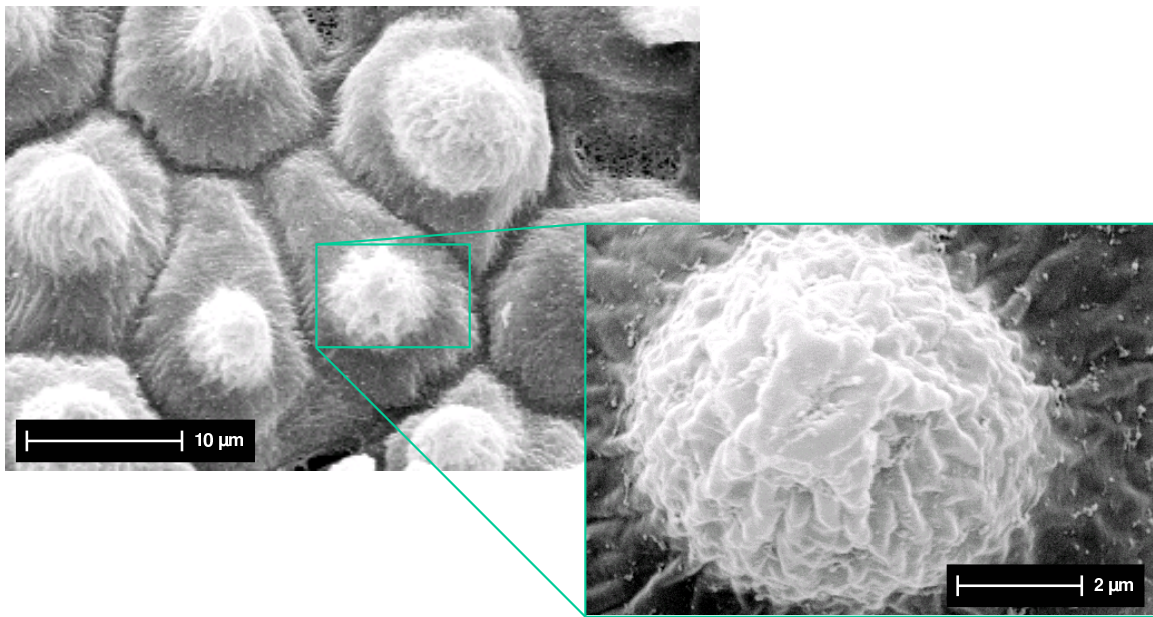


Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur eines Lotusblatts.

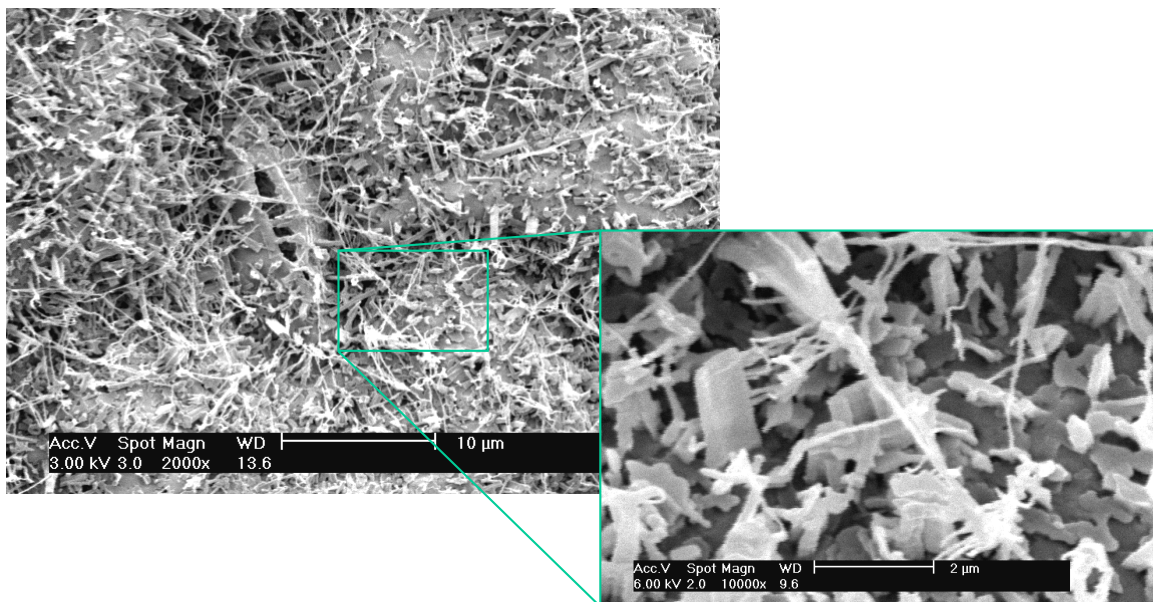


Abbildung 2.11: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur eines Kohlrabi-Blatts.

In der Literatur wird phänomenologisch festgestellt, dass die meisten ultrahydrophoben Pflanzenblätter eine Topografie besitzen, die eine Kombination aus einer quasi regulär strukturierten extrazellulären Membran (Strukturgrößen im μm -Bereich) und stochastischen Wachskristallstrukturen (intrinsisch hydrophob; Strukturgrößen im sub- μm -Bereich) darstellt [2, 26, 27, 28]. Es wird dabei häufig der Eindruck vermittelt, dass diese Kombination unterschiedlich dimensionierter Strukturelemente essentiell für den ultrahydrophoben Effekt ist. Durch eigene quantitative Untersuchungen an Pflanzenblättern konnte jedoch Gegenteiliges festgestellt werden (siehe Abschnitt 5.1). Es zeigte sich, dass der essentielle Beitrag durch die stochastischen sub- μm -Wachskristallstrukturen erzeugt wird, nicht durch die Zellmembranstrukturierung. Es sind also nicht zwingend ausgeprägte μm -Strukturelemente notwendig, wie oftmals fälschlich aus der Topografie des Lotusblatts abgeleitet wird. In qualitativer Weise wird dieser Befund unter anderem durch die Topografie des Kohlrabiblatts bestätigt, welche eine nur schwach ausgebildete Zellmembranstruktur aufweist, dafür aber ausgeprägte stochastische Wachskristallstrukturen.

Diese Untersuchungsergebnisse stehen im Kontrast zu einer gänzlichen Vernachlässigung der sub- μm -Strukturen bei einem Patent von Barthlott [32]. Dieses bezieht sich auf die Übertragung des Vorbildes Natur auf technische ultrahydrophobe Oberflächen, welche die Markenbezeichnung Lotus-Effekt® tragen. Es schreibt die technische Umsetzung in Form von μm -Strukturen (Höhe: [5 μm ; 100 μm]; Abstand: [5 μm ; 200 μm]) vor. Bei einem weiteren Patent von Barthlott, welches sich ebenfalls auf Verfahren zur Herstellung ultrahydrophober Oberflächen bezieht, wird diese Einschränkung teilweise wieder aufgehoben, indem Oberflächenstrukturen mit einem lateralen Abstand im Bereich [0, 1 μm ; 200 μm] und Höhe im Bereich [0, 1 μm ; 100 μm] beschrieben werden [33]. Durch diese Formulierung wird jedoch wiederum die Vorstellung einer notwendigen Kombination von μm - und sub- μm -Strukturen vermittelt.

2.1.4 Technische Realisierung von optischen Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über den in der Literatur dokumentierten Stand der technischen Realisierung selbstreinigender, optisch funktioneller Oberflächen.

Die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Tatsache, dass Ultrahydrophobie auf einer geeigneten stochastischen Oberflächenrauheit basieren kann, ermöglicht bei der technischen Umsetzung den Einsatz einer wesentlich breiteren Palette an Strukturierungsmöglichkeiten, als dies für reguläre Strukturen der Fall wäre [1].

Soll eine ultrahydrophobe Oberfläche gleichzeitig eine optische Funktionalität aufweisen, besteht das generelle Problem, dass die für die Benetzungseigenschaften essentielle Oberflächenrauheit als Streulichtquelle wirkt (siehe Abschnitt 2.3). Da bei den meisten optischen Oberflächen neben der Transparenz auch ein geringes Niveau der Lichtstreuung funktionsbestimmend ist, gilt es somit zwei prinzipiell konkurrierende Eigenschaften zu verbinden. Leider wird die Lichtstreuung als eigentlich kritische Eigenschaft solcher Oberflächen in der Literatur aber meist nicht explizit erwähnt oder gar quantifiziert.

Die patentierten Lotus-Effect®-Oberflächen, die auf der Nachahmung der μm - und sub- μm -Oberflächenstrukturen ultrahydrophober Pflanzenblätter basieren, sind in der Regel

2 Grundlagen

nur für nichtoptische Anwendungen, z. B. Fassadenfarben (Lotusan® der Firma Sto) oder Dachziegel (Erlus-Lotus®), geeignet. Die Lotus-Effect®-Gläser der Firma Ferro [5] sind trotz ihrer Transparenz infolge der relativ starken Lichtstreuung an den μm -Oberflächenstrukturen, deren vertikale Ausdehnung groß gegenüber den Wellenlängen des sichtbaren Lichts ist, für die meisten optischen Anwendungen ungeeignet und kommen derzeit nur bei Mautbrücken-Sensoren zum Einsatz.

Verschiedene Quellen berichten über raue Böhmit-Schichten (AlOOH), die auf Glassubstraten abgeschieden wurden und hohe Kontaktwinkel ($\Theta_{ap} \gtrsim 150^\circ$) sowie sehr geringe Abrollwinkel ($\alpha \approx 1^\circ$) aufweisen [7, 12, 31, 34, 35]. Für den Transmissionsgrad T werden Werte $> 90\%$ angegeben. Aufgrund ihrer Porosität weisen diese Schichten jedoch nur eine relativ geringe mechanische Haltbarkeit und schwache Adhäsion zum Substrat auf [8]. Oberflächen mit hohen Kontaktwinkeln ($\Theta_{ap} \approx 155^\circ$) bei einem Transmissionsgrad von $T \approx 92\%$ konnten auch infolge einer Glassubstrataufrauung mittels Plasmaätzen hergestellt werden [36]. Mit Hilfe von Sol-Gel-Schichten (SiO_2 -Nanopartikel; Durchmesser $\approx 100\text{nm}$) wurden ebenfalls transparente Oberflächen ($T > 90\%$) mit Kontaktwinkeln bis $\Theta_{ap} \approx 150^\circ$ erzeugt [8]. Bei sämtlichen Oberflächen erfolgte die intrinsische Hydrophobisierung der rauen Strukturen durch das Aufbringen einer (molekular) dünnen Schicht einer hydrophoben chemischen Verbindung (i. d. R. Fluoralkylsilane mit intrinsischem Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx [105^\circ; 115^\circ]$). Demgegenüber konnten transparente Sol-Gel-Schichten aus methyl-modifizierten SiO_2 -Nanopartikeln hergestellt werden, die ohne eine zusätzliche hydrophobisierende Beschichtung Kontaktwinkel bis $\Theta_{ap} \approx 165^\circ$ aufwiesen [29].

Obwohl in allen Arbeiten gleichermaßen behauptet wird, dass aufgrund der geringen Ausdehnung der Rauheitsstrukturen keine nennenswerte Lichtstreuung auftritt, wird dies weder durch Messwerte noch durch theoretische Modellierung anhand der Rauheiten belegt. Die angegebenen Rauheitswerte bzw. die aus Topografiedarstellungen erkennbaren Struktur- ausdehnungen weisen jedoch in den meisten Fällen darauf hin, dass die mit den genannten nasschemischen Methoden hergestellten ultrahydrophoben transparenten Oberflächen aufgrund zu hoher Lichtstreuung für entsprechend sensible optische Anwendungen nicht geeignet sind. Das ist auch der wahrscheinlichste Grund dafür, dass diese Schichten z. Z. noch nicht in optischen Applikationen kommerziell zur Anwendung kommen.

Ein weiteres, bislang nicht zufriedenstellend gelöstes Problem in Hinblick auf den Einsatz entsprechender Oberflächen im Außenbereich ist die Degradation der intrinsischen Hydrophobizität (i. d. R. der Fluoralkylsilanschicht) unter UV-Bestrahlung. Ultrahydrophobe Pflanzen lösen dieses Probleme durch den kontinuierlichen Metabolismus ihrer Wachsoberfläche.

Bei der Modifizierung der Benetzungseigenschaften von optischen Oberflächen für streulichtensible Anwendungen wird das Problem der Streulichtentstehung üblicherweise umgangen, indem eine intrinsische Hydrophobisierung der Oberfläche (i. d. R. Fluoralkylsilan-Beschichtung) erfolgt, ohne eine benetzungsrelevante Oberflächenstruktur bzw. -rauheit zu erzeugen. Solche Oberflächen sind zwar naturgemäß streulichtarm, verfügen aber bei Kontaktwinkeln von max. $\Theta_{ap} \approx 115^\circ$ nur über hydrophobe, keine ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften. Da bei entsprechenden Kontaktwinkeln die Fest-Flüssig-Kontaktfläche und folglich die Adhäsion der Flüssigkeit im Vergleich zu ultrahydrophoben Oberflächen relativ groß ist, kommt es zu keinem Abrollen der Tropfen und dem damit verbundenen

Selbstreinigungseffekt. Die hydrophoben Oberflächen können somit nicht (wie oftmals fälschlich werbewirksam behauptet) als „selbstreinigend“ bezeichnet werden. Zutreffender ist das Attribut „leicht reinigbar“ oder „easy clean“, da im Vergleich zur unmodifizierten (in der Regel intrinsisch hydrophilen [$\Theta_Y < 90^\circ$]) Glasoberfläche die Adhäsion von Wassertropfen verringert ist, wodurch sich der aktive Aufwand bei der Reinigung reduziert. Ein entsprechendes kommerzielles Produkt ist z. B. die Brillenglasveredelung Crizal® ALIZÉ™ der Firma Essilor.

Ein alternativer Selbstreinigungsmechanismus basiert auf der extremen Benetzbarkeit von Oberflächen, der Ultrahydrophilie [37, 38]. Wasser bildet im Kontakt mit einer ultrahydrophilen Oberfläche einen kontinuierlichen Film, der Kontaktwinkel ist quasi Null. Bei Neigung der Oberfläche bewirkt das Abgleiten des Flüssigkeitsfilms einen Abtransport von Kontaminationsmaterial. Zur Erzeugung ultrahydrophiler Oberflächen werden üblicherweise photokatalytische TiO₂-Schichten eingesetzt, die unter UV-Bestrahlung intrinsisch ultrahydrophile Benetzungseigenschaften zeigen [39, 40]. Die photokatalytische Eigenschaft bewirkt zudem eine Zersetzung kleinerer bzw. das Lösen größerer organischer Verschmutzungen durch Oxidation. Für optische Anwendungen besteht im Vergleich zur Ultrahydrophobie der Vorteil, dass keine Oberflächenstrukturierung bzw. -rauheit benötigt wird, die u. U. störendes Streulicht generiert. Eine geringe Oberflächenrauheit ist prinzipiell sogar vorteilhaft für das Abgleitverhalten des Flüssigkeitsfilms. Beispiel für eine kommerzielle Anwendung ist das Architekturglas Activ™ der Firma Pilkington. Ultrahydrophile Selbstreinigung besitzt jedoch im Vergleich zur ultrahydrophoben wesentliche Nachteile:

- Kontaminationspartikel sind auf ultrahydrophilen Oberflächen stärker adhäsiv gebunden, da diese im Vergleich zu ultrahydrophoben Oberflächen eine geringe Oberflächenrauheit besitzen, wodurch sich eine größere Kontaktfläche ausbildet.
- Um den Abtransport von Kontaminationsmaterial zu gewährleisten, darf der Flüssigkeitsfilm nicht zu langsam abfließen. Bei geringer Neigung der Oberfläche findet folglich ein entsprechend schlechter Materialabtransport statt.
- Es fließt nicht die gesamte Flüssigkeit von der Oberfläche ab, es verbleibt stets ein (molekular) dünner Restfilm.

Die genannten Nachteile führen dazu, dass entsprechende Oberflächen im Einsatz Schwächen bei der Selbstreinigungswirkung zeigen, d. h. auf eine aktive Reinigung nicht vollständig verzichtet werden kann [41].

2.2 Statistische Beschreibung von Grenz- und Oberflächenrauheiten

Dieser Abschnitt behandelt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zur statistischen Beschreibung von Grenz- und Oberflächenrauheiten. Diese bilden die Basis für die Korrelation der Rauheitscharakteristik stochastisch rauher Oberflächen zu den Benetzungseigenschaften (siehe Abschnitt 3.2) und zur Lichtstreuung (siehe Abschnitt 2.3).

2.2.1 Einfache Oberflächen

Das zweidimensionale Höhenprofil $z(x, y)$ einer Oberfläche lässt sich durch eine Vielzahl statistischer Parameter und Funktionen beschreiben. Die für diese Arbeit relevanten sind nachfolgend dargestellt und beziehen sich im wesentlichen auf die Darstellung in [42]. Für eine sinnvolle statistische Beschreibung sollten die analysierten Rauheitsstrukturen hinsichtlich ihrer lateralen Ausdehnung klein gegenüber dem betrachteten Ausschnitt der Oberfläche sein. In dieser Arbeit werden ausschließlich quadratische Oberflächenabschnitte der Kantenlänge L verwendet.

Um an verschiedenen Positionen einer Oberfläche bzw. an verschiedenen Oberflächen lokal gewonnene Topografiemessdaten statistisch vergleichen zu können, müssen zunächst die jeweils mittleren Profilhöhen \bar{z} ermittelt

$$\bar{z} = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L z(x, y) dx dy \quad (2.10)$$

und anschließend von den Höhenwerten abgezogen werden, damit der Mittelwert jedes analysierten Profils zu Null wird. Ein einfacher Rauheitsparameter, der ausschließlich zur statistischen Charakterisierung der Rauheit in Richtung der Oberflächennormale dient, ist die rms-Rauheit σ_{rms} , die als Standardabweichung der Höhenwerte berechnet wird:

$$\sigma_{rms}^2 = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L (z(x, y) - \bar{z})^2 dx dy. \quad (2.11)$$

Eine weiterreichende statistische Beschreibung der Topografie, die auch die laterale Verteilung von Rauheitskomponenten einbezieht, liefert die zweidimensionale Leistungsspektraldichtefunktion (Power Spectral Density - PSD) [42, 43, 44, 45]. Sie wird als Funktion der Ortsfrequenzen f_x, f_y über das Quadrat der Fourier-Transformation der Höhenwerte berechnet:

$$PSD(f_x, f_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \left| \int_0^L \int_0^L z(x, y) e^{-i2\pi(f_x x + f_y y)} dx dy \right|^2. \quad (2.12)$$

Die PSD besitzt die Dimension Länge zur 4. Potenz. Da in dieser Arbeit nur Oberflächen mit einer isotropen, d. h. richtungsunabhängigen Rauheitscharakteristik betrachtet werden, ist eine Transformation der PSD in Polarkoordinaten mit anschließender Mittelung über den Polarwinkel sinnvoll. Die resultierende zweidimensionale isotrope PSD (nachfolgend in dieser Arbeit als PSD bezeichnet), als Funktion des Betrages der Ortsfrequenz f , beinhaltet allerdings keine Informationen mehr über eine mögliche Anisotropie der Rauheitscharakteristik:

$$PSD(f) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} PSD(f, \varphi) d\varphi. \quad (2.13)$$

Dass die PSD den relativen Anteil einer Rauheitskomponente der Ortsfrequenz f an der gesamten Oberflächenrauheit angibt, wird deutlich anhand der Integration der PSD über alle Ortsfrequenzen, welche die rms-Rauheit σ_{rms} liefert:

$$\sigma_{rms}^2 = 2\pi \int_0^{\infty} PSD(f) f df. \quad (2.14)$$

Experimentell kann eine PSD nur innerhalb eines Ortsfrequenzbandes $f = [f_{min}; f_{max}]$ ermittelt werden, da jede Topografiemessmethode einer Bandbreitenbegrenzung unterliegt. Der rms-Rauheitswert, der durch Integration über diesen Ortsfrequenzbereich berechnet wird, kann nur dann korrekt bewertet werden, wenn die Angabe des zugrundeliegenden Ortsfrequenzbandes erfolgt. Ein Vergleich von Rauheitswerten setzt voraus, dass sich diese auf dasselbe Ortsfrequenzband beziehen.

2.2.2 Einfachschichten und Schichtsysteme

Ein optisches Schichtsystem, bestehend aus N Einzelschichten mit $N + 1$ Grenzflächen, ist schematisch in Abb. 2.12 dargestellt.

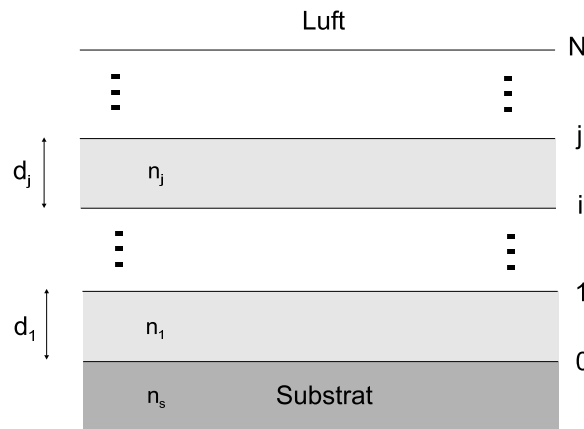


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines optischen Schichtsystems (nach [46]).

Die Indizes i und j ($i, j = [0; N]$) bezeichnen zwei beliebige Grenzflächen. Die Charakterisierung der Grenzflächenrauheit des Systems erfolgt mit Hilfe der Rauheitsspektren $PSD_{ii}(f)$ der einzelnen Grenzflächen sowie der Kreuzkorrelationsspektren $PSD_{ij}(f)$ ($i \neq j$), welche die Korrelation, d. h. den statistischen Zusammenhang zwischen den Höhenprofilen von jeweils zwei Grenzflächen beschreiben.

Zwei Grenzflächen sind unkorreliert ($PSD_{ij}(f) = 0$), wenn ihre Höhenprofile völlig unabhängig voneinander sind. In realen Schichtsystemen ist dies i. d. R. jedoch nicht der Fall. Hier kommt es bei der Abscheidung einer Einzelschicht zur Generierung eines Höhenprofils $z_i(x, y)$, welches das Profil $z_{i-1}(x, y)$ der darunterliegenden ($i - 1$)ten Grenzfläche reproduziert und eine unkorrelierte Eigenrauheitskomponente $\xi_i(x, y)$ hinzufügt [47]:

$$z_i(x, y) = z_{i-1}(x, y) + \xi_i(x, y). \quad (2.15)$$

Infolge der Profilreproduzierung besitzen beide Grenzflächen einen korrelierten Rauheitsanteil. Das entsprechende Kreuzkorrelationsspektrum $PSD_{ij}(f)$ entspricht dem Rauheits-

spektrum derjenigen Grenzfläche, welche im Schichtsystem dem Substrat am nächsten liegt, in der Form:

$$PSD_{ij}(f) = PSD_{kk}(f), \quad (2.16)$$

mit dem Index $k = \min(i, j)$.

2.2.3 PSD-Modellfunktionen

Die Rauheitscharakteristik von optischen Substraten, Einfachschichten und Schichtsystemen kann in guter Näherung durch PSD-Modellfunktionen beschrieben werden [42, 48]. Diese Modellfunktionen bilden die Basis der durchgeführten Simulationen zum Design ultrahydrophober optischer Oberflächen (siehe Kapitel 3).

Für Oberflächen, welche durch charakteristische Rauheitsstrukturen einer bestimmten mittleren Breite dominiert werden (z. B. bei Einfachschichten und Schichtsystemen), kann die Beschreibung des Rauheitsspektrums mit Hilfe des sogenannten *ABC-Modells* erfolgen:

$$PSD_{ABC}(f) = \frac{A^*}{\left(1 + (Bf)^2\right)^{\frac{(C+1)}{2}}}. \quad (2.17)$$

Aus den Parametern des ABC-Modells lässt sich als vertikale Rauheitskenngröße die rms-Rauheit berechnen:

$$\sigma_{rms}^2 = \frac{2\pi A^*}{B^2(C-1)}. \quad (2.18)$$

Als laterale Rauheitskenngröße kann die Korrelationslänge τ , die mit der mittleren Breite der Rauheitsstrukturen in Zusammenhang steht, ermittelt werden:

$$\tau^2 = \frac{(C-1)^2 B^2}{2\pi^2 C}. \quad (2.19)$$

Weist eine Topografie keine Rauheitsstrukturen mit einer charakteristischen lateralen Ausdehnung auf (z. B. bei polierten Glassubstraten), kann häufig in guter Näherung das sogenannte *fraktale PSD-Modell* zur Beschreibung der Rauheitscharakteristik verwendet werden:

$$PSD_{fraktal}(f) = \frac{K}{f^n}. \quad (2.20)$$

Fraktale Spektren mit einem Parameter $n < 2$ sind dadurch gekennzeichnet, dass die rms-Rauheit, die über die Integration einer bestimmten (logarithmischen) Bandbreite ermittelt wird, größer wird, wenn das Frequenzband zu hohen Frequenzen hin verschoben wird. Dies bedeutet, dass Strukturen geringerer lateraler Ausdehnung einen stärkeren Beitrag zur Oberflächenrauheit liefern als Strukturen größerer lateraler Ausdehnung. Umgekehrt tragen bei einem Parameter $n > 2$ größere Strukturen stärker zur Rauheit bei.

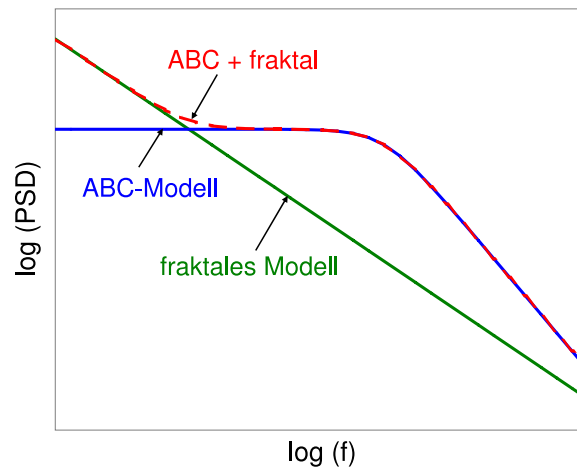


Abbildung 2.13: Prinzipieller Verlauf von PSD-Modellfunktionen (ABC-Modell, fraktales Modell).

Der prinzipielle Verlauf der PSD-Modellfunktionen ist in Abb. 2.13 dargestellt.

Um die Rauheitscharakteristik einer Einzelschicht oder eines Schichtsystems auf einem Glassubstrat mit Hilfe von PSD-Modellfunktionen zu beschreiben, müssen in der Regel zwei Komponenten kombiniert werden [48, 49]:

1. das fraktale Modell zur Beschreibung der Substratrauheit,
2. das ABC-Modell zur Beschreibung des Eigenrauheitsbeitrags der Einzelschicht bzw. des Schichtsystems.

Die Rauheitscharakteristik der Probenoberfläche kann als additive Überlagerung dieser Rauheitskomponenten angesehen werden (Abb. 2.13, gestrichelte Kurve), wenn durch die Einzelschicht bzw. das Schichtsystem das Rauheitsprofil des darunterliegenden Substrates reproduziert und eine Eigenrauheitskomponente hinzugefügt wird (siehe Abschnitt 2.2.2):

$$PSD_{\text{Beschichtung}}(f) = PSD_{\text{fraktal}}(f, K, n) + PSD_{\text{ABC}}(f, A^*, B, C). \quad (2.21)$$

2.3 Lichtstreuung an Oberflächen und optischen Schichten / Schichtsystemen

Dieser Abschnitt beschreibt den Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik von Oberflächen- bzw. Grenzflächen und der Lichtstreuung sowie die relevanten Streulichtmessgrößen. Die Lichtstreuung ist von Bedeutung für die optische Applikation ultrahydrophober Oberflächen (siehe Kapitel 3, Abschnitt 5.2).

2.3.1 Einfache Oberflächen

Im folgenden wird ausschließlich Streulicht betrachtet, welches von der in Abschnitt 2.2 beschriebenen statistischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauheit erzeugt wird. Lichtstreuung, deren Quelle im Materialvolumen von Substrat und / oder Einzelschicht bzw. Schichtsystem sowie in singulären Defekten liegt, wird nicht betrachtet.

Ein theoretisches Modell, das einen Zusammenhang zwischen Lichtstreuung und der mittels PSD beschreibbaren stochastischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenrauheit herstellt, ist die vektorielle Streutheorie [42, 44, 46, 50, 51]. Sie liefert als Störungstheorie erster Ordnung die Streulichtverteilung einer Streuquelle in Form des winkelaufgelösten Streulichts *ARS* (Angle Resolved Scattering):

$$ARS(\Theta_S, \Phi_S) = \frac{dP_S}{P_0 d\Omega_S}, \quad (2.22)$$

welches die Streuung der differentiellen Lichtleistung dP_S in das Raumwinkelement $d\Omega_S$ in die Richtung (Θ_S, Φ_S) bezüglich der einfallenden Lichtleistung P_0 beschreibt. Θ_S und Φ_S sind Polar- und Azimutalwinkel der Streurichtung (Abb. 2.14).

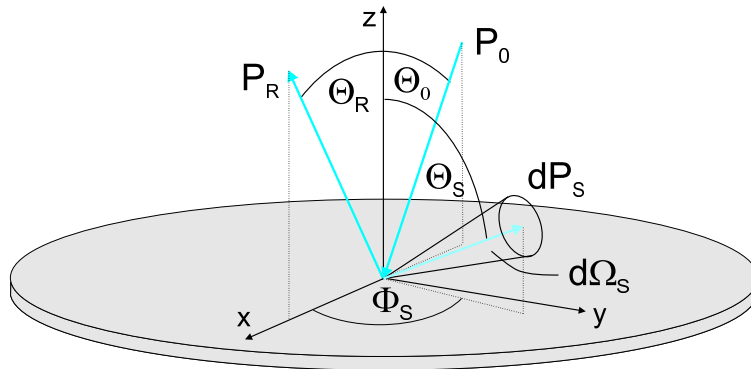


Abbildung 2.14: Geometrie der Lichtstreuung in Reflexionsrichtung.

Die Vektorstreutheorie berücksichtigt die Polarisationsseigenschaften von eingestrahlt und gestreutem Licht der Wellenlänge λ und ist gültig unter der Voraussetzung:

$$\sigma_{rms} \ll \lambda. \quad (2.23)$$

Bei den ausschließlich betrachteten isotrop rauen Oberflächen sowie für Lichteinstrahlung senkrecht zur Probenoberfläche hängt die winkelaufgelöste Streuverteilung mit der PSD wie folgt zusammen:

$$ARS(\Theta_S) = Q \cdot PSD(f). \quad (2.24)$$

Der optische Faktor Q ins abhängig vom Brechungsindex sowie den Bedingungen der Einstrahlung und Beobachtung [44, 52]. Die zugrundeliegende Gittergleichung besagt, dass

2 Grundlagen

bei senkrechter Beleuchtung mit Licht der Wellenlänge λ eine sinusförmige Rauheitskomponente der Ortsfrequenz f Streuung in Richtung des folgenden Polarwinkels verursacht:

$$|\sin \Theta_S| = \lambda f. \quad (2.25)$$

Die totale Streuung TS ist als die gesamte in einen Halbraum (entweder in Reflexions- oder in Transmissionsrichtung) gestreute Lichtleistung P_S , bezogen auf die einfallende Lichtleistung P_0 , definiert. Sie wird für isotrop raue Oberflächen über die Integration des winkelaufgelösten Streulichts wie folgt berechnet:

$$TS = \frac{P_S}{P_0} = 2\pi \int_0^{\pi/2} ARS(\Theta_S) \sin \Theta_S d\Theta_S. \quad (2.26)$$

Die verwendete TS -Messanordnung (siehe Abschnitt 4.2) erfasst nicht den gesamten Halbraum, sondern einen Polarwinkelbereich $\Theta_S = [2^\circ; 85^\circ]$. Damit ergibt sich der für die Streulichtentstehung relevante Ortsfrequenzbereich der Oberflächenrauheit laut Gleichung 2.25 zu $f = [(\sin 2^\circ/\lambda); (1/\lambda)]$. Für die Lichtstreuung bei der Laserwellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ beträgt der entsprechende Ortsfrequenzbereich $f = [0,066 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$.

2.3.2 Einfachschichten und Schichtsysteme

Trifft Lichtstrahlung auf die verschiedenen Grenzflächen einer optischen Einfachschicht bzw. eines Schichtsystems, kommt es zur Streulichtentstehung an jeder einzelnen Grenzfläche [46]. Das Gesamtstreulicht ergibt sich jedoch nicht als einfache Summe der jeweiligen Streulichtintensitäten. Vielmehr kommt es aufgrund von Kreuzkorrelationen zwischen den einzelnen Grenzflächenrauheiten (siehe Abschnitt 2.2.2) zur Streulichtinterferenz. Nach der vektoriellen Streutheorie in [53] gilt für die winkelaufgelöste Streuung eines Schichtsystems mit N Einzelschichten:

$$ARS(\Theta_S) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N Q_i Q_j^* PSD_{ij}(f). \quad (2.27)$$

Der optische Faktor Q_i der i -ten Grenzfläche und der konjugiert komplexe Faktor Q_j^* der j -ten Grenzfläche beschreiben die optisch relevanten Eigenschaften des idealen Schichtsystems (Brechungsindizes, Schichtdicken) sowie die Bedingungen der Einstrahlung und Beobachtung (in Reflexions- oder Transmissionsrichtung). Die Transmission des einfallenden und des gestreuten Lichtes durch das Schichtsystem wird analog zu den üblichen Verfahren der Interferenzschichtoptik behandelt. Mehrfachstreuung, d. h. die nochmalige Streuung von Streulicht an einer Grenzfläche wird aufgrund der vernachlässigbaren Intensität nicht betrachtet.

Die in Gleichung 2.27 enthaltenen additiv überlagerten Streulichtintensitäten der einzelnen Grenzflächen (Rauheitsspektren $PSD_{ii}(f)$) lassen sich von den auf Streulichtinterferenz kreuzkorrelierter Grenzflächenrauheiten (Kreuzkorrelationsspektren $PSD_{ij}(f)$; siehe Abschnitt 2.2.2) beruhenden Anteilen wie folgt trennen [54]:

2 Grundlagen

$$ARS(\Theta_S) = \sum_{i=0}^N |Q_i|^2 PSD_{ii}(f) + \sum_{i=0}^N \sum_{j=0; j \neq i}^N Q_i Q_j^* PSD_{ij}(f). \quad (2.28)$$

Der erste Term repräsentiert den Anteil der summierten Grenzflächen-Streuintensitäten am Gesamtstreulicht, der zweite Term den Interferenzanteil.

3 Simulationsmethoden zur Vorhersage von Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften

3.1 Simulationsziel

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Design ultrahydrophober Oberflächen, die speziell für optische Anwendungen geeignet sind. Die vorgestellte Methode ist prinzipiell für optische Komponenten unterschiedlichster Funktion anwendbar, die Randbedingungen hängen jedoch vom spezifischen Anwendungsfall ab.

Die Untersuchung dieser Randbedingungen sowie konkrete Designentwürfe werden nachfolgend für die Applikation als selbstreinigendes Architekturglas durchgeführt. Ultrahydrophobes Architekturglas soll zum einen die gewünschten Benetzungseigenschaften aufweisen, zum anderen eine definierte optische Funktion. Zu dieser zählt eine farbneutrale spektrale Reflexion und Transmission sowie eine Lichtstreuung unterhalb eines definierten Grenzwertes, die zu keiner Störung des visuell ästhetischen Gesamteindrucks führt.

Die für die Ultrahydrophobie essentielle Oberflächenstruktur bzw. -rauheit kann entweder direkt über eine Strukturierung der Glasoberfläche (z. B. mittels Plasmaätzen [36]) realisiert werden, oder, wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, über die stochastische Nanorauheit einer optischen Beschichtung (Einfachsicht oder Schichtsystem) [55, 56, 57, 58, 59]. Die letztere Möglichkeit wird als potentiell geeigneter betrachtet, da Beschichtungsverfahren (z. B. Magnetron-Sputtern), wie schon länger bekannt ist, vielfältige Möglichkeiten zur Variation der Oberflächenrauheit bieten [6, 60, 61, 62, 63].

Für stochastisch raue Oberflächen ist bislang keine Formulierung aus der Literatur bekannt, die beschreibt, welche Kriterien der Rauheitscharakteristik erfüllen sein müssen, damit sich die gewünschten ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften einstellen. Ein neuartiger Ansatz zur Formulierung dieses Kriteriums wird in Abschnitt 3.2 vorgestellt.

Wie in Abschnitt 2.1.1 angedeutet, stellt die Ultrahydrophobie Anforderungen an die Rauheitscharakteristik, die prinzipiell im Widerspruch zur Forderung nach einem möglichst niedrigen Streulichtniveau sind. Oberflächenrauheit, die einerseits essentiell für eine geringe Benetzung ist, stellt andererseits eine Streulichtquelle dar. Die Herausforderung besteht deshalb in der gezielten Realisierung einer Rauheitscharakteristik, die beide Kriterien erfüllt. Eine gezielte Realisierung wird jedoch erst durch den Designprozess ermöglicht, welcher die entsprechende Lösungsmenge aus einer Vielzahl unterschiedlicher Schichtrauheitscharakteristika (Strukturparameter) extrahiert. Dies geschieht unter Einbeziehung der für die optische Funktion der Schicht bzw. des Schichtsystems relevanten Parameter

(Schichtdicken, Brechungsindizes). Basierend auf den Ergebnissen des Designs anschließend geeignete technologische Prozesse und Prozessparameter zur Realisierung der Strukturparameter ausgewählt und optimiert werden.

Abbildung 3.1 skizziert die angestrebte Prozesskette, von der Vorhersage optimaler Strukturparameter durch den Designprozess hin zu deren Realisierung in einem geeigneten technologischen Prozess. Der Herstellungsprozess durchläuft eine iterative Anpassungsphase mit dem Ziel, die realisierten Strukturparameter an das durch den Designprozess vorgegebene Optimum anzunähern.

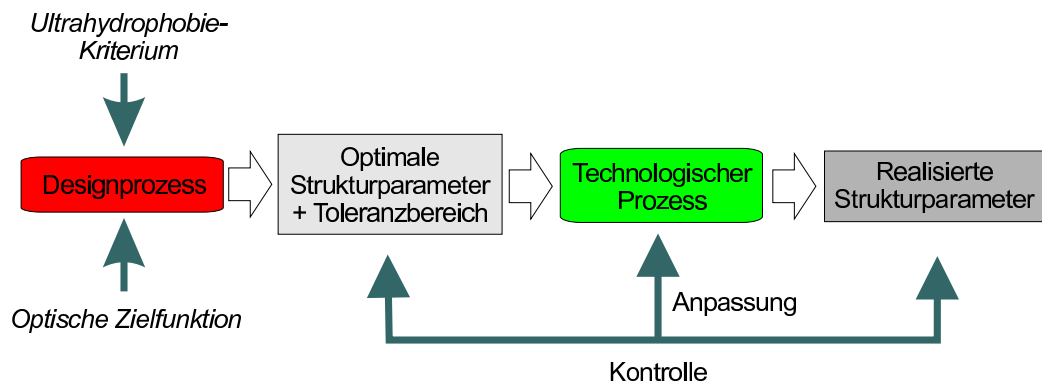


Abbildung 3.1: Prozesskette zur Realisierung ultrahydrophober Oberflächen für optische Anwendungen.

3.2 Modellmäßige Verknüpfung von Benetzungseigenschaften und Oberflächenrauheit

Für den funktionellen Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik einer stochastisch rauen Oberfläche und deren Benetzungseigenschaften ist von entscheidender Bedeutung, welcher Benetzungsfall (homogen oder heterogen) vorliegt.

Im Falle der homogenen Benetzung kann bei Kenntnis des Rauheitsfaktors r einer Oberfläche der stabilste Kontaktwinkel theoretisch mit Hilfe des von Wenzel formulierten Zusammenhangs (Gleichung 2.7 auf Seite 8) berechnet werden. Prinzipiell erfordert die Bestimmung des Rauheitsfaktors die Erfassung sämtlicher für die Benetzung relevanten Rauheitsstrukturen. Experimentell stellt dies bei realen Oberflächen jedoch ein Problem dar, da sich deren Spektrum der lateralen Strukturausdehnung meist über mehrere Größenordnungen, vom nm- bis sub-mm-Bereich, erstreckt. Aufgrund der allgemeinen Bandbreitenbegrenzung von Topografiemessverfahren (siehe Abschnitte 2.2.1 und 4.1) können diese unterschiedlich dimensionierten Rauheitsstrukturen jedoch nicht wie erforderlich innerhalb eines Messfeldes gemeinsam analysiert werden. Infolge dessen ist eine exakte Bestimmung des Rauheitsfaktors bei realen Oberflächen nicht möglich.

Bei heterogener Benetzung stellt die Herstellung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Oberflächenrauheit und Benetzungseigenschaften ein bislang nur schwer lösbares

Problem dar. Die einfache Anwendung des von Cassie und Baxter formulierten Zusammenhangs (Gleichung 2.8 auf Seite 9) scheitert bei realen Oberflächen an der Bestimmung der Parameter f_b und r_b , sowohl theoretisch als auch experimentell. Eine analytische, thermodynamische Lösung des heterogenen Benetzungsproblems gelang bislang nur für einfache, deterministische Oberflächenstrukturen [3, 4, 20, 23] (Abb. 2.6 auf Seite 10). Für komplexere modellierte Oberflächen ist eine Lösung z. T. noch unter erheblichem numerischen Aufwand möglich [20]. Reale Oberflächen mit einer stochastischen Rauheitscharakteristik entziehen sich aufgrund der Komplexität ihrer Topografie beim derzeitigen Stand der Technik jedoch gänzlich einer numerischen Betrachtung.

Im folgenden wird eine neuartige empirische Methode vorgestellt, deren Ziel die Verknüpfung von Rauheits- und Benetzungseigenschaften für reale Oberflächen mit stochastisch isotroper Rauheitscharakteristik ist [55, 56]. Grundlage ist die von Johnson und Dettre für monoharmonische Oberflächen analytisch nachgewiesene Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften vom Rauheitsfaktor r [3] (Abb. 2.6 auf Seite 10). Die Überlegung, den Rauheitsfaktor auch für stochastisch raue Oberflächen als Korrelationsgröße zu den Benetzungseigenschaften (sowohl im homogenen als auch im heterogenen Benetzungsfall) zu verwenden, scheitert an der oben genannten eingeschränkten experimentellen Zugänglichkeit. Zur Lösung dieses Problems wird deshalb die Tatsache herangezogen, dass sich eine stochastische Rauheitsstruktur stets als Überlagerung eines Spektrums sinusförmiger Oberflächenwellen darstellen und mittels PSD charakterisieren lässt. Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, auf Basis der PSD eine empirische Korrelationsgröße zu den Benetzungseigenschaften abzuleiten.

Mit Hilfe der zweidimensionalen isotropen PSD erfolgt die statistische Beschreibung der Rauheitscharakteristik einer stochastisch rauen Oberfläche über einen ausgedehnten Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ (Ortswellenlängenbereich $\lambda_s = [1 \text{ nm}; 1 \text{ mm}]$). Die Breite des zu analysierenden Ortsfrequenzbereichs wurde so gewählt, dass möglichst alle Rauheitskomponenten erfasst werden, die das Benetzungsverhalten eines Flüssigkeitstropfens (typischer Durchmesser: mehrere Millimeter) beeinflussen können. Die messtechnische Erfassung erfolgt durch eine Kombination verschiedener Topografie-Messverfahren (siehe Abschnitt 4.1).

Bei der Ableitung eines Benetzungsparameters anhand der PSD wurde ausgenutzt, dass die Benetzung von monoharmonischen Oberflächen nicht nur mit dem Rauheitsfaktor r korreliert, sondern auch mit dem ebenfalls dimensionslosen Parameter β , der als Verhältnis von Amplitude A_s zu Ortswellenlänge λ_s definiert wird:

$$\beta = \frac{A_s}{\lambda_s}. \quad (3.1)$$

Die Berechnung des Parameters β soll für das gesamte in einer PSD enthaltene Spektrum an Frequenzkomponenten durchgeführt werden. Hierfür wird die entsprechende PSD zunächst durch inkrementelle Integration über schmale Frequenzintervalle $[f_{min}; f_{max}]$ in ein Amplitudenspektrum transformiert:

$$A_s(f) = 2\sqrt{\pi \int_{f_{min}}^{f_{max}} PSD(f') f' df'}, \quad (3.2)$$

mit den Intervallgrenzen:

$$f_{min} = \frac{f}{\sqrt{F}}, \quad (3.3)$$

$$f_{max} = f \cdot \sqrt{F}. \quad (3.4)$$

Der Wert der mittleren Rauheitsamplitude $A_s(f)$ innerhalb eines Frequenzbandes ist bei stochastischen Oberflächenrauheiten prinzipiell von der Integrationsbandbreite abhängig, welche mit Hilfe des Parameters F definiert ist. Für die angestrebte vergleichende Auswertung von Rauheitsspektren ist der Absolutwert von $A_s(f)$ jedoch nicht entscheidend, lediglich die Konstanz des Parameters F ist erforderlich. Als Kompromiss zwischen Frequenzauflösung und Funktionsglättung wurde ein Wert $F = 1,5$ gewählt. Die entsprechende Integrationsbandbreite beträgt etwa ein Fünftel einer Dekade auf einer logarithmischen Ortsfrequenzskala.

Aus dem Amplitudenspektrum wird anschließend ein $\beta(f)$ -Spektrum berechnet:

$$\beta(f) = \frac{A_s(f)}{\lambda_s} = A_s(f) \cdot f. \quad (3.5)$$

Da die Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens monoharmonischer Oberflächen vom Rauheitsfaktor r eine Skaleninvarianz birgt, wurde postuliert, dass alle Rauheitskomponenten einer stochastischen Oberfläche unabhängig von ihrer Dimension (Skala) in Superposition das Benetzungsverhalten beeinflussen. Bedingung ist, dass die Ausdehnung der Rauheitsstrukturen klein gegenüber der Dimension des Tropfens ist. Um diese Superposition durch einen einzelnen Rauheitsparameter auszudrücken, erfolgt die Integration eines $\beta(f)$ -Spektrums auf einer logarithmischen Frequenzskala:

$$I(\beta) = \int_{\log(f \cdot \mu\text{m})=-3}^{\log(f \cdot \mu\text{m})=3} \beta(f) \, d(\log[f \cdot \mu\text{m}]). \quad (3.6)$$

Eine Integration auf einer linearen Skala würde dem Prinzip der Skaleninvarianz gegenüberstehen und zu einer Überbewertung hochfrequenter Rauheitskomponenten führen.

Da die zugrundeliegende PSD keine Informationen über die Phasenlage der Frequenzkomponenten enthält, impliziert dieses Modell die Annahme der Unabhängigkeit der Benetzungseigenschaften von der spezifischen Geometrie der Oberfläche. Dies bedeutet in der Konsequenz, dass zwei Oberflächen mit derselben PSD, jedoch mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächengeometrien (Variation der Phasenlage), die gleichen Benetzungseigenschaften aufweisen. Gestützt wird diese These durch die Tatsache, dass die Natur eine Vielfalt unterschiedlichster Oberflächenstrukturen zur Erzeugung quasi ähnlicher ultrahydrophober Benetzungseigenschaften einsetzt (siehe Abschnitt 2.1.3).

Für die Herstellung einer ersten empirischen Korrelation zwischen dem Parameter $I(\beta)$ und den Benetzungseigenschaften wurden aus einem Probenfundus eine Serie von 19 Proben ausgewählt, deren stochastisch rauen Oberflächen hinsichtlich ihrer Rauheitscharakteristika ein breites Spektrum abdecken. Es wurde vermutet, dass die unterschiedlichen Rauheitscharakteristika der Proben in Kombination mit einer intrinsischen Hydrophobisierung der

Oberflächen zu einem ebenfalls breiten Spektrum der Benetzungseigenschaften führt. Bei der Probenauswahl wurden insbesondere solche Oberflächen einbezogen, deren Rauheitscharakteristika aussichtsreich erschienen, ultrahydrophobe Eigenschaften auszubilden. Die Probenserie umfasste folgende Probengruppen:

- poliertes Quarzglas,
- geläpptes Quarzglas,
- LaF_3 / MgF_2 -Schichtsysteme,
- Al_2O_3 -Einfachschichten,
- anodisch oxidiertes Aluminium,
- in Säure geätztes, anodisch oxidiertes Aluminium.

Um den Einfluss der Topografie auf die Benetzungseigenschaften isoliert untersuchen zu können, wurden alle Proben mit derselben intrinsischen Benetzungseigenschaft ausgestattet. Dies wurde erzielt, indem alle Proben mit einer dünnen Goldschicht sowie einer Monolage der hydrophoben Verbindung n-Decanthiol (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx 110^\circ$) überzogen wurden.

Zur Rauheitsanalyse im Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ wurden folgende Topografie-Messverfahren eingesetzt:

- Rasterkraftmikroskopie (AFM; siehe Abschnitt 4.1.1) in den Messfeldgrößen: $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$;
- Weißlichtinterferometrie (WLI) [64, 65, 66, 67] in den Messfeldgrößen: $140 \times 140 \mu\text{m}^2$, $280 \times 280 \mu\text{m}^2$ und $1,12 \times 1,12 \text{mm}^2$.

Für jede Probe wurden die aus den Topografiedaten der einzelnen Messfeldgrößen gewonnenen Einzel-PSDs zu einer sogenannten *Master-PSD* zusammengefügt (siehe Abschnitt 4.1.3) und der Wert des Benetzungsparameters $I(\beta)$ ermittelt. Dabei zeigte sich, dass der mittels WLI erfasste Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}]$ keine signifikanten $I(\beta)$ -Beiträge liefert, d. h. die langwelligen Rauheitskomponenten (Ortswellenlängenbereich $\lambda_s = [10 \mu\text{m}; 1 \text{mm}]$) hinsichtlich der Benetzungseigenschaften quasi keine Rolle spielen.

Die Kontaktwinkelmessung (Wasser; Tropfenvolumen $V = 10 \mu\text{l}$) wurde mittels statischer Methode (siehe Abschnitt 4.3) durchgeführt¹. Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite zeigt die Korrelation des Benetzungsparameters $I(\beta)$ zu den statischen Kontaktwinkeln Θ_{statisch} (Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen).

Die Messpunkteschar weist einen mit zunehmenden $I(\beta)$ -Wert ansteigenden Trend des Kontaktwinkels auf. Die Abweichungen einzelner Messpunkte von einem streng monotonen Verlauf können wahrscheinlich auf die systematische Unsicherheit bei der Bestimmung

¹Statische Kontaktwinkelmessungen wurden durchgeführt von Bayer AG, Leverkusen.

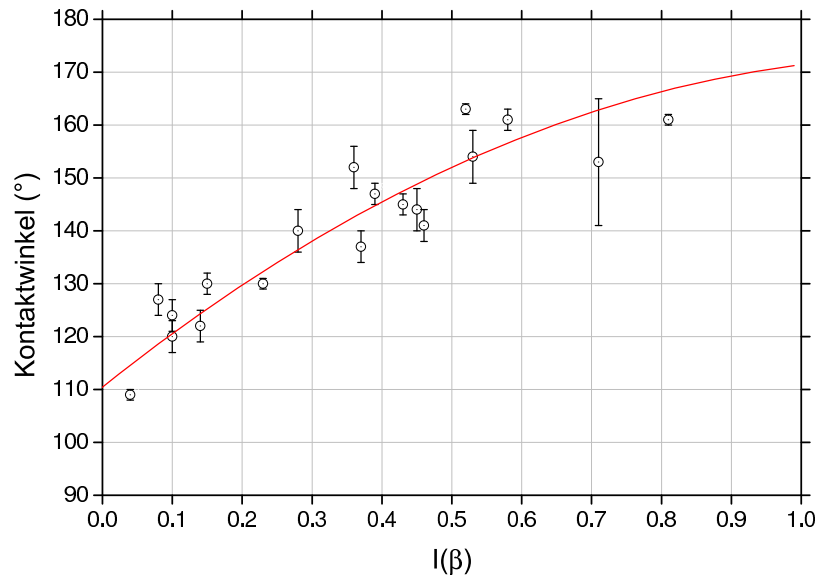


Abbildung 3.2: Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen dem statischen Kontaktwinkel $\Theta_{statisch}$ (gegenüber Wasser) und dem Benetzungsparameter $I(\beta)$. Die Proben besitzen unterschiedliche Rauheitscharakteristika, jedoch identische intrinsische Benetzungseigenschaften (intrinsische Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx 110^\circ$).

eines definierten Kontaktwinkels mittels der verwendeten statischen Kontaktwinkelmessmethode zurückgeführt werden. Auf diese Methode musste behelfsweise zurückgegriffen werden, da zum Zeitpunkt dieser Untersuchung noch keine dynamischen Kontaktwinkelmessmethoden zur Verfügung standen, welche zur reproduzierbaren Messung definierter Kontaktwinkel prinzipiell geeigneter sind (siehe Abschnitte 2.1.1 und 4.3). Der gefundene Zusammenhang verdeutlicht dennoch das Potenzial des Parameters $I(\beta)$ zur Vorhersage der Benetzungseigenschaften stochastisch rauher Oberflächen anhand ihres Rauheitsspektrums. In Kapitel 5 erfolgt eine weiterführende Analyse der Korrelation unter Einsatz dynamischer Kontaktwinkelmessmethoden.

3.3 Zusammenhängende Beschreibung von Rauheitscharakteristik, Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften

Mit Hilfe der empirisch gefundenen Korrelation zwischen dem statischen Kontaktwinkel und dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ konnte im Rahmen dieser Arbeit belegt werden, dass die Rauheitscharakteristik einer stochastisch rauhen Oberfläche über die PSD-Funktion mit den Benetzungseigenschaften verknüpft werden kann. Des Weiteren gelingt mittels vektorieller Streutheorie (siehe Abschnitt 2.3) die Verknüpfung der Lichtstreuung an optischen Schichten bzw. Schichtsystemen mit den PSDs der enthaltenen Grenzflächen.

Auf Basis dieser Voraussetzungen konnte erstmals eine vereinheitlichte Prozedur zum Design einer Oberfläche mit ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften und optischer Qualität entwickelt werden [56, 57, 58, 59]. Die Designprozedur wurde nicht nur für einzelne Grenzflächen konzipiert, mit ihr kann auch eine „virtuelle“ Beschichtung (Einzelschichten und Schichtsysteme) von Oberflächen durchgeführt werden. Als Ergebnis liefert der Designprozess anwendungsspezifische Parameter der Oberflächen- bzw. Grenzflächenstruktur für die technische Umsetzung.

Das Grundprinzip des Designprozesses besteht darin, über eine Variation von PSD-Modellfunktionen (siehe Abschnitt 2.2.3) die Rauheitscharakteristik der im System enthaltenen Grenzflächen virtuell so zu manipulieren, dass:

1. eine zur Erzeugung ultrahydrophober Benetzungseigenschaften hinreichende Oberflächenrauheit resultiert,
2. die benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten im Ortsfrequenzspektrum so verteilt sind, dass die Lichtstreuung unterhalb eines anwendungsspezifischen Grenzwertes (Definition für Architekturglas erfolgt in Abschnitt 3.4) bleibt.

Prinzipiell verlangt die Lösung dieses Problems, dass die benetzungsrelevante Oberflächenrauheit durch Rauheitskomponenten erzeugt wird, deren Ortsfrequenzen oberhalb des streulichtrelevanten Ortsfrequenzbandes ($f > 1,9 \mu\text{m}^{-1}$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) liegen.

Als Grundlage der „virtuellen“ Beschichtung wird in den Designprozess eine Vielfalt potentiell geeigneter Schichtrauheitscharakteristika einbezogen und bewertet, welche das Resultat verschiedener Depositionstechniken und -parameter (z. B. Magnetron-Sputtern bei Variation des Sputtergasdrucks, der Sputterleistung oder der Beschichtungsdauer [6]) bei Verwendung unterschiedlicher Schichtmaterialien sein können. Die Erzeugung dieser Vielfalt erfolgt durch die Generierung und Variation von Modell-PSDs des ABC-Typs innerhalb eines definierten Parameterfeldes. Wie sich eine Variation der Modellparameter prinzipiell auf den Funktionsverlauf auswirkt, ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

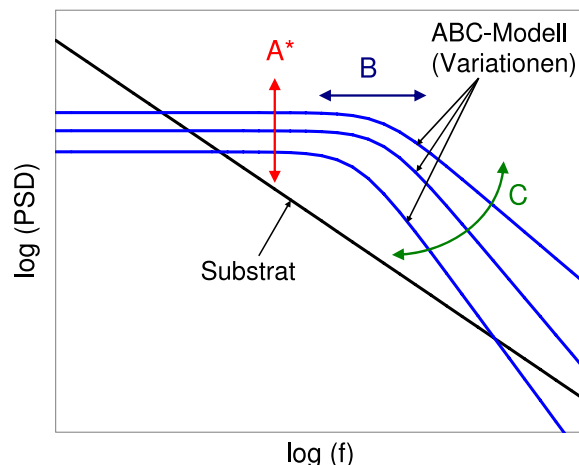


Abbildung 3.3: Prinzipieller Verlauf von ABC-Modell-PSDs bei Variation der Modellparameter; fraktales Modell zur Beschreibung der Substratrauheit.

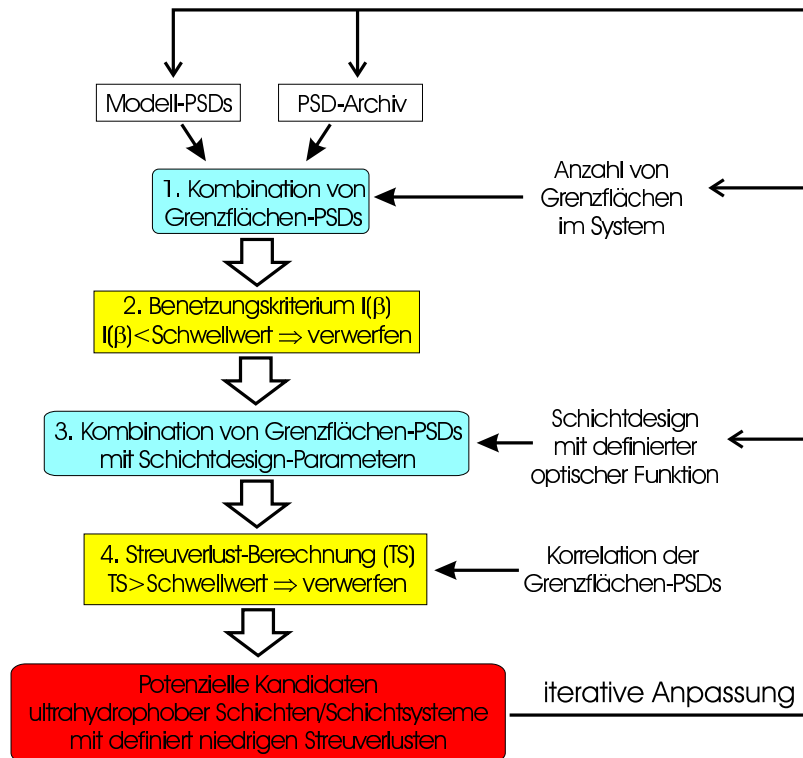


Abbildung 3.4: Simulationsprozedur zur „virtuellen“ Beschichtung (Einzelschichten und Schichtsysteme) von Oberflächen.

Die Variation des Parameters A^* führt zu einer Verschiebung der PSD-Kurve in Richtung der PSD-Werteachse, die Variation des Parameters B zu einer entsprechenden Verschiebung in Richtung der Ortsfrequenzachse. Der Parameter C bestimmt den negativen Anstieg der Kurve im abfallenden Teilstück bei hohen Ortsfrequenzen.

Die Definition des Parameterfeldes basiert auf einer umfangreichen Sammlung von PSD-Messkurven optischer und technischer Oberflächen (einfache Oberflächen und Beschichtungen). Dieses PSD-Archiv dient auch direkt als Fundus zur Definition einzelner Grenzflächenrauheiten (z. B. des Substrates).

Abbildung 3.4 stellt den prinzipiellen Ablauf des Designprozesses dar, welcher folgende Einzelschritte umfasst:

Prozessschritt 1: Die innerhalb des Parameterfeldes variierten Modell-PSDs bzw. Messwert-PSDs aus dem PSD-Archiv werden als Eigenrauheitsbeiträge $PSD_{ii}(f)$ den einzelnen Grenzflächen eines Schichtsystems aus N Einzelschichten zugeordnet. Als Summe dieser Eigenrauheitsbeiträge wird anschließend die PSD der Oberfläche wie folgt berechnet:

$$PSD_{Oberflaeche}(f) = \sum_{i=0}^N PSD_{ii}(f). \quad (3.7)$$

Prozessschritt 2: Für diese Oberflächen-PSD erfolgt die Ermittlung des Benetzungsparameters $I(\beta)$ und eine Vorselektion aussichtsreicher PSD-Kombinationen. Selektionskriterium ist ein $I(\beta)$ -Wert $> 0,3$, der entsprechend Abb. 3.2 auf Seite 30 Kontaktwinkeln $\Theta_{ap} \gtrsim 140^\circ$ entspricht. Entsprechende Kontaktwinkelwerte werden in der Literatur zur Definition einer ultrahydrophoben Oberfläche angegeben (siehe Abschnitt 2.1.1). Diese Selektion erfolgt unter der Annahme, dass die hier konzipierten Oberflächen bei der späteren technischen Realisierung mit einem intrinsisch hydrophoben Benetzungscharakter (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx 110^\circ$) ausgestattet werden, z. B. mittels einer Fluoralkylsilan-Beschichtung (siehe Abschnitt 2.1.4).

Prozessschritt 3: Die Definition der optischen Funktion, d. h. Reflexions- und Transmissionseigenschaften, erfolgt durch eine Kombination der Grenzflächen-PSDs mit den optisch relevanten Parametern des Schichtdesigns (Schichtdicken und Brechungsindizes).

Prozessschritt 4: Die Berechnung der totalen Lichtstreuung (TS) erfolgt mit Hilfe einer Streulicht-Simulationssoftware [47] unter Beachtung einer definierten Kreuzkorrelation zwischen den Grenzflächen-PSDs (siehe Abschnitt 2.2.2). Der resultierende Streulichtwert (für Transmissions- und Reflexionsrichtung) wird in einer abschließenden Selektion mit einer anwendungsspezifisch definierten Streulichtschwelle (Definition für Architekturglas erfolgt in Abschnitt 3.4) verglichen.

Der letzte Selektionsprozess wird von jenen Schichtdesign-Kandidaten passiert, die ultrahydrophobe Benetzungseigenschaften mit anwendungsspezifisch definierter optischer Qualität verbinden. Die modellmäßig beschriebenen Einzelschichtrauheiten gelten als Zielvorgabe für die technische Realisierung (z. B. Beschichtung durch Magnetron-Sputtern).

Führen die gewählten Modell-PSDs und Schichtdesign-Parameter in Abhängigkeit der anwendungsspezifisch definierten Streulichtschwelle zu keiner bzw. einer unzureichend großen Lösungsmenge, kann diese unter Umständen durch eine iterative Anpassung der Eingangsgrößen in folgender Weise vergrößert werden:

- Durch eine Erweiterung des Modell-PSD-Parameterfeldes können auch solche, zuvor nicht betrachtete Rauheitscharakteristika einzubezogen werden, die eventuell nur mit Hilfe ungewöhnlicher Depositionstechniken bzw. -parameter realisiert werden können.
- Evtl. kann durch eine Modifizierung des Schichtdesigns und damit der optisch relevanten Parameter eine Verringerung der Lichtstreuung bei gleicher Rauheits- und damit Benetzungseigenschaft der Oberfläche erreicht werden, ohne die optische Funktion (Reflexions- und Transmissionseigenschaften) wesentlich zu verändern. Zum Beispiel können antireflektierende Eigenschaften mit unterschiedlichen Schichtsystemen (AR-Systeme) erzielt werden, deren Designs sich hinsichtlich der Einzelschicht-Anzahl, der Brechungsindizes (Schichtmaterialien) und der Einzelschichtdicken unterscheiden [68] (siehe Abschnitt 3.5.2).

Eine iterative Anpassung der Eingangsgrößen kann ebenfalls als Reaktion auf die Ergebnisse des technischen Realisierungsprozesses erfolgen. Bei Beschichtungsversuchen kann sich z. B. herausstellen, dass die anvisierten Rauheitsparameter nicht mit den laut Design vorgeschriebenen Brechungsindizes vereinbar, d. h. nicht mit den entsprechenden Schichtmaterialien realisierbar sind. Erweist sich hingegen ein alternatives Schichtmaterial mit anderem Brechungsindex als geeignet, die geforderten Rauheitsparameter zu erzeugen, muss das Schichtdesign (Anzahl der Einzelschichten im System, Einzelschichtdicken) an die definierte optische Funktion angepasst und die Lösungsmenge neu berechnet werden.

Bei einer sehr strengen anwendungsspezifischen Wahl bzw. notwendigen Vorgabe der Streulichtschwelle ist es jedoch auch möglich, dass prinzipiell keine Lösungsmenge existiert. In diesem Falle können unnötige technologische Versuche vermieden werden.

3.4 Definition visuell akzeptabler Streulichtgrenzwerte

Dieser Abschnitt behandelt die zur Durchführung von Prozessschritt 4 der „virtuellen“ Beschichtung notwendige Definition einer Streulichtschwelle für die spezifische Anwendung von ultrahydrophoben Oberflächen als Architekturglas.

Üblicherweise erfolgt in der Architekturglasproduktion die Festlegung und Bewertung einer akzeptablen optisch ästhetischen Erscheinung durch visuelle Begutachtung oder die Messung der sogenannten Trübung (Haze) [69]. Die Korrelation des optisch ästhetischen Erscheinungsbildes zu den Streulichtmessgrößen *TS* oder *ARS*, die im Gegensatz zur Haze-Messgröße eine Korrelation zur PSD aufweisen, ist hingegen eine Problematik, die in der Literatur bislang kaum diskutiert wurde. In [70] findet zwar eine Korrelation zwischen visueller Bewertung und Streulichtmessung statt, die Messgrößen sind jedoch nicht konform mit *TS* oder *ARS*. Auch erfolgt keine Definition einer Akzeptanzschwelle.

Diese Situation machte eigene Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der visuellen Bewertung und den Streulichtmessgrößen notwendig [71, 72, 73]. Durchgeführt wurden diese zunächst an einer Serie von Quarzglassubstraten (BK7) unterschiedlicher Poliergüte (9 Proben: A . . . I), vom Feinschliff bis zur Laserpolitur. Diese Proben mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit wurden gewählt, um eine graduelle Abstufung der Lichtstreuniveaus zu erreichen.

Die visuelle Inspektion und Bewertung der Proben durch Probanden erfolgte in einer speziell entwickelten Versuchsanordnung (Abb. 3.5 auf der nächsten Seite). Folgende Untersuchungsbedingungen wurden realisiert, um den variierenden Umgebungsbedingungen beim Einsatz von Architekturglas Rechnung zu tragen:

- Beleuchtung durch parallelisiertes weißes Licht (150 W-Halogen-Schwanenhalslampe mit Tageslichtfilter) entgegen bzw. in Beobachtungsrichtung (zur Beurteilung des Streulichts in Transmissions- und Reflexionsrichtung),
- Beleuchtung unter variierenden Einfallswinkeln mittels einer drehbaren Probenaufnahme (Drehwinkelbereich: 45° um die vertikale Achse),

3 Simulationenmethoden zur Vorhersage von Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften

- freie Wahl der Betrachtungsrichtung durch den Beobachter,
- Betrachtung vor hellem oder dunklem Hintergrund,
- Betrachtung mit oder ohne Umgebungslicht.

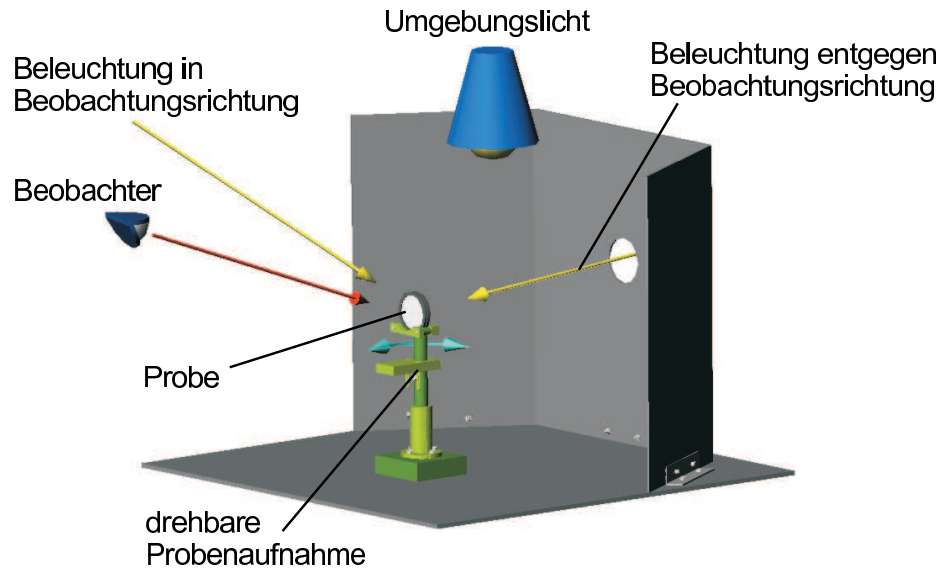


Abbildung 3.5: Apparatur zur visuellen Bewertung von Streulicht hinsichtlich der optisch ästhetischen Erscheinung.

Die subjektive visuelle Bewertung des Streulichts und die sich daraus ergebende Eignung als Architekturglas erfolgte auf Basis einer verbalen Bewertungsskala (Tab. 3.1).

Bewertungsnote	Eignung als Architekturglas
1	exzellent
2	gut
3	akzeptabel (Akzeptanzschwelle)
4	kaum brauchbar
5	unbrauchbar

Tabelle 3.1: Bewertungsskala zur Beurteilung optischer Oberflächen hinsichtlich ihrer Eignung als Architekturglas.

Die Begutachtung wurde zur statistischen Mittelung von 40 Testpersonen (20 weibliche; 20 männliche) durchgeführt. Die Messung des totalen Streulichts (siehe Abschnitt 4.2) erfolgte bei der Wellenlänge $\lambda = 514 \text{ nm}$ (verfügbare Laserwellenlänge nahe dem Empfindlichkeitsmaximum des Auges bei $\lambda \approx 550 \text{ nm}$).

Der ermittelte Zusammenhang zwischen der visuellen Bewertung und den TS -Messwerten (in Transmissionsrichtung) ist in Abb. 3.6 auf der nächsten Seite dargestellt. Es zeigte sich

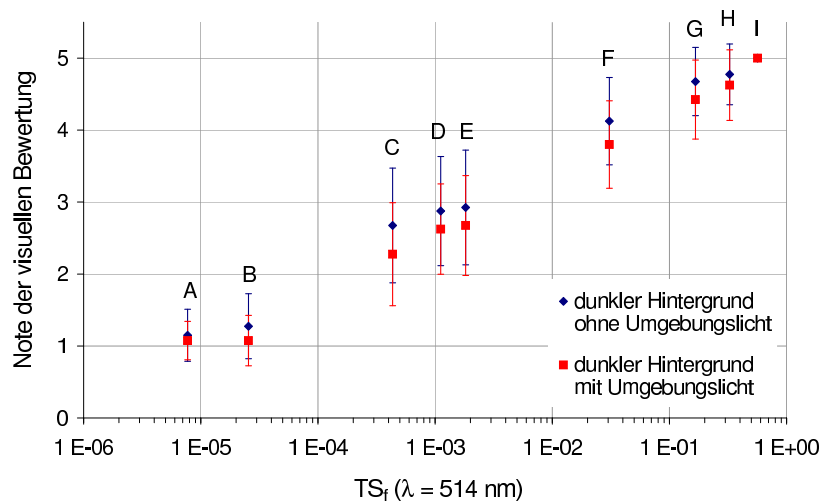


Abbildung 3.6: BK7-Glasserie (9 Proben: A...I): Korrelation zwischen visueller Bewertung und totaler Lichtstreuung ($\lambda = 514 \text{ nm}$) in Transmissionsrichtung.

eine gute Korrelation für alle Beleuchtungs- und Beobachtungsbedingungen. Bei Betrachtung vor hellem Hintergrund erfolgte im Vergleich zum dunklen Hintergrund erwartungsgemäß eine wesentlich tolerantere Beurteilung der Lichtstreuung. Um eine möglichst strenge Qualitätsauslese anzustreben, wurde diese Beobachtungsbedingung nicht zur Definition einer Streulichtakzeptanzschwelle herangezogen.

Die Polierabstufungen dieser Probenserie ermöglichen jedoch keine hinreichend genaue Definition der Akzeptanzschwelle. Die schwelennahen Proben *E* und *F*, welche den Übergang von Akzeptanz zu Nichtakzeptanz markieren, weisen eine Differenz der *TS*-Werte von über einer Größenordnung auf. Aus diesem Grund erfolgte eine genauere Betrachtung dieses Übergangsbereichs anhand folgender Probenserie beschichteter Glassubstrate (8 Proben: *K...R*):

- ZrO_2 -Einfachschichten (Proben *K*, *L*, *M*),
- TiO_2 -Einfachschicht (Probe *N*),
- fluordotierte SnO_2 -Einfachschichten (Proben *O*, *P*, *Q*, *R*).

Die Begutachtung erfolgte durch 10 Testpersonen. Diese waren ausschließlich weiblich, da sich bei der Beurteilung der ersten Probenserie das Urteil von Frauen im Vergleich zu Männern als wesentlich kritischer erwies. Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite zeigt die Korrelation zwischen der visuellen Bewertung und den *TS*-Messwerten (in Transmissionsrichtung).

Die Definition der Streulicht-Akzeptanzschwellen erfolgte anhand der Ergebnisse beider Probenserien. Es wurde zudem eine Mittelung der bei unterschiedlichen Beleuchtungsbedingungen (mit und ohne Umgebungslicht) hergestellten Korrelationen vorgenommen.

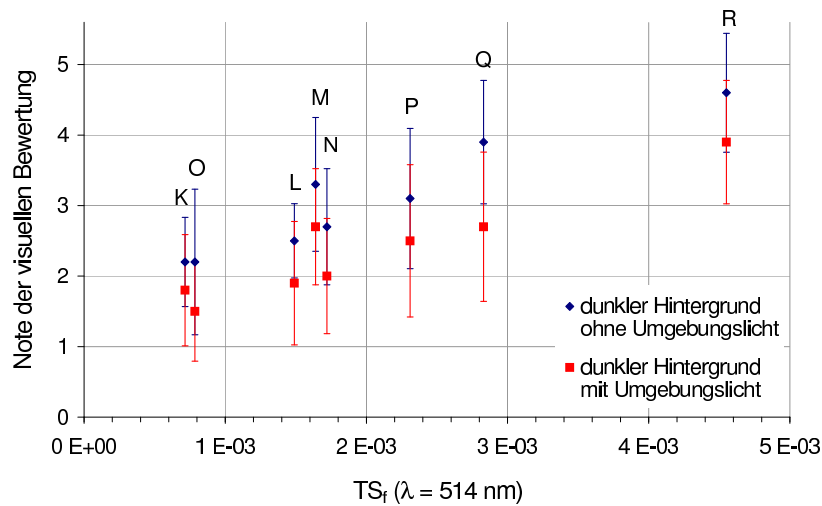


Abbildung 3.7: Serie beschichteter Glassubstrate (8 Proben: *K* ... *R*): Korrelation zwischen visueller Bewertung und totaler Lichtstreuung ($\lambda = 514$ nm) in Transmissionsrichtung.

Für die totale Lichtstreuung von Architekturglas bei $\lambda = 514$ nm wurden die in Tab. 3.2 aufgeführten Akzeptanzschwellen ermittelt. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese in guter Näherung für den gesamten sichtbaren Spektralbereich gelten. Darauf deuten ebenfalls an den Quarzglassubstraten durchgeführte Streulichtmessungen bei $\lambda = 633$ nm hin, welche keine signifikant differierenden Ergebnisse zeigten.

Streurichtung	<i>TS</i> -Akzeptanzschwelle
Transmission (<i>TS_f</i>)	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
Reflexion (<i>TS_b</i>)	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.2: Akzeptanzschwellen für die totale Lichtstreuung ($\lambda = 514$ nm; Transmissions- und Reflexionsrichtung) von Architekturglas.

3.5 Simulationsergebnisse

3.5.1 Einfachschichten

Im Rahmen des Schichtdesigns wurden zunächst „virtuelle“ Einfachschichten auf Glassubstraten simuliert. Um die Variation der Schichtrauheitscharakteristik, repräsentiert durch Parameter-Variationen des ABC-Modells, in übersichtlichen Grenzen zu halten, wurden nur die Modellparameter *A** und *B* variiert, der Parameter *C* wurde als konstant definiert. Die ABC-Parameter wurden in das Parameterpaar $\sigma_{rms}\tau$ und τ transformiert (Gl. 2.18 und 2.19 auf Seite 20), infolge dessen eine bessere Veranschaulichung der typischen Dimensionen der charakteristischen Oberflächenstrukturen erreicht wird.

Die Definition des Parameterfeldes (Tab. 3.3), welches 2601 Kombinationsmöglichkeiten umfasst, erfolgte auf Basis des PSD-Archivs (siehe Abschnitt 3.3). Das Parameterfeld wurde über die im PSD-Archiv dokumentierten Rauheitsparameter hinaus etwas erweitert, um auch solche Rauheitscharakteristika einzubeziehen, die eventuell nur mit Hilfe ungewöhnliche Depositionstechniken bzw. -parametern realisiert werden können. Für den Parameter C , der bei den im PSD-Archiv enthaltenen PSDs optischer Einfachschichten häufig einen Wert im Bereich $C = [2; 3]$ besitzt, wurde im Rahmen der Simulation exemplarisch ein konstanter Wert von 2,5 gewählt.

Parameter	min. Wert	max. Wert	Anzahl log. Inkremente
$\sigma_{rms}\tau$ (nm ²)	0,5	9500	51
τ (nm)	0,8	80	51

Tabelle 3.3: Variationsbereich der Schichtrauheitsparameter $\sigma_{rms}\tau$ und τ von „virtuellen“ Einfachschichten.

Einige Kombinationen des Parameterpaars $\sigma_{rms}\tau$ und τ , die sich innerhalb des Parameterfeldes formal ergeben, wurden aufgrund folgender Ausschlusskriterien verworfen:

1. Das Verhältnis von vertikaler zu lateraler Ausdehnung der Rauheitsstrukturen sollte im Bereich $\sigma_{rms}/\tau \leq 3$ liegen. Dieser Grenzwert spiegelt die Tatsache wider, dass ab einem bestimmten Ausdehnungsverhältnis eine weitere vertikale Strukturvergrößerung keine wesentliche Änderung der ultrahydrophoben Eigenschaften, d. h. Verringerung der Kontaktwinkelhysterese bzw. des Abrollwinkels, bewirkt. Deutlich wird dies anhand des Sättigungsverhaltens der simulierten Kontaktwinkel Θ_{CB} , Θ_A und Θ_R monoharmonischer Oberflächen bei Rauheitsfaktoren $r \gtrsim 2$ (Abb. 2.6 auf Seite 10). Auch die an Wachsoberflächen experimentell ermittelten Kontaktwinkel Θ_A und Θ_R (Abb. 2.7 auf Seite 11) zeigen ein Sättigungsverhalten in Abhängigkeit der (qualitativen) Oberflächenrauheit. Andeutungsweise ist eine Sättigung auch am Trend der statischen Kontaktwinkel $\Theta_{statisch}$, welche zum Benetzungsparameter I (β) korreliert wurden (Abb. 3.2 auf Seite 30), erkennbar.
2. Die rms-Rauheit σ_{rms} in dem für die Lichtstreuung relevanten Ortsfrequenzbereich ($f = [0,066 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) sollte kleiner als $\lambda/20$ sein. Dieser Wert drückt die experimentell in [74] ermittelte Gültigkeitsgrenze der vektoriellen Streutheorie entsprechend Gleichung 2.23 auf Seite 22 aus.

Die optischen Konstanten einer optischen Schicht hängen, ebenso wie die Oberflächenrauheit (Parameter σ_{rms} und τ) von der Depositionsmethode und den Depositionsparametern ab und können entsprechend variiert werden [6, 60]. Somit besteht auch zwischen der Rauheit und den optischen Konstanten prinzipiell ein systematischer Zusammenhang. Diesen generell zu quantifizieren ist jedoch nicht möglich, er ist nur für eine konkrete Depositionsmethode sowie konkrete Depositionsparameter spezifisch herstellbar. Da die mit den simulierten Schichtrauheitscharakteristika in Zusammenhang stehenden Herstellungsbedingungen in der Designphase jedoch prinzipiell noch völlig offen sind, mussten die optischen Konstanten ungeachtet der genannten Zusammenhänge formal definiert werden.

Die „virtuelle“ Beschichtung wurde zunächst am Beispiel von Einfachschichten mit einem Brechungsindex $n = 2,0$ (im sichtbaren Spektralbereich) durchgeführt. Ein solcher Brechungsindex liegt innerhalb der durch verschiedene Depositionsmethoden und -parameter definierten Brechungsindex-Bereiche verschiedener Oxide, z. B. ZrO_2 [75] (siehe Abschnitt 5.2), TiO_2 [76, 77] oder HfO_2 [78, 79]. Diese Schichtmaterialien können bei geeigneten Depositionsmethoden und -parametern relativ starke Oberflächenrauheiten ausbilden, die u. U. geeignet sind, die Anforderungen der Ultrahydrophobie zu erfüllen. Die Dispersion im sichtbaren Spektralbereich wurde als vernachlässigbar betrachtet.

Als typisches Flachglassubstrat wurde ein Floatglas (Typ: Borofloat 33; Hersteller: Schott) mit $n = 1,47$ gewählt. Die PSD des Substrates wurde durch Topografiemessungen mittels AFM (siehe Abschnitt 4.1.1) in verschiedenen Messfeldgrößen ($1 \times 1 \mu m^2$, $10 \times 10 \mu m^2$ und $50 \times 50 \mu m^2$) ermittelt.

Die Simulation wurde für Einfachschichten unterschiedlicher optischer Schichtdicken nd durchgeführt. Das Simulationsergebnis für eine optische Schichtdicke von $\lambda/2$ (geometrische Schichtdicke $d = 133 \text{ nm}$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) ist in Abb. 3.8 dargestellt.

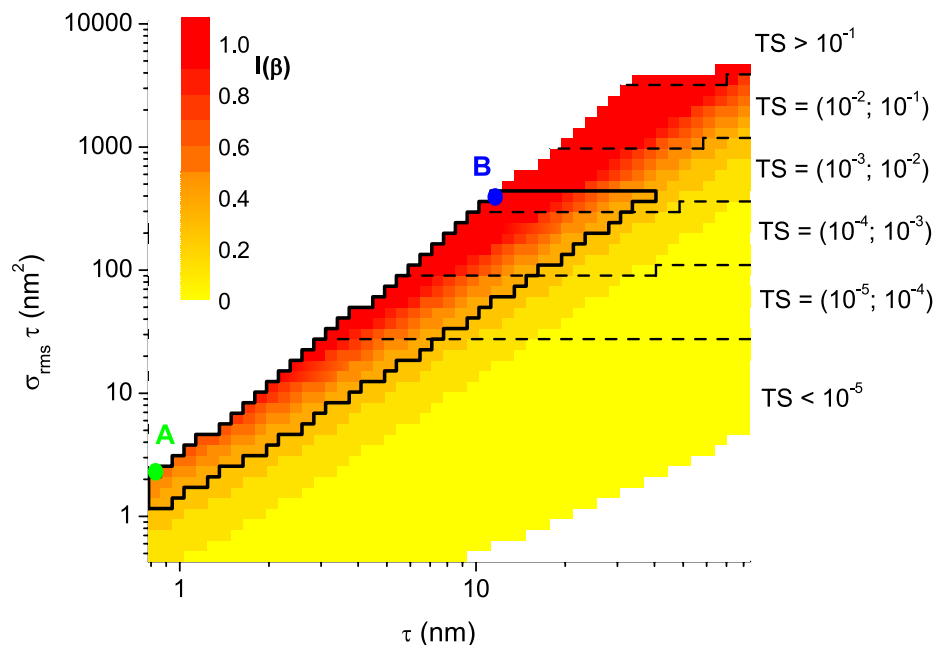


Abbildung 3.8: „Virtuelle“ $\lambda/2$ -Schichten (Designwellenlänge: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $n = 2,0$). TS_f -Dekaden sind durch (horizontale, gestrichelte) Iso-Linien separiert. Umrandeter Bereich: Substrat-Schicht-Kombinationen mit $I(\beta) > 0,3$ und $TS_f < 2,2 \cdot 10^{-3}$.

Die Werte des Benetzungsparameters $I(\beta)$ sind farbskaliert dargestellt. Die für die totale Lichtstreuung bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ in Transmissionsrichtung (TS_f) simulierten Werte sind durch horizontal verlaufende Iso-Linien nach Dekaden separiert. Die TS -Werte nehmen primär zu höheren $\sigma_{rms}\tau$ -Werten zu. Die Begrenzung des Parameterfeldes hin zu großen $\sigma_{rms}\tau$ -Werten entspricht für $\tau \lesssim 30 \text{ nm}$ dem ersten Ausschlusskriterium ($\sigma_{rms}/\tau \leq 3$), für größere τ -Werte dem zweiten Ausschlusskriterium.

Die Menge jener Substrat-Schicht-Kombinationen, die die Kriterien $I(\beta) > 0,3$ und $TS_f < 2,2 \cdot 10^{-3}$ erfüllen, liegen innerhalb eines eingegrenzten Lösungsbereichs (fette Umräumungslinie). Innerhalb des Bereichs liegen die theoretisch günstigsten Strukturparameter hinsichtlich minimaler Lichtstreuung bei möglichst kleinen τ - und gleichzeitig hohen $\sigma_{rms}\tau$ -Werten (Punkt A in Abb. 3.8 auf der vorherigen Seite). Erfahrungen aus der Analyse vielfältiger Schichttopografien zeigen jedoch, dass eine Erzeugung von Strukturgrößen mit $\tau > 10\text{ nm}$ und $\sigma_{rms}/\tau < 1$ wesentlich realistischer ist. Die anzustrebenden Oberflächenparameter hinsichtlich maximaler Ultrahydrophobie liegen bei $\tau \approx 12\text{ nm}$ und maximalen $\sigma_{rms}\tau$ -Werten (Punkt B in Abb. 3.8 auf der vorherigen Seite).

Da die Intensität der Lichtstreuung eine Funktion der optischen Schichtdicke mit Extremwerten bei $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Schichtdicken ist [46, 80], wurde zur Auslotung der entsprechenden Bandbreite weiterhin die Simulation für eine $\lambda/4$ -Schicht (geometrische Schichtdicke $d = 67\text{ nm}$) durchgeführt (Abb. 3.9). Im Vergleich zur $\lambda/2$ -Schicht zeigt sich, dass die Lösungsmenge zu höheren τ - und $\sigma_{rms}\tau$ -Werten hin ausgedehnt ist. Dies erklärt sich über den geringeren Transmissionsgrad der $\lambda/4$ -Schicht (Abb. 3.10 auf der nächsten Seite) und der damit in Verbindung stehenden Stärke der Lichtstreuung in Transmissionsrichtung.

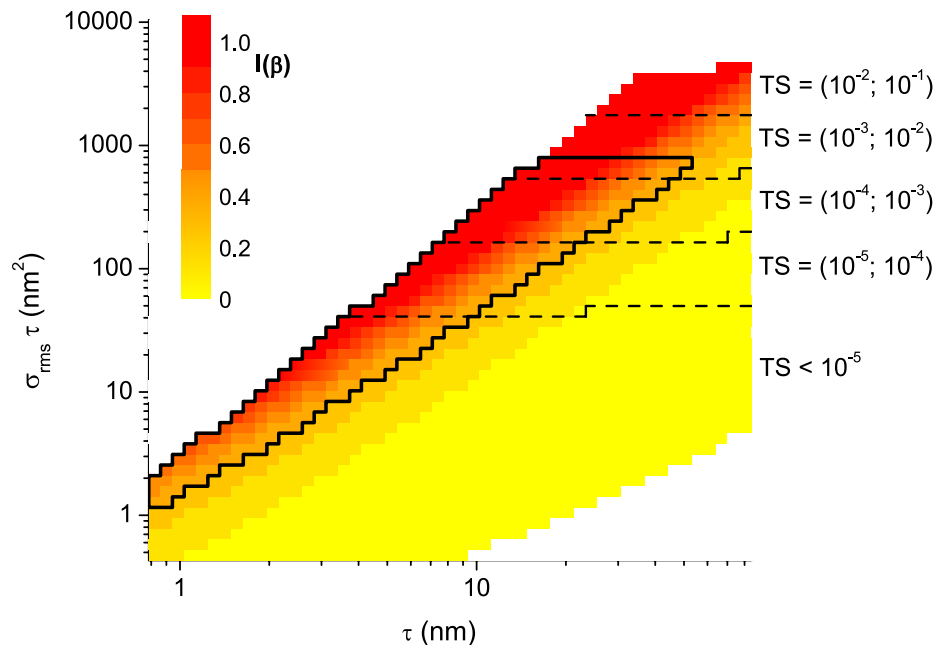


Abbildung 3.9: „Virtuelle“ $\lambda/4$ -Schichten (Designwellenlänge: $\lambda = 532\text{ nm}$; $n = 2,0$).

Für Architekturglasbeschichtungen bestehen i. A. die Forderungen nach einem hohen Transmissionsgrad sowie einem farbneutralem (farbstichfreien) Transmissionspektrum. Die erste Forderung kann zwar durch die $\lambda/2$ -Schicht erfüllt werden, allerdings weist deren Transmissionspektrum innerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs keinen farbneutralem (annähernd konstanten) Verlauf auf. Auch eine Variation der Schichtdicke führt zu keinem farbneutralem Transmissionspektrum (Abb. 3.10 auf der nächsten Seite).

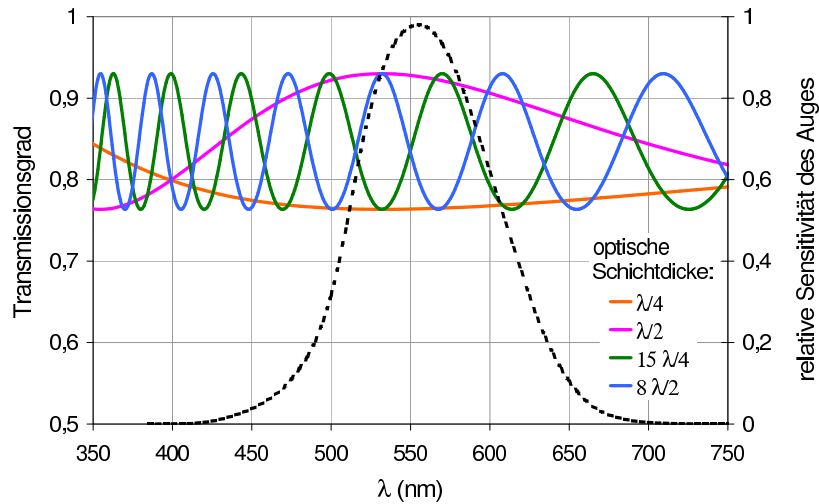


Abbildung 3.10: Transmissionsspektren hochbrechender Schichten ($n = 2,0$) mit variierender optischer Dicke auf einem Glassubstrat ($n = 1,47$); relative spektrale Sensitivität des Auges (gestrichelte Kurve).

Nur eine Einzelschicht mit einem relativ niedrigeren Brechungsindex (z. B. $n = 1,7$), nahe dem Brechungsindex des Substrates ($n = 1,47$), besitzt ein annähernd farbneutrales Transmissionsspektrum (Abb. 3.11).

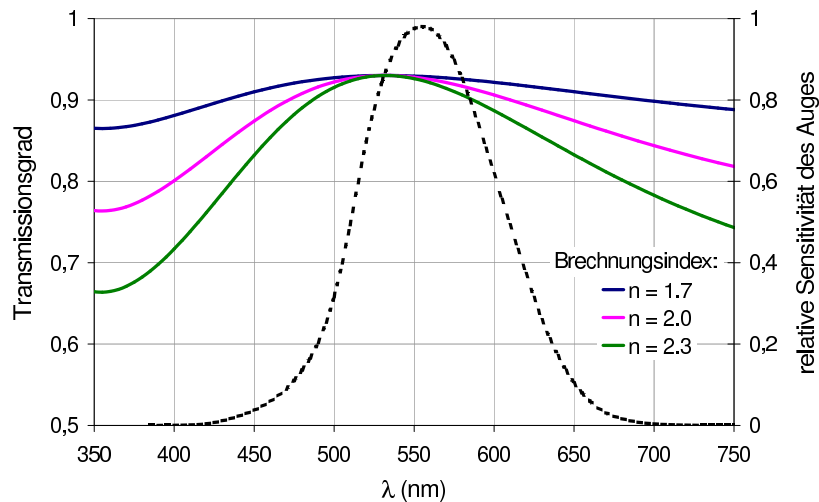


Abbildung 3.11: Transmissionsspektren einer $\lambda/2$ -Schicht mit variierendem Brechungsindex auf einem Glassubstrat ($n = 1,47$); relative spektrale Sensitivität des Auges (gestrichelte Kurve).

3.5.2 Mehrschichtsysteme

Für den Fall, dass sich experimentell nur hochbrechende Schichtmaterialien ($n \gtrsim 2,0$) als geeignet erweisen, die erforderliche Rauheitscharakteristik zu realisieren, müssen Mehr-

3 Simulationen zur Vorhersage von Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften

schicht-Antireflexsysteme (AR-Systeme) zur Erzeugung farbneutraler Transmissions- bzw. Reflexionseigenschaften eingesetzt werden.

Eine Methode zur Erzeugung eines AR-Systems ist die Kombination eines hochbrechenden (Index H) und niedrigbrechenden (Index L) Materials in Form eines 2-Schicht- oder 4-Schicht-Systems [68]. Für ein 2-Schicht-AR-System (Designwellenlänge: $\lambda = 532 \text{ nm}$), bestehend aus Oxidmaterialien mit den exemplarischen optischen Konstanten $n_L = 1,46$ (z. B. SiO_2) und $n_H = 2,0$ (z. B. TiO_2 oder ZrO_2), wurden mit Hilfe einer Optikdesign-Software [81] folgende zwei Designkonfigurationen ermittelt:

- das sogenannte „V-Coating“ (Abb. 3.12, a):

Substrat / 16 nm H / 119 nm L / Luft,

- das sogenannte „W-Coating“ (Abb. 3.12, b):

Substrat / 121 nm H / 83 nm L / Luft.

Für ein 4-Schicht-AR-System aus den gleichen Materialien wurde folgendes Design ermittelt (Abb. 3.12, c):

Substrat / 20 nm H / 19 nm L / 99 nm H / 84 nm L / Luft.

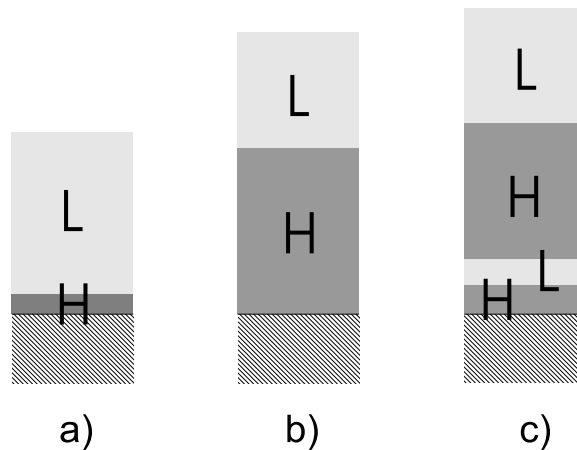


Abbildung 3.12: Designvarianten für AR-Systeme: a) 2-Schicht-System („V-Coating“); b) 2-Schicht-System („W-Coating“); c) 4-Schicht-System

Die Transmissionsspektren der beiden 2-Schicht-Systeme (Abb. 3.13 auf der nächsten Seite) zeigen im Vergleich zum Transmissionsspektrum der hochbrechenden Einzelschicht (Abb. 3.10 auf der vorherigen Seite) einen wesentlich farbneutraleren Verlauf.

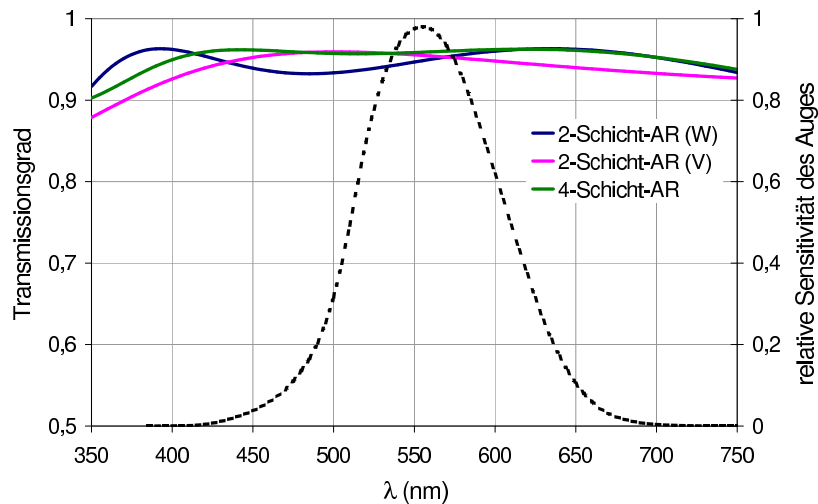


Abbildung 3.13: Transmissionsspektren der AR-Designvarianten; relative spektrale Sensitivität des Auges (gestrichelte Kurve).

Das „V-Coating“ wird jedoch aus folgenden Gründen als wenig aussichtsreich betrachtet, die für die Ultrahydrophobie erforderliche Oberflächenrauheit auszubilden:

1. Da sich prinzipiell die Rauheit einer Schichtoberfläche mit zunehmender Schichtdicke während des Aufwuchsprozesses entwickelt [49, 80, 82, 83], gilt es als unwahrscheinlich, dass die sehr geringe Dicke der hochbrechenden Schicht ($d = 16 \text{ nm}$) ausreicht, die erforderliche Oberflächenrauheit auszubilden.
2. SiO_2 ist als niedrigbrechendes Schichtmaterial dafür bekannt, anstelle der kolumnaren eine relativ homogene, glatte Schichtstruktur auszubilden [6]. Es wird daher nicht erwartet, dass diese Einzelschicht einen für die Ultrahydrophobie wesentlichen Eigenrauheitsbeitrag liefern kann.

Beim W-Coating-Design ist die hochbrechenden Schicht gegenüber dem V-Coating-Design um einen Faktor > 7 dicker und besitzt damit ein wesentlich größeres Potential hinsichtlich der Realisierbarkeit der erforderlichen Rauheitscharakteristik.

Das 4-Schicht-System verfügt ebenfalls über eine relativ dicke hochbrechende Schicht und besitzt zudem das farbneutralste Spektrum aller Designvarianten (Abb. 3.13). Die „virtuelle“ Beschichtung wurde deshalb für dieses AR-System unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

1. Eine Variation von Rauheitsparametern erfolgt nur für die dicke hochbrechende Einzelschicht (im folgenden Rauheitsschicht genannt).
2. Die Eigenrauheitsbeiträge der beiden darunterliegenden Einzelschichten werden aufgrund ihrer geringen Dicke sowie nicht zur Verfügung stehender experimenteller Informationen über mögliche Grenzflächenrauheiten zunächst vernachlässigt. Beide Einzelschichten reproduzieren jedoch vollständig die Rauheit des Substrates.

3 Simulationenmethoden zur Vorhersage von Benetzungsverhalten und optischen Eigenschaften

- Die oberste niedrigbrechende Einzelschicht reproduziert die Rauheit der darunterliegenden Grenzfläche und fügt aufgrund ihrer relativ großen Dicke einen Eigenrauhheitsbeitrag hinzu. Dieser ist wahrscheinlich unbedeutend für die Benetzungseigenschaften, jedoch relevant für die Lichtstreuung. Zu dessen Abschätzung wurde die PSD einer SiO_2 -Einfachschicht (mittels Elektronenstrahlverdampfung auf Si-Wafer abgeschieden; $d \approx 80 \text{ nm}$) aus dem PSD-Archiv verwendet.

Abbildung 3.14 zeigt das Simulationsergebnis. Ein Vergleich mit den Simulationsergebnissen der Einfachschichten zeigt hinsichtlich des Benetzungsparameters $I(\beta)$ keine wesentlichen Unterschiede, was ein Ausdruck des geringfügig benetzungsrelevanten Rauheitsbeitrags durch die oberste SiO_2 -Einzelschicht ist. Obwohl im 4-Schicht-System zwei raue Grenzflächen vorhanden sind, liegt die Lichtstreuung bei gleicher Oberflächenrauheit zwischen der von $\lambda/2$ - und $\lambda/4$ -Einfachschicht. Im Falle eines hochbrechenden Rauheits-schicht-Materials erweist sich das 4-Schicht-AR-System somit als geeignete Designvariante zur Kombination eines farbneutralen Transmissionspektrums mit moderaten Streuverlusten.

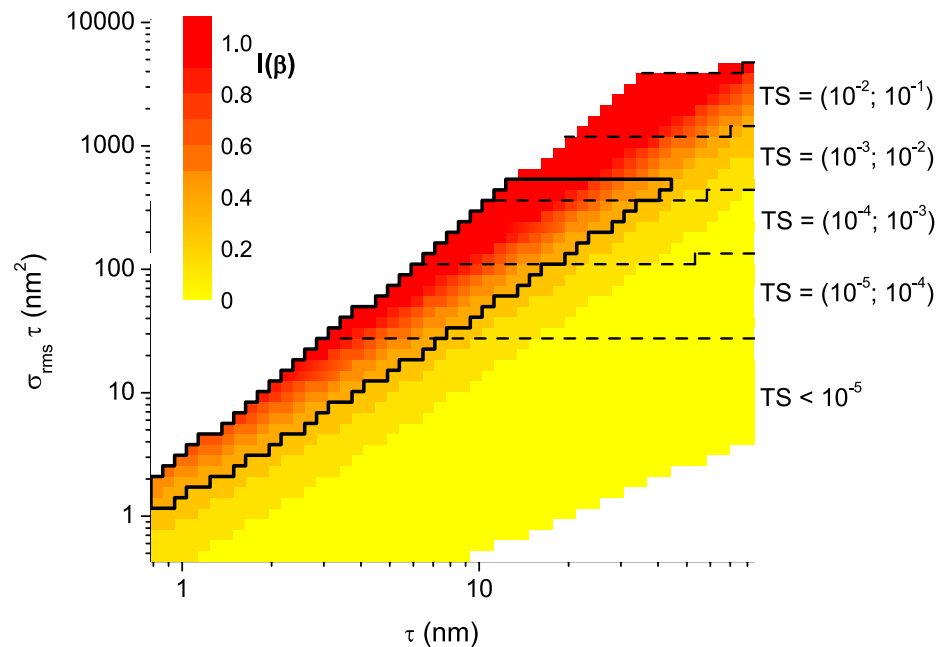


Abbildung 3.14: „Virtuelles“ 4-Schicht-AR-System (Designwellenlänge: $\lambda = 532 \text{ nm}$). TS_f -Dekaden sind durch (horizontale, gestrichelte) Iso-Linien separiert. Umrandeter Bereich: Substrat-Schicht-Kombinationen mit $I(\beta) > 0,3$ und $TS_f < 2,2 \cdot 10^{-3}$.

4 Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Kapitel erfolgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen hinsichtlich Rauheitscharakteristik, Benetzungseigenschaften und Lichtstreuung.

4.1 Rauheitsmessmethoden

Das Benetzungsverhalten einer stochastisch rauen Oberfläche kann durch die Existenz von Rauheitsstrukturen mit lateralen Ausdehnungen $D = [1 \text{ nm}; 1 \text{ mm}]$ signifikant beeinflusst sein (siehe Abschnitt 3.2). Zur Rauheitsanalyse im entsprechend ausgedehnten Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ wurde eine Kombination verschiedener Topografiemessverfahren mit unterschiedlichen, sich überlappenden spektralen Bandbreiten (Abb. 4.1) eingesetzt.

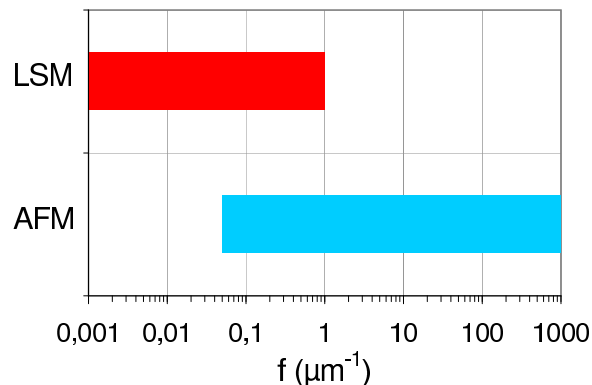


Abbildung 4.1: Vergleich der spektralen Bandbreiten des Rasterkraftmikroskops (AFM) und des konfokalen Laserscan-Mikroskops (LSM).

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope - AFM) wurde zur Analyse des Ortsfrequenzbereichs $f = [5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ eingesetzt. Durch sein hohes vertikales Auflösungsvermögen ($< 1 \text{ nm}$) ist das AFM prädestiniert zur Rauheitsanalyse an optischen Oberflächen (siehe Abschnitt 5.2). Die Begrenzung des vertikalen Messbereichs auf $\approx 5 \mu\text{m}$ führt hingegen zu Einschränkungen bei der Vermessung technisch rauer Oberflächen (siehe Abschnitt 5.3).

Zur Erfassung der benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten biologischer und technisch rauer Oberflächen (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3) im Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1};$

$1 \mu\text{m}^{-1}$] wurde das konfokale Laserscan-Mikroskop (LSM) eingesetzt (siehe Abschnitt 4.1.2). Das alternativ zur Topografieanalyse in diesem Ortsfrequenzbereich zur Verfügung stehende Weißlichtinterferometer (WLI) [64, 65, 66, 67] konnte bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Proben nicht zum Einsatz kommen. Ursache ist die begrenzte Messfähigkeit des WLIs bei Rauheitsprofilen mit hohen lokalen Neigungswinkeln. Diese lagen bei den entsprechenden Proben häufig außerhalb des Akzeptanzwinkelbereichs ($\lesssim 30^\circ$), wodurch massive Messpunktausfälle auftraten.

Nicht alle untersuchten Oberflächen bedurften zur Erfassung der benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten einer Topografieanalyse über den gesamten Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$. So erfolgte die Charakterisierung optischer Oberflächen (siehe Abschnitt 5.2) ausschließlich mittels AFM.

4.1.1 Rasterkraftmikroskopie

4.1.1.1 Messprinzip

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein taktiles Topografiemessverfahren zur Aufnahme von Oberflächenprofilen innerhalb zweidimensionaler Messfelder ($\leq 100 \times 100 \mu\text{m}^2$) mittels einer sehr feinen Messspitze (Radius im nm-Bereich). Das Messprinzip des Rasterkraftmikroskops ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt.

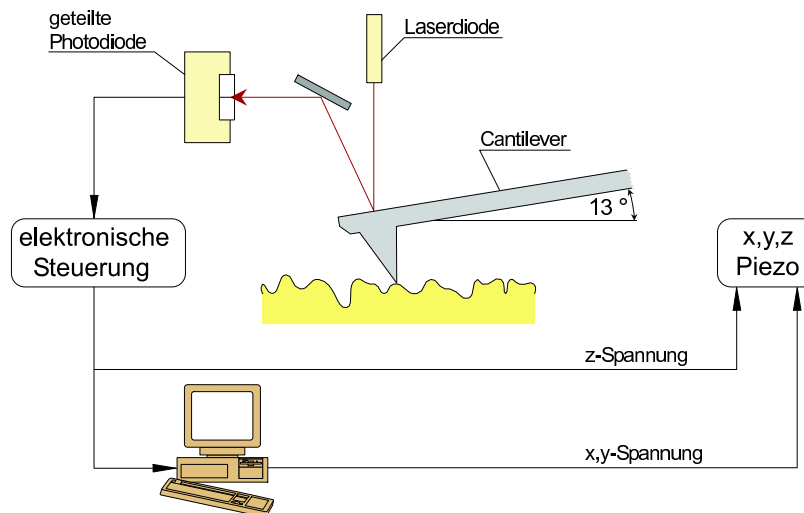


Abbildung 4.2: Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie [84].

Es existieren zwei Messmodi zur Topografievermessung, welche prinzipiell dasselbe Messergebnis liefern. Beim sogenannten *Contact Mode* steht die Messspitze, welche am Ende eines Biegefederbalkens (Cantilever) montiert ist, während der Abtastbewegung in kontinuierlichem Kontakt mit der Probenoberfläche. Änderungen der Profilhöhe führen zu einer Auslenkung des Federbalkens, welche nach dem Lichtzeigerprinzip von einer geteilten

Fotodiode (4-Quadranten-Diode) detektiert wird. Im sogenannten *Tapping Mode*TM (intermittierender Messmodus) wird der Federbalken zur Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt [85]. Bei zunehmendem Kontakt der Messspitze zur Oberfläche kommt es zur Dämpfung der Schwingungsamplitude als Funktion des Abstandes Messspitze - Oberfläche.

Beim Tapping Mode sind im Gegensatz zum Contact Mode die Reibungskräfte zwischen Messspitze und Probe minimiert. Da die typischen Wechselwirkungskräfte, hauptsächlich repulsive Coulomb-Kräfte, im Bereich $< 10^{-9}$ N liegen, ist eine bezüglich der Proben zerstörungsfreie Messung [86] bei verminderter Degradation der Messspitze möglich. Aus diesem Grund erfolgten alle im Rahmen dieser Arbeit mit dem Messsystem DimensionTM 3100 (Hersteller: Veeco / Digital Instruments) durchgeführten Messungen im Tapping Mode.

Die Messspitze wird während der zeilenweisen Abtastung der Oberfläche permanent der Topografie in z-Richtung mit Hilfe eines elektronischen Regelkreises nachgeführt. Zur Einhaltung eines annähernd konstanten mittleren Abstandes zwischen Messspitze und Oberfläche während der Abtastung dient ein definierter Wert der Schwingungsamplitude als Regelgröße. Die Realisierung der Sondenbewegung in den drei Achsen erfolgt durch Piezo-Aktuatoren. Die Ankopplung der Achsenskalen an die SI-Einheit Meter erfolgt mit Hilfe kalibrierter Normale (siehe Abschnitt 4.1.1.3).

4.1.1.2 Messwertverarbeitung

Die durch die zeilenweise Abtastung eines zweidimensionalen Messgebiets (Fläche $L \times L$; $M \times M$ Messpunkte; lateraler Messpunktabstand $\Delta L = L/M$) gewonnenen Topografiedaten wurden vor der Berechnung von Rauheitskenngrößen und -funktionen folgenden Modifikationen unterzogen:

- Bei Messfeldern $< 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ variiert die Datenbearbeitung, je nachdem, ob eine Rauheitskenngröße (z. B. σ_{rms}) oder eine PSD-Funktion ermittelt werden soll:
 - Vor der Ermittlung von Rauheitskenngrößen erfolgt eine zeilenweise Subtraktion von Regressionsgeraden von den Rohmessdaten. Dies dient der Korrektur von Verkippungen der Probenebene bezüglich der Messebene (x-y-Ebene der Abtastbewegung) sowie des Versatzes benachbarter Messzeilen (in z-Richtung) infolge von Abweichungen der lateralen Abtastbewegung von einer idealen Ebene (siehe *Führungsabweichungen* im Abschnitt 4.1.1.3).
 - Zur Ermittlung einer PSD erfolgt die zeilenweise Subtraktion von Regressionspolynomen 3. Grades. Diese Modifikation kann probenspezifisch zu einer verzerrten Darstellung der Topografie führen, minimiert jedoch PSD-Artefakte (siehe Abschnitt 4.1.3).
- Bei Messfeldern im Bereich $[10 \times 10 \mu\text{m}^2; 100 \times 100 \mu\text{m}^2]$ wird zur Korrektur von Abweichungen der lateralen Abtastbewegung von einer idealen Ebene (siehe *Führungsabweichungen* im Abschnitt 4.1.1.3) eine zeilenweise Subtraktion von Regressionspolynomen 3. Grades vorgenommen.

Die diskrete zweidimensionale PSD wird aus dem entsprechend modifizierten Oberflächenprofil $z(m, n)$ wie folgt berechnet [87]:

$$PSD_{2D}(f_x, f_y) = \frac{1}{L^2} \left| \sum_{m,n=1}^M z(m, n) e^{-i2\pi\Delta L(mf_x + nf_y)} (\Delta L)^2 \right|^2. \quad (4.1)$$

Anschließend erfolgt die Transformation in eine zweidimensionale isotrope PSD (siehe Abschnitt 2.2.1) mit den Bandgrenzen:

$$f_{min} = \frac{1}{L}, \quad (4.2)$$

$$f_{max} = \frac{M}{2L}. \quad (4.3)$$

Die durch das Abtasttheorem [43, 88] definierte obere Grenzfrequenz (Nyquist-Frequenz) beträgt bei gegebenen 512×512 Messpunkten $f_{max} = 256/L$.

4.1.1.3 Kalibrierung und Charakterisierung des Messgerätes

Die mittels AFM gewonnenen Informationen über die Rauheitscharakteristik einer Oberfläche sollen im Verlauf der Arbeit mit deren Benetzung- und Lichtstreuungseigenschaften korreliert werden. Die hierfür notwendige Abschätzung von Messunsicherheiten erfordert eine Analyse der metrologischen Eigenschaften des Messgerätes. Dies umfasst die Gerätekalibrierung sowie die Analyse von Messartefakten [89]. Bei der Durchführung einer Gerätecharakterisierung und -kalibrierung kann derzeit noch nicht auf standardisierte Verfahren zurückgegriffen werden, wie sie z. B. für Tastschnittgeräte längst etabliert sind. Eine entsprechende Kalibrierrichtlinie (VDE / VDI 2656: „Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen“) befindet sich jedoch in der Erarbeitung [90].

Drift Während der Warmlaufphase nach dem Einschalten des Gerätes (typisch: $\gtrsim 0,5$ h) bzw. nach Arbeiten am Gerät wie Messspitzen- bzw. Probenwechsel oder -neupositionierung können sich

- Piezodrift / -Kriechen (lateral und vertikal),
- mechanische Spannungen (z. B. der Probenhalterung),
- mechanische Ausdehnung der Bauteile (Gehäuse, Messkreis) und
- Änderung der Eigenschaften der Elektronik

in Form temporärer Driften auf den Messvorgang auswirken. Da ein AFM besonders sensibel auf Änderungen der Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftzirkulation) reagiert und die Piezodrift auch nach längerer Betriebszeit nicht vollständig

eliminiert ist, kommt es darüber hinaus zu permanenten Drifterscheinungen. Die Drift beträgt in z-Richtung $\approx 5 \text{ nm/min}$ und führt zu einem Versatz benachbarter Messzeilen. Dieser kann jedoch fast vollständig im Zuge der Datennachbearbeitung kompensiert werden (siehe Abschnitt 4.1.1.2). Für die permanente Lateraldrift wurde ebenfalls ein Wert von $\approx 5 \text{ nm/min}$ ermittelt. In dieser Größenordnung ist die Drift u. U. kritisch für dimensionale Messaufgaben mit erforderlichen Genauigkeiten im nm-Bereich, bei der Ermittlung statistischer Rauheitskenngrößen und -funktionen an stochastisch rauen Oberflächen jedoch vernachlässigbar.

Kalibrierung Das verwendete Messsystem besitzt ein röhrenförmiges Piezoelement, welches die Messspitze relativ zur Probenoberfläche positioniert. Die Ankopplung der Messspitzenbewegung an die SI-Einheit Meter erfolgte mittels kalibrierter Normale.

Die Piezo-Sensitivität (Längenänderung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung) besitzt jedoch eine nichtlineare Kennlinie. In den lateralen Achsen (x- und y-Achse) führt dies zu einer Variation der Sensitivität bei Verwendung verschiedener Messfeldgrößen. Die Kalibrierung wurde deshalb in Abhängigkeit der Messfeldgröße mit separaten Normalen durchgeführt:

- Messfeldgrößen $< 5 \times 5 \mu\text{m}^2$: 2D-Lateralnormal (Hersteller: Nanosensors GmbH) mit $100,0 \text{ nm}$ ($\pm 0,1 \%$; Kalibrierung durch PTB) Nominaldistanz der Strukturen (in x- und y-Richtung),
- Messfeldgrößen im Bereich $[5 \times 5 \mu\text{m}^2; 100 \times 100 \mu\text{m}^2]$: 2D-Lateralnormal (Hersteller: VLSI Standards, Inc.) mit einer Nominaldistanz der Strukturen (in x- und y-Richtung) von $10 \mu\text{m}$ ($\pm 1 \%$; Herstellerangabe).

Die Kalibrierung des weniger ausgedehnten Messbereichs der z-Achse ($\approx 5 \mu\text{m}$) erfolgte mittels eines Stufenhöhennormals (Hersteller: VLSI) mit einer nominalen Stufenhöhe von $199,6 \text{ nm}$ ($\pm 0,7 \%$; Kalibrierung durch PTB).

Die für die Nominaldistanzwerte der Normale angegebenen Unsicherheiten liefern einen direkten Beitrag zur Gesamtmessunsicherheit.

Führungsabweichungen Die nichtlineare und hysteresebehaftete Sensitivität des Piezoelements sowie permanente Drifterscheinungen äußern sich durch Führungsabweichungen der Abtastbewegung in den einzelnen Achsen. Die Röhrengometrie des Piezoelements führt zudem zu einer Kopplung (Übersprechen) der Achsenbewegungen.

Die Führungsabweichungen in den lateralen Achsen (x-Achse: xtx ; y-Achse: yty) sowie das Übersprechen zwischen den lateralen Achsenbewegungen (x- auf y-Achse: xy ; y- auf x-Achse: yx) wurden im Zuge der lateralen Kalibrierung (an 2D-Lateralnormal mit $10 \mu\text{m}$ -Nominaldistanz) teilweise quantifiziert und durch eine softwareseitige Linearisierung der Sensitivitätskennlinie korrigiert. Die verbleibenden Führungsabweichungen liegen bei max. $\pm 2 \%$ (Herstellerangabe) und führen zu einer geringfügig lateral verzerrten Abbildung der Topografie. Die Führungsabweichung in z-Richtung (ztz) beträgt ebenfalls max.

$\pm 2\%$ (Herstellerangabe). Zusammen mit der Unsicherheit der Kalibrierung ergibt sich für die Abtastbewegung in den einzelnen Achsen eine Unsicherheit von ca. $\pm 3\%$. Diese liegt jedoch in einer Größenordnung, die bei der Ermittlung statistischer Rauheitskenngrößen und -funktionen an stochastisch rauen Oberflächen gegenüber anderen Fehlerquellen (siehe Abschnitt 4.1.1.4) vernachlässigt werden kann.

Kritischer äußern sich Führungsabweichungen in Form des Übersprechens der lateralen Achsenbewegungen auf die z-Achse (x- auf z-Achse: xtz ; y- auf z-Achse: ytz). Diese bewirken in Richtung der Messzeilen (schnelle Messachse) Abweichungen von einem konstanten z-Niveau. In Richtung senkrecht zu den Messzeilen (langsame Messachse) kommt es zu einem Versatz benachbarter Messzeilen. Die resultierenden Abweichungen der lateralen Abtastbewegung von der idealen x-y-Ebene wirken sich bei Messfeldgrößen $\gtrsim 50 \times 50 \mu\text{m}^2$ auf die Erfassung von Rauheitskomponenten nahe der unteren PSD-Bandgrenze aus.

Das beim verwendeten Messsystem bezüglich der Messfeldgröße $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ auftretende Übersprechen auf die z-Achse wurde mit Hilfe eines Ebenheitsnormals (absolute Höhenabweichungen von der idealen Ebene $< 2 \text{ nm}$; Kalibrierung durch PTB) charakterisiert. Die PSD der Führungsabweichungen (nach Korrektur des Messzeilenversatzes durch zeilenweise Subtraktion von Regressionsgeraden) ist in Abb. 4.3 (PSD 1) dargestellt.

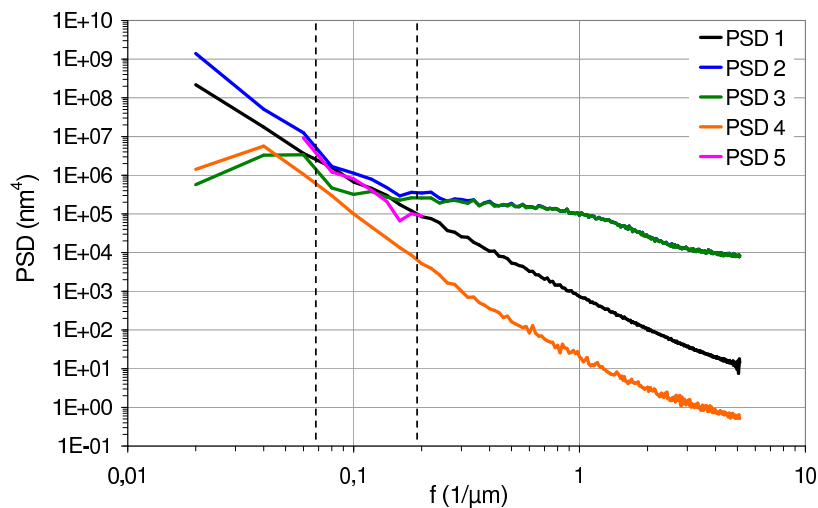


Abbildung 4.3: Führungsabweichungen (Übersprechen der lateralen Achsenbewegungen auf die z-Achse) im $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ -Messfeld: PSD 1 - Führungsabweichungen (direkte Messung an Ebenheitsnormal); PSD 2 - Topografie einer ZrO_2 -Einfachschicht (mit Führungsabweichungen); PSD 3 - Topografie einer ZrO_2 -Einfachschicht (nach Korrektur der Führungsabweichungen); PSD 4 - verbleibende Führungsabweichungen nach Korrektur; PSD 5 - Führungsabweichungen (indirekte Bestimmung durch Vergleich der Schicht-PSDs vor und nach Korrektur). Die unkorrigierten Führungsabweichungen beeinflussen im Ortsfrequenzband $f = [0,066 \mu\text{m}^{-1}; \sim 0,2 \mu\text{m}^{-1}]$ Rauheitskomponenten, die für die Lichtstreuung (bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) relevant sind.

Der Funktionsverlauf der PSD 1 gibt an, ab welcher probenspezifischen kritischen unteren Grenzfrequenz das Rauheitsspektrum einer Oberfläche durch Führungsabweichungen beeinflusst wird. Dies wird anhand der PSD einer ZrO₂-Einfachschicht (Abb. 4.3 auf der vorherigen Seite, PSD 2) deutlich (Korrektur des Messzeilenversatzes durch zeilenweise Subtraktion von Regressionsgeraden). Der Funktionsverlauf wird im Ortsfrequenzbereich $f \lesssim 0,2 \mu\text{m}^{-1}$ durch den Einfluss der Führungsabweichungen dominiert. Davon betroffen ist auch der niederfrequente Teil des Ortsfrequenzbandes, welches für die Lichtstreuung relevant ist (bei $\lambda = 532 \text{ nm}$: $f = [0,066 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$).

Durch eine Korrektur der Messdaten mittels zeilenweiser Subtraktion von Regressionspolynomen 3. Grades konnte jedoch eine weitgehende Eliminierung der enthaltenen Führungsabweichungen erreicht werden (Abb. 4.3, PSD 3). Der Funktionsverlauf der PSD der verbleibenden Führungsabweichungen (Abb. 4.3, PSD 4) verdeutlicht, dass durch diese Korrekturmaßnahme die kritische untere Grenzfrequenz im Falle der ZrO₂-Einfachschicht auf $f \approx 0,08 \mu\text{m}^{-1}$ verringert wurde.

Um zu prüfen, inwieweit durch die Datenmodifikation Anteile der eigentlichen Oberflächenrauheit verloren gehen, wurde die Differenz aus unkorrigierter und korrigierter ZrO₂-PSD (PSD2 – PSD3) berechnet. Die dem eliminierten Rauheitsanteil entsprechende Differenz-PSD (Abb. 4.3, PSD 5) entspricht in ihrem Verlauf in guter Näherung der PSD der direkt am Ebenheitsnormal ermittelten Führungsabweichungen.

Grenzen des Auflösungsvermögens Eine Charakterisierung des lateralen und vertikalen AFM-Auflösungsvermögens ist zum einen interessant im Hinblick auf die Erfassung von Oberflächenstrukturen mit nm-Ausdehnung, die eine benetzungsrelevante Rolle spielen können, zum anderen auch für die Rauheitscharakterisierung an sehr glatten Oberflächen (z. B. superpolierte Glassubstrate, Si-Wafer).

Das laterale Auflösungsvermögen des AFMs wird je nach Messfeldgröße durch unterschiedliche Aspekte bestimmt:

- Messfeldgrößen $\lesssim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$: Die Wechselwirkung der Messspitzengeometrie (nomineller Spitzenradius: $R_{Tip} \approx 10 \text{ nm}$) mit der Topografie führt zu einer probenspezifisch verfälschten Abbildung des Oberflächenprofils. Der Funktionsverlauf einer PSD wird daraufhin ab einer probenspezifisch variierenden oberen Bandgrenze verfälscht wiedergegeben. Dieser Aspekt wird unter Abschnitt 4.1.1.4 eingehender betrachtet. Trotz Verfälschung können Oberflächenstrukturen mit nm-Ausdehnung jedoch aufgelöst, d. h. erkennbar abgebildet werden.
- Messfeldgrößen $\gtrsim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$: Die laterale Auflösung wird durch die Schrittweite der digitalen Abtastung ($\Delta L \gtrsim 20 \text{ nm}$ bei 512×512 Messpunkte) begrenzt. Da der Messpunktabstand im Verhältnis zum Durchmesser der Messspitze ($\approx 20 \text{ nm}$) etwa gleich groß bzw. größer ist, hat die Messspitzengeometrie nur einen geringfügigen Einfluss auf die Topografieabbildung und somit den PSD-Funktionsverlauf (siehe *Skalierungsexperiment* unter Abschnitt 4.1.1.4).

Für die vertikale Auflösung (in z-Richtung) stellt die Schrittweite der digitalen Abtastung ($< 10 \text{ pm}$) keine Begrenzung dar. Vielmehr tritt inhärentes Geräterauschen in Erscheinung,

welches durch eingekoppelte mechanische und akustische Vibrationen sowie elektronisches Rauschen verursacht wird. Das z-Rauschen kann bei geringen vertikalen Ausdehnungen der zu vermessenden Rauheitskomponenten den Funktionsverlauf der PSD signifikant beeinflussen.

Eine praktische Methode der Rauschanalyse ist die Aufzeichnung des z-Signals, während die Messspitze in statischem Kontakt zur Oberfläche steht, ohne eine laterale Achsenbewegung auszuführen („statische“ Rauschanalyse) [90, 91]. Das zeitliche Rauschsignal kann in eine rausch-äquivalente Topografie mit einer definierten Messfeldskalierung transformiert werden, um eine rauschäquivalente PSD zu berechnen. Da die Stärke des Rauschsignals empfindlich von den Parametern des elektronischen Regelkreises abhängt, müssen diese auf die für eine reale Messung innerhalb der definierten Messfeldgröße spezifischen Werte gesetzt werden.

Die Rauschanalyse wurde an einem Si-Wafer durchgeführt. Die geringe hochfrequente Rauheit (Messfeld $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: $\sigma_{rms} < 0,1 \text{ nm}$) dieser Probe minimiert ein Übersprechen lateraler Drifterscheinungen auf das z-Signal. Abbildung 4.4 zeigt die für verschiedene Messfeldgrößen ($0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$; $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) ermittelten rauschäquivalenten PSDs (PSD_n), welche das Untergrundsignal einer AFM-Messung definieren.

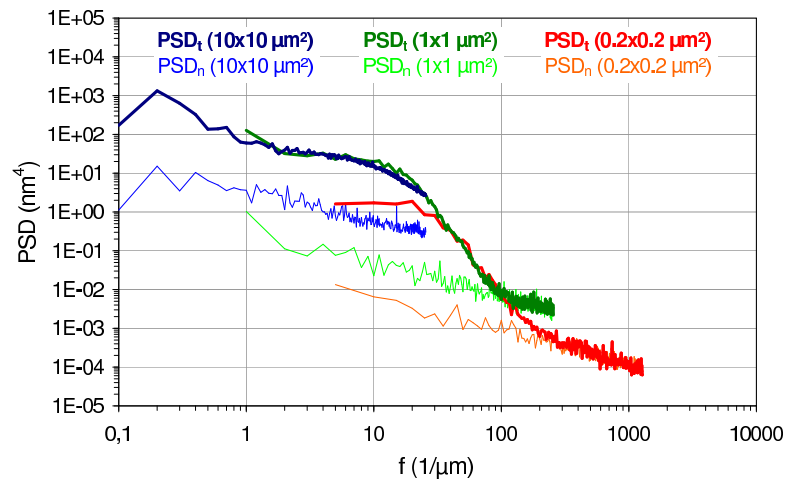


Abbildung 4.4: PSDs eines Si-Wafers (PSD_t) und rauschäquivalente PSDs (PSD_n) für verschiedene Messfeldgrößen ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$).

Anhand eines Vergleichs mit den PSDs der Si-Wafer-Topografie (PSD_t) zeigt sich der Einfluss des Rauschens auf den Funktionsverlauf der Topografie-PSDs. Die PSDs der Messfeldgrößen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ zeigen eine entsprechende Beeinflussung im Bereich ihrer oberen Bandgrenzen. Eine Reduzierung dieses Einflusses kann durch eine Verkleinerung der Messfeldgröße erreicht werden.

Die „statische“ Rauschanalyse wurde unter der Annahme durchgeführt, dass das so ermittelte Gerätesrauschen repräsentativ für die Verhältnisse während eines dynamischen Topografiemessprozesses ist. Um diese Korrelation zu verifizieren, musste eine Rauschanalyse bei lateraler Achsenbewegung durchgeführt werden. Diese ist allerdings im Vergleich zur

„statischen“ Methode sehr unpraktikabel, da das Rauschsignal von einem Topografiesignal separiert werden muss. Die Eliminierung des Topografiesignals ist prinzipiell möglich, indem zwei Messungen in Folge an derselben Probenposition durchgeführt und voneinander subtrahiert werden. Bei der Aufnahme zweidimensionaler Messfelder verhindern laterale Drifterscheinungen allerdings eine Konstanz des Topografiesignals. Aus diesem Grunde erfolgte die Abtastbewegung nur entlang einer Messzeile (x-Achse), ohne eine Bewegung in y-Richtung auszuführen. Werden mehrere Messzeilen nacheinander aufgezeichnet, kann aufgrund der schnellen zeitlichen Folge (typisches Zeitintervall: ≈ 1 s) von einer vernachlässigbaren Beeinflussung des Topografiesignals durch Drifterscheinungen ausgegangen werden. Das quasi konstante Topografiesignal wurde durch eine Subtraktion der Messzeilen eliminiert und das resultierende Differenz-Rauschprofil mit einem Faktor $1/\sqrt{2}$ normiert.

Ein Vergleich der beiden Rauschanalysemethoden, durchgeführt an dem Si-Wafer, zeigte keine signifikanten Unterschiede. Als rauschäquivalente rms-Rauheit wurde mittels „statischer“ Methode $(0,042 \pm 0,003)$ nm (einfache Standardabweichung) und mittels „scannender“ Methode $(0,039 \pm 0,003)$ nm ermittelt. Somit konnte festgestellt werden, dass die Dynamik eines Messprozesses keine signifikanten Rauschkomponenten induziert und die „statische“ Rauschanalyse folglich zur Analyse des Geräterauschens eingesetzt werden kann.

4.1.1.4 Informationsgewinn im Bereich hoher Ortsfrequenzen

Die Abbildung von Oberflächenstrukturen mit lateralen Ausdehnungen $D \lesssim 100$ nm kann je nach vertikaler Strukturausdehnung wesentlich durch die Wechselwirkung der Messspitzengeometrie (Spitzenradius $R_{Tip} \approx 10$ nm) mit der Topografie verfälscht sein. Infolge wird der Funktionsverlauf einer PSD ab einer, von der spezifischen Topografie abhängigen Grenzfrequenz $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$ verfälscht wiedergegeben.

Obwohl AFMs routinemäßig für derartige Messaufgaben (Messfeldgrößen $\lesssim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$) eingesetzt werden, erfolgt in der Literatur nur ansatzweise eine Diskussion der metrologischen Möglichkeiten und Grenzen sowie der Interpretation von Messergebnissen. Die im folgenden aufgeführten Betrachtungen aus der Literatur beziehen sich daher teilweise auch auf alternative taktile Messverfahren (mechanische Profilometrie; Rastertunnelmikroskopie¹ [86]). Obwohl die mechanische Profilometrie in einem niedrigeren Ortsfrequenzbereich arbeitet, ist dennoch eine Übertragung qualitativer Erkenntnisse zur Topografie- und PSD-Verfälschung auf den AFM-Ortsfrequenzbereich möglich. Es handelt sich jeweils um taktile Messverfahren, bei denen sich die geometrische Wechselwirkung zwischen Messspitze und Oberflächentopografie im Wesentlichen nur hinsichtlich der Dimensionen der Messsonden und der zu vermessenden Oberflächenstrukturen unterscheidet.

In [92] wird für mechanische Profilometer angegeben, welche Ortswellenlängen λ_s monoharmonischer Oberflächenprofile der Amplitude A_s von einer Messspitze mit dem Radius R_{Tip} unverfälscht abgebildet werden:

$$\lambda_s > 2\pi\sqrt{A_s R_{Tip}}. \quad (4.4)$$

¹Scanning Tunneling Microscopy - STM

4 Charakterisierungsmethoden

In einigen Veröffentlichungen werden anhand eines Größenvergleichs zwischen der typischen lateralen Dimension D zu vermessender Oberflächenstrukturen und dem Messspitzenradius R_{Tip} verschiedene Klassifizierungen der Topografieanalyse abgeleitet. So erfolgt in [93] für rastertunnelmikroskopische Messungen folgende Einteilung in drei Kategorien, ohne jedoch eine genaue Abgrenzung vorzunehmen:

1. $R_{Tip} \ll D$: Die Messung gibt im Wesentlichen die reale Topografie wieder (Abb. 4.5, links).
2. $R_{Tip} \gg D$: Die Messung spiegelt die Geometrie der Messspitze wider (Abb. 4.5, rechts).
3. $R_{Tip} \approx D$: Die Messung gibt eine durch die Messspitzengeometrie verfälschte Oberflächentopografie wieder (Abb. 4.5, Mitte).

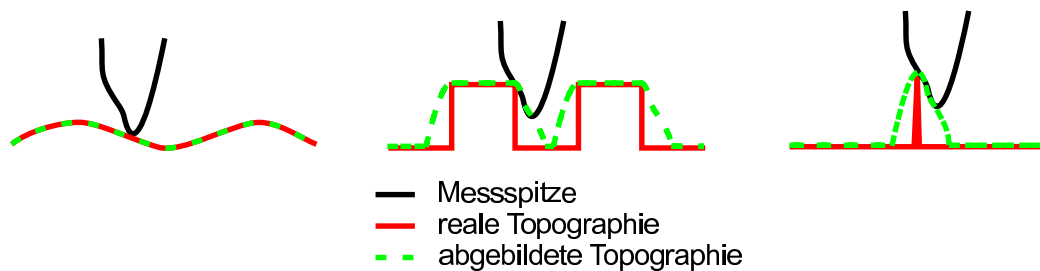


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der in [93] definierten Kategorien der Topografieanalyse.

Für profilometrische Messungen erfolgt in [94] über einen Vergleich des Messspitzenradius R_{Tip} mit dem mittleren Radius $D/2$ der Oberflächenstrukturen eine Einteilung in folgende zwei Kategorien:

1. $R_{Tip} \ll D/2$: Das gemessene Profil wird „aufgeraut“.
2. $R_{Tip} \gg D/2$: Das gemessene Profil wird geglättet.

In diesem Falle wird also von einer generellen Topografieverfälschung ausgegangen.

In [95] erfolgt eine Einteilung der AFM-Topografieanalyse für Oberflächenstrukturen dünner Schichten. Hierbei wird der Krümmungsradius R_{AFM} der charakteristischen kolumnaren Schichtstrukturen [6] anhand der abgebildeten Höhe h und Breite w abgeschätzt:

$$R_{AFM} = \frac{h^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2}{2h}, \quad (4.5)$$

und zum Messspitzenradius R_{Tip} in Relation gesetzt:

1. $R_{AFM}/R_{Tip} > 10$: Die Messung ist aufgrund einer geringen Verfälschung visuell richtig.

4 Charakterisierungsmethoden

2. $2 < R_{AFM}/R_{Tip} < 10$: Trotz signifikanter Verfälschung wird die generelle Oberflächenstruktur reflektiert.
3. $R_{AFM}/R_{Tip} < 2$: Die Messung ist nicht mehr repräsentativ, da die meisten Oberflächenstrukturen zu stark verfälscht bzw. nicht mehr abgebildet werden.

In der Literatur finden sich auch Hinweise auf die Verfälschung von PSDs durch den Messspitzeneinfluss. In [94] wird für die mechanische Profilometrie angenommen, dass das Rauheitsspektrum für Ortsfrequenzen unterhalb einer kritischen Frequenz f_c unverfälscht wiedergegeben wird, darüber hinaus jedoch ein charakteristisches Absinken des Spektrums ($\propto f^{-4}$) stattfindet (Abb. 4.6). Das Profil wird also analog einer Tiefpass-Filterung durch die Messspitze geglättet. Der Wert der kritischen Frequenz ist von der spezifischen Topografie anhängig.

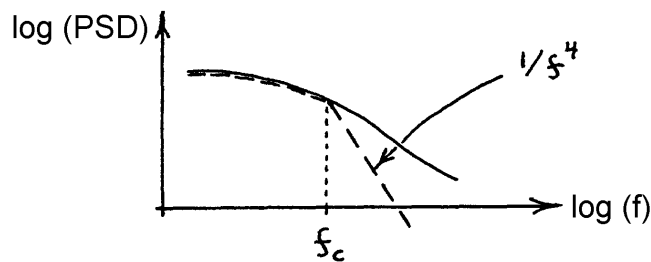


Abbildung 4.6: Charakteristische Verfälschung einer PSD ab einer kritischen Frequenz f_c infolge der Profilverfälschung durch die Messspitze [94].

In [96] wird diese Annahme durch simulierte Profilometermessungen an computergenerierten Rauheitsprofilen, deren PSDs mittels ABC-Modell (siehe Abschnitt 2.2.3) beschrieben werden können, bestätigt. Es kommt zu einem charakteristischen Absinken der PSD ab einer, je nach Rauheitscharakteristik variierenden kritischen Frequenz f_c . In [97] werden entsprechende Simulationen für fraktale Rauheitsprofile durchgeführt. Profilspezifisch variiert neben der kritischen Frequenz auch der exponentielle Abfall im verfälschten Funktionsabschnitt ($f > f_c$).

Simulationsexperimente für zweidimensionale isotrope Rauheitsprofile (PSD-Funktionsverlauf entspricht ABC-Modellfunktion) werden in [98] beschrieben. Wiederum werden die Annahmen von [94] bestätigt, wobei es profilspezifisch zur Variation der kritischen Frequenz sowie des exponentiellen Abfalls im verfälschten Funktionsabschnitt kommt.

Im Kontrast zu jenen Simulationen, die eine Verfälschung der PSD im hochfrequenten Teil dokumentieren, stehen die in [99] beschriebenen Untersuchungen an computergenerierten kolumnaren Schichtstrukturen. Hier traten hauptsächlich Verfälschungen im niederfrequenten Teil der PSD auf, welche auf die allgemeine Nichtlinearität von taktilen Topografiemessverfahren zurückgeführt werden.

Infolge der Nichtlinearität besitzt ein solches Messsystem weder im Ortsraum, noch im Frequenzraum, eine inhärente, d. h. vom Messobjekt unabhängige Übertragungsfunktion

[100]. Die Nichtlinearität führt im Frequenzraum dazu, dass aus der Amplitude des Ausgangssignals (bei einer bestimmten Ortsfrequenz) nicht auf die Amplitude des Eingangssignals geschlossen werden kann. Im Ortsraum können infolge der Nichtlinearität aus einer verfälscht abgebildeten Topografie keine Rückschlüsse auf die Originaltopografie gezogen werden, selbst wenn die Geometrie der Messspitze exakt bekannt ist [101].

In [102] wurde anhand computergenerierter kolumnarer Schichtstrukturen die Profilverfälschung modelliert und versucht, durch Inversion des Abbildungsprozesses, das Originalprofil zu rekonstruieren. Wie in Abb. 4.7 dargestellt, erzeugt ein solcher Rekonstruktionsprozess [103] jedoch prinzipiell nur eine Einhüllende des Originalprofils. Die PSD des rekonstruierten Profils unterscheidet sich nur unwesentlich von der PSD des verfälschten Profils, da die bei der Abbildung eliminierten hochfrequenten Rauheitsanteile des Originalprofils nicht rekonstruiert werden.

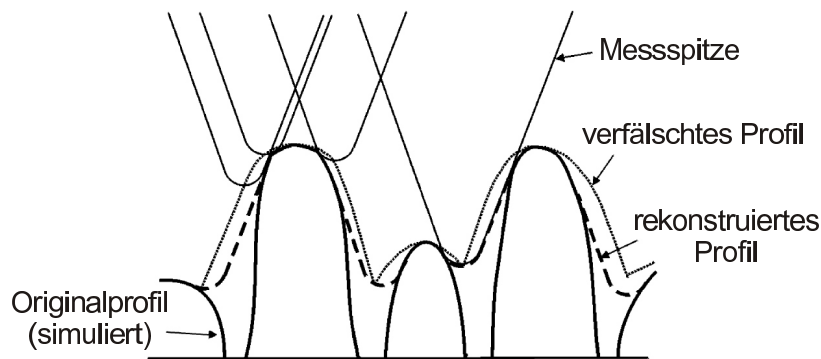


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der verfälschten Abbildung kolumnarer Schichtstrukturen durch die AFM-Messspitze sowie eines (aus dem verfälschten Profil) rekonstruierten Profils [102].

Alle Simulationsexperimente zeigen eine Abhängigkeit der Profilverfälschung von der spezifischen Topografie einer Probe, welche eine Übertragung quantitativer Aussagen auf unbekannte Proben prinzipiell unmöglich macht. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Verallgemeinerung der Aussagen in qualitativer Weise möglich ist, solange es sich um Topografien desselben Typs, d. h. mit qualitativ ähnlichen Oberflächenstrukturen (z. B. kolumnare Schichtstrukturen) handelt.

In Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Korrelation von Rauheits- und Benetzungseigenschaften stellt sich die Frage, inwieweit beim Vergleich von Topografien desselben Typs die Relationen der Rauheitscharakteristika trotz Profilverfälschung erhalten bleiben. Die zur Klärung notwendigen quantitativen Aussagen zur Verfälschung zweidimensionaler isotroper PSDs sind nur sehr begrenzt aus der Literatur verfügbar. Entsprechende Simulationen in [98] beschränken sich zudem auf den Ortsfrequenzbereich $f \leq 3 \mu\text{m}^{-1}$.

Um den Einfluss der Messspitze auf die Erfassung zweidimensionaler isotroper PSDs an Oberflächenstrukturen mit lateraler Ausdehnung $D \lesssim 100 \text{ nm}$ näher zu analysieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Als Vorteil einer experimentellen Untersuchungsmethode gegenüber Simulationsmethoden wird

die Nicht-Idealisierung der Messspitzengeometrie und der Probe-Sonde-Wechselwirkung gesehen.

Im Vorfeld der Untersuchungen erfolgte eine Einteilung der Topografienanalyse hinsichtlich der im Rauheitsspektrum bei bestimmten Ortsfrequenzen erfassten Rauheitskomponenten. Als Modifikation der Klassifizierungen von [93, 95] wurde der Messspitzenradius R_{Tip} nicht mit lateralen Strukturgrößen oder lokalen Krümmungsradien verglichen, sondern ein PSD-bezogener Vergleich mit einer spezifischen Ortswellenlänge λ_s (Ortsfrequenz $f = 1/\lambda_s$) innerhalb des erfassten Rauheitsspektrums vorgenommen (Tab. 4.1).

Kategorie	Kriterium	Klassifizierung
1	$R_{Tip} \ll \lambda_s$	Rauheitskomponente wird „getreu“ wiedergegeben.
2	$R_{Tip} \approx \lambda_s$	Rauheitskomponente wird verfälscht wiedergegeben; Rauheitsinformationen sind aber enthalten.
3	$R_{Tip} \gg \lambda_s$	Messung enthält keine verwertbare Information über die Rauheitskomponente.

Tabelle 4.1: Klassifizierung der Analyse von Oberflächentopografien durch den Vergleich des Messspitzenradius R_{Tip} mit einer spezifischen Ortswellenlänge λ_s innerhalb des erfassten Rauheitsspektrums.

Für die Topografienanalyse entsprechend Kategorie 2 wird die essentielle Aussage getroffen, dass die Topografieanalyse trotz Profilverfälschung verwertbare PSD-Informationen liefert. Mit Hilfe der experimentellen Untersuchungen an verschiedenen charakteristischen Oberflächenstrukturen sollte dieser Informationsgehalt für die Messfeldgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^{-1}$ abgeschätzt werden. In Vorbereitung wurden zunächst die Geometrien der verwendeten Messspitzen charakterisiert.

Charakterisierung der Messspitze Zur Analyse der Messspitzengeometrie wurde die Methode der *blinden Spitzenrekonstruktion* [103, 104] verwendet. Bei dieser Methode wird die Messspitzengeometrie direkt aus der verfälscht abgebildeten Topografie einer Teststruktur rekonstruiert.

Der Abbildungsprozess entspricht mathematisch einer als *Dilation* bezeichneten morphologischen Rechenoperation. Wie in Abb. 4.8 auf der nächsten Seite (links) anhand eines Höhenprofils schematisch dargestellt ist, kann die durch die Dilation erzeugte Profilabbildung modellmäßig beschrieben werden, indem die Geometrie der Messspitze durch ihren tiefsten Punkt reflektiert und an diesem Punkt entlang des originalen Höhenprofils geführt wird. Die durch die Messspitzenkontur erzeugte Einhüllende beschreibt die Profilabbildung. Dieser nichtlineare Abbildungsvorgang wird in der Literatur oftmals fälschlich als *Faltung* bezeichnet, jedoch steht er in keinem Zusammenhang zur linearen und invertierbaren Fourierfaltung [101].

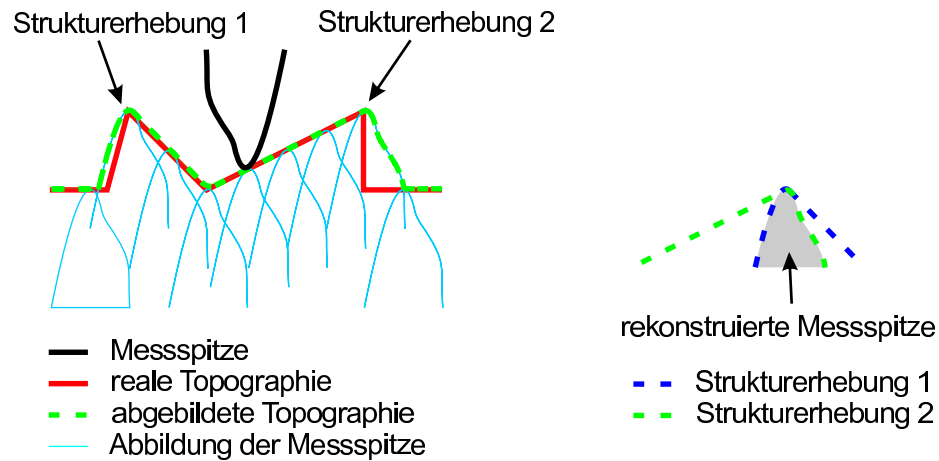


Abbildung 4.8: links: Abbildung der Messspitzengeometrie an der realen Topografie (Dilatation) [Anlehnung an [103]]; rechts: Prinzip der Rekonstruktion der Sondengeometrie bei der blinden Spitzenrekonstruktion.

Der Vorteil der blinden Spitzenrekonstruktion gegenüber anderen Verfahren zur Messspitzencharakterisierung [101, 105, 106] ist, dass die zur Messspitzenabbildung verwendeten Oberflächenstrukturen in ihrer Geometrie nicht zwingend bekannt und damit durch eine unabhängige Messmethode charakterisiert sein müssen. Voraussetzung ist jedoch eine stochastisch raue Oberfläche mit extrem scharfkantigen, isotrop angeordneten Strukturen mit hohen lokalen Neigungswinkeln. Unter der Voraussetzung, dass die Rundungsradien der Strukturkanten klein gegenüber dem Radius der analysierten Messspitze ist, kann die reale Messspitzengeometrie in guter Näherung rekonstruiert werden. Als entsprechende Oberfläche fand eine spezielle Titanschicht mit schollenartigen Oberflächenstrukturen (TipCheckTM-Probe) Anwendung.

Um aus der verfälscht abgebildeten Topografie der Titanschicht jenen Geometrieanteil der Messspitze zu rekonstruieren, welcher mit der Oberfläche in Kontakt stand, wurden zunächst signifikante lokale Strukturerebungen identifiziert. Die lokalen Topografien in der Umgebung dieser Erhebungen wurden rechentechnisch so überlagert, dass die jeweiligen Höhenmaxima in einem Punkt vereint sind (Abb. 4.8, rechts). Die in alle Oberflächenrichtungen durch die überlappenden Höhendaten erzeugte innerste Schnittmenge wurde als dreidimensionale Rekonstruktion der Messspitzengeometrie definiert [107].

Abbildung 4.9 auf der nächsten Seite zeigt die Topografie der Titanschicht:

1. verfälscht durch die Messung mit einer Standard-Si-Messspitze im Tapping Mode (linkes Bild),
2. verfälscht durch die Messung mit einer stark degradierten Si₃N₄-Messspitze im Contact Mode (rechtes Bild).

Die aus den Topografiedaten rekonstruierten Geometrien der Messspitzen sind in Abb. 4.10 dargestellt. Eine Approximation der Messspitzengeometrien durch eine idealisierte Halb-

4 Charakterisierungsmethoden

kugel ergab für die Standard-Si-Messspitze in guter Übereinstimmung mit den Nominalwertangaben des Herstellers einen Spitzenradius von $\approx 10\text{ nm}$, für die degradierte Si_3N_4 -Messspitze wurde ein Spitzenradius von $\approx 130\text{ nm}$ ermittelt.

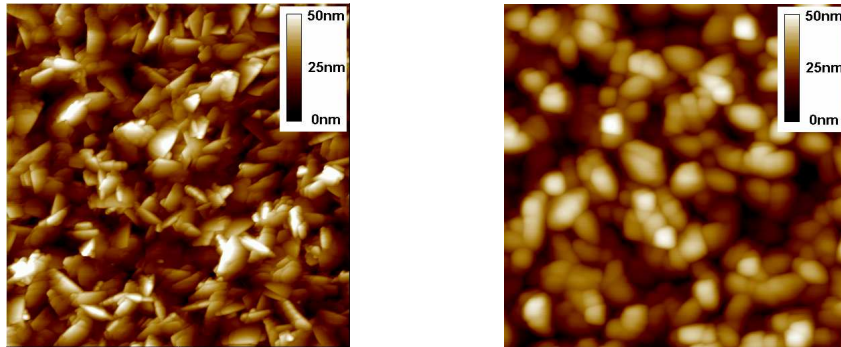


Abbildung 4.9: Topografie der TipCheckTM-Probe (Messfeldgröße: $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$); links: gemessen mit einer Standard-Si-Messspitze im Tapping Mode; rechts: gemessen mit einer degradierten Si_3N_4 -Messspitze im Contact Mode.

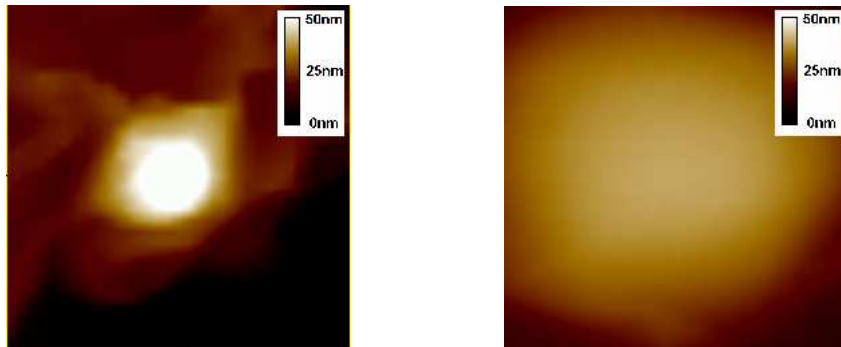


Abbildung 4.10: Mittels blinder Spitzenrekonstruktion ermittelte Messspitzengeometrien (Bildfeldgröße: $0,12 \times 0,12\ \mu\text{m}^2$); links: Standard-Si-Messspitze ($R_{\text{Tip}} \approx 10\text{ nm}$); rechts: stark degradierte Si_3N_4 -Messspitze ($R_{\text{Tip}} \approx 130\text{ nm}$).

Nachteil dieser Methode ist ihre Sensitivität gegenüber Signalrauschen, den Parametern des AFM-Regelkreises, sowie eine potentielle Degradation der Messspitze während der Charakterisierung [108].

Skalierungsexperiment Die Ermittlung der Verfälschung eines Rauheitsspektrums durch die Messspitze ist prinzipiell nur durch einen Vergleich der gemessenen, verfälschten Topografie mit der realen, unverfälschten Topografie möglich. Es besteht jedoch das Problem, dass die reale Topografie von Oberflächenstrukturen mit lateraler Ausdehnung $D \lesssim 100\text{ nm}$ unbekannt ist. Davon betroffen ist auch die Topografieanalyse in Messfeldern $\lesssim 1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ (Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 1\ \mu\text{m}^{-1}$).

Die Erfassung einer von der Messspitzengeometrie unbeeinflussten Topografie (Kategorie 1 entsprechend Tab. 4.1 auf Seite 57) ist nur gegeben, wenn die kleinste digital auf-

4 Charakterisierungsmethoden

lösbarer Ortswellenlänge wesentlich größer als der Spitzenradius ($R_{Tip} \approx 10 \text{ nm}$) ist. Bei einer Messfeldgröße von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Ortsfrequenzbereich $f = [0, 1 \mu\text{m}^{-1}; 25, 6 \mu\text{m}^{-1}]$) ist diese Voraussetzung weitgehend erfüllt. Bei der oberen Grenzfrequenz $f_{max} = 25, 6 \mu\text{m}^{-1}$ beträgt das Verhältnis von Ortswellenlänge zu Spitzenradius ≈ 4 , bei $f = 10 \mu\text{m}^{-1}$ ist es mit ≈ 10 als ausreichend groß zu betrachten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Rauheitskomponenten im größten Teil des erfassten Ortsfrequenzbereichs nicht durch den Einfluss der Messspitzengeometrie verfälscht sind.

Da somit die reale Topografie im Messfeld $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ in guter Näherung erfasst werden kann, wurden die experimentellen Untersuchungen zum Messspitzeneinfluss im Messfeld $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ersatzweise im Messfeld $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ durchgeführt und somit die zu untersuchende Problematik durch Skalierung in einen niedrigeren Ortsfrequenzbereich transformiert. Das entwickelte Konzept dieses „Skalierungsexperiments“ ist in Abb. 4.11 schematisch dargestellt [91, 109].

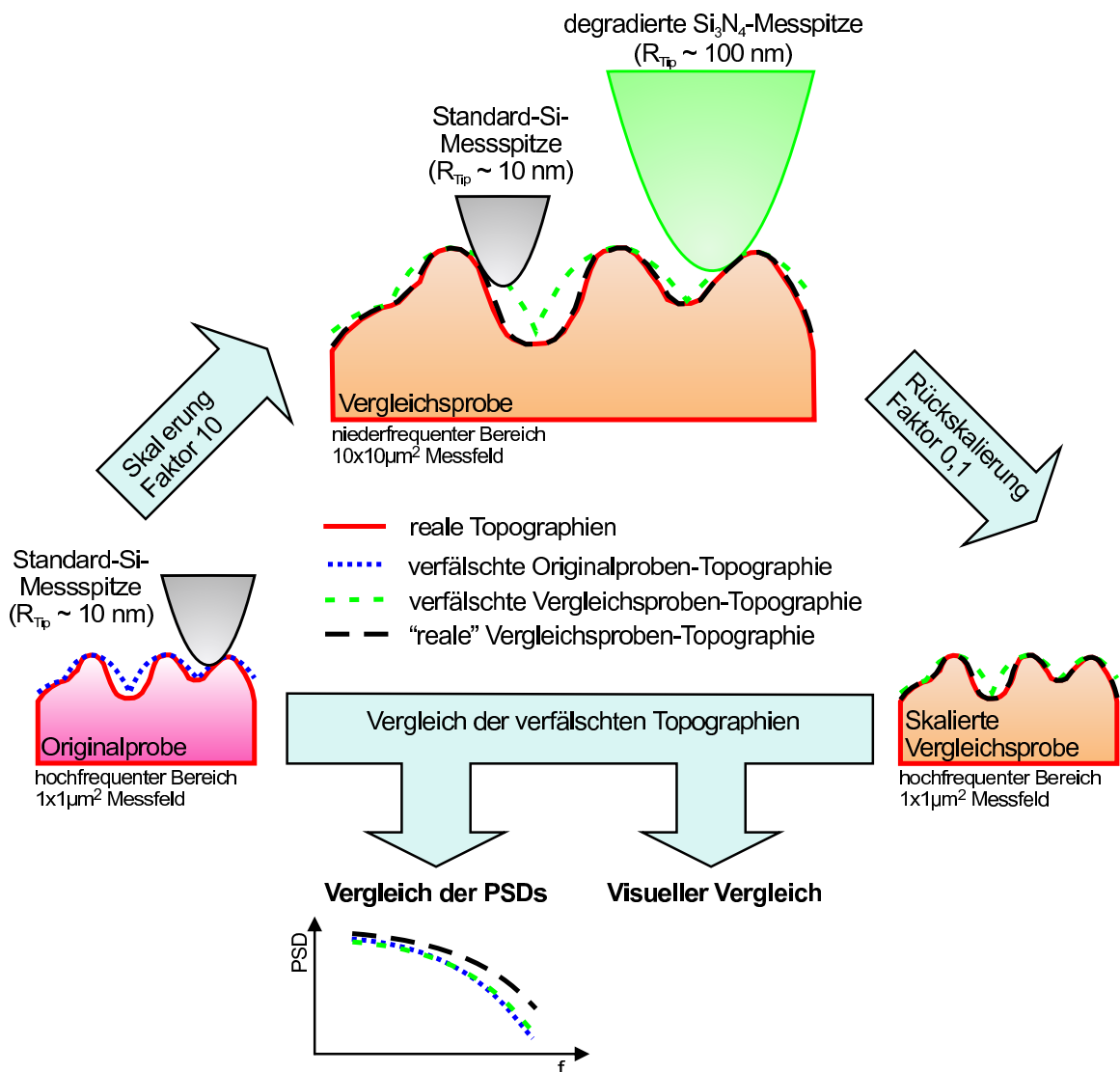


Abbildung 4.11: Prinzip des Skalierungsexperiments.

Zunächst wurde eine Probe, die hinsichtlich ihrer Topografieverfälschung im $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld beurteilt werden soll (nachfolgend *Originalprobe* genannt) mit einer Standard-Si-Messspitze ($R_{Tip} \approx 10\text{nm}$) vermessen. Im niederfrequenten Bereich (Messfeldgröße: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) fanden anschließend Untersuchungen an einer sogenannten *Vergleichsprobe* statt. Bei der Auswahl einer Vergleichsprobe aus einem Probenfundus wurde darauf geachtet, dass diese über Oberflächenstrukturen verfügt, die in Form und Verteilung denen der Originalprobe ähnlich, jedoch hinsichtlich ihrer Dimensionen (lateral und vertikal) etwa um den Skalierungsfaktor 10 größer sind. An einer Vergleichsprobe wurden Topografiemessungen unter Verwendung unterschiedlicher Messspitzen durchgeführt:

1. Mit einer Standard-Si-Messspitze wurde unter Vernachlässigung geringfügiger Messunsicherheiten durch Führungsabweichungen, Rauschen und Regelkreisträgheit die quasi unverfälschte („reale“) Topografie im Tapping Mode erfasst (Kategorie 1 entsprechend Tab. 4.1 auf Seite 57).
2. Durch die Messung mit einer „groben“ Messspitze, deren Spitzenradius verglichen mit der Standard-Si-Messspitze etwa um den Skalierungsfaktor 10 größer ist, wird eine verfälschte Topografie (Kategorie 2 entsprechend Tab. 4.1) erfasst. Hierfür wurden Si_3N_4 -Messspitzen im Contact Mode eingesetzt, deren Spitzenradien im Vorfeld durch gezielten Degradation auf Werte von $R_{Tip} \approx 100\text{nm}$ eingestellt wurden. Die Degradation erfolgte mittels wiederholter Messvorgänge an der Titanschicht der TipCheckTM-Probe bei relativ starker Probe-Sonde-Wechselwirkung infolge des Contact Modes.

Um die an der Vergleichsprobe gewonnenen Erkenntnisse zur Topografieverfälschung auf die Originalprobe übertragen zu können, wurden die Bilder der verfälschten und der „realen“ Vergleichsproben-Topografie anschließend auf die Messfeldgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ herunterskaliert (lateral und vertikaler Skalierungsfaktor: 0,1) und die entsprechenden PSDs berechnet.

Bei einer skalenunabhängigen Ähnlichkeit der verfälschten Topografien von Original- und Vergleichsprobe ist es gerechtfertigt, die an der Vergleichsprobe gewonnenen Erkenntnisse zur Topografie- und PSD-Verfälschung in qualitativer Weise auf die Originalprobe zu übertragen. Es gilt die Annahme, dass die Originalprobe im $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld eine tendenziell ähnliche Verfälschung durch die Standard-Si-Messspitze erfahren hat, wie die Vergleichsprobe im $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Messfeld durch die „grobe“ Si_3N_4 -Messspitze. Unter Tendenz der Verfälschung wird hierbei eine Über- oder Unterbewertung von PSD-Funktionsabschnitten verstanden. Die quantitative Verfälschung der PSD einer Vergleichsprobe kann jedoch nicht auf die Originalprobe, deren reale Topografie weiterhin unbekannt bleibt, übertragen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Messspitzeneinfluss primär für kolumnare Schichtstrukturen untersucht werden. Diese gelten als potentiell geeignet, ultrahydrophobe transparente Oberflächen zu realisieren (siehe Abschnitte 3.3 und 5.2).

Das Skalierungsexperiment wurde diesbezüglich exemplarisch an einer SnO_2 -Schicht (Originalprobe; Beschichtungsverfahren: Magnetron-Sputtern) durchgeführt [91, 109].

4 Charakterisierungsmethoden

Die durch die Standard-Si-Messspitze verfälschten Oberflächenstrukturen besitzen eine typische laterale Dimension von ca. 20 nm (Abb. 4.12). Die Auswahl der SnO₂-Einfachschicht erfolgte aufgrund der Tatsache, dass ihr eine geeignete Vergleichsprobe, ein fluoridisches Mehrschichtsystem, aus dem bestehenden Probenfundus zugeordnet werden konnte. Die durch Messungen im 10 × 10 μm²-Messfeld ermittelte „reale“ und verfälschte Topografie der Vergleichsprobe ist in Abb. 4.13 dargestellt.

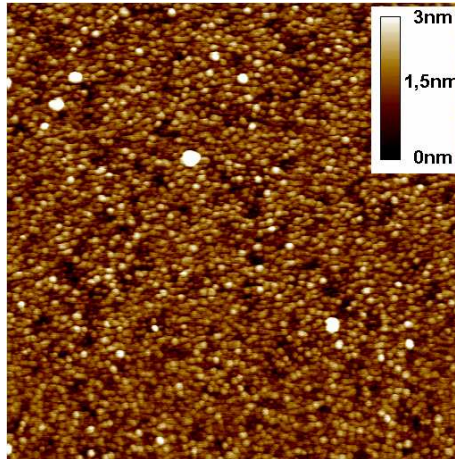


Abbildung 4.12: SnO₂ (Originalprobe; Messfeldgröße: 1 × 1 μm²); mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 0,49$ nm).

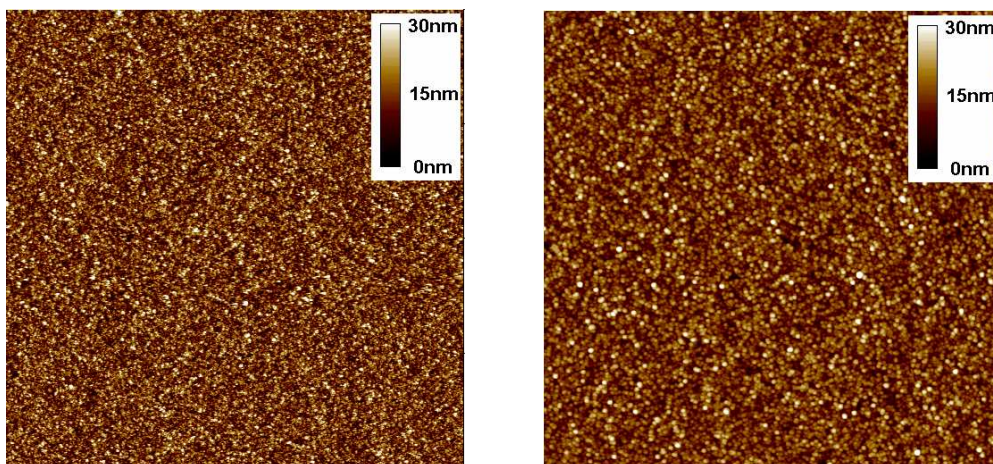


Abbildung 4.13: Fluoridisches Schichtsystem (Vergleichsprobe; Messfeldgröße: 10 × 10 μm²); links: mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene „reale“ Topografie ($\sigma_{rms} = 5,5$ nm); rechts: mit der „groben“ Si₃N₄-Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 4,3$ nm).

Die verfälschten Topografien beider Proben weisen eine skalenunabhängige Ähnlichkeit auf. Das laterale und vertikale Strukturgrößenverhältnis entspricht etwa dem Skalierungsfaktor. Der visuelle Vergleich von „realer“ und verfälschter Topografie der Vergleichsprobe zeigt folgenden Einfluss der Messspitze:

4 Charakterisierungsmethoden

1. eine lateral vergrößerte Abbildung der Oberflächenstrukturen (Vergleich der typischen lateralen Dimension D),
2. eine vertikal verkleinerte Abbildung der Oberflächenstrukturen (Vergleich der rms-Rauheit σ_{rms}).

In Abbildung 4.14 erfolgt eine Gegenüberstellung der PSDs von Vergleichsprobe (nach Skalierung auf die Messfeldgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) und Originalprobe. Da die PSDs der verfälschten Topografien von Original- und Vergleichsprobe einen ähnlichen, insbesondere im Ortsfrequenzbereich $f \approx [30 \mu\text{m}^{-1}; 250 \mu\text{m}^{-1}]$ gut übereinstimmenden Kurvenverlauf besitzen, ist es gerechtfertigt, die an der Vergleichsprobe gewonnenen Erkenntnisse zur PSD-Verfälschung in qualitativer Weise auf die Originalprobe zu übertragen.

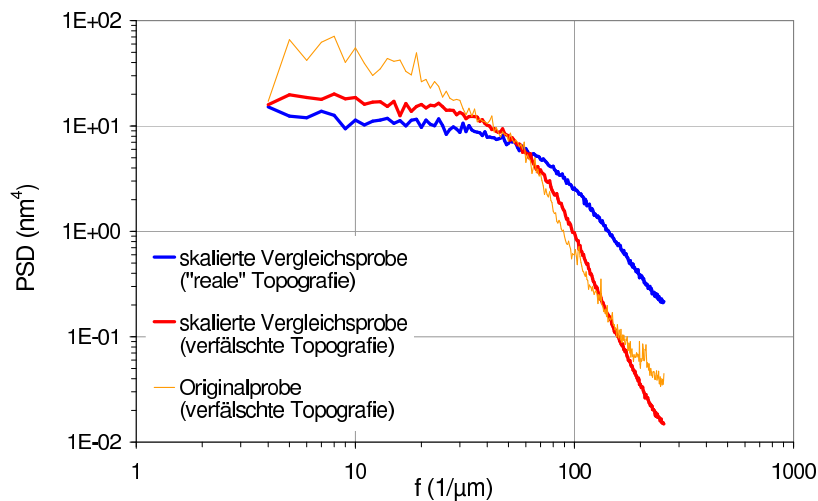


Abbildung 4.14: Skalierungsexperiment an kolumnaren Schichtstrukturen: Vergleich der PSDs von Vergleichsprobe (fluoridisches Mehrschichtsystem; nach Rückskalierung ins $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld) und Originalprobe (SnO_2 -Einfachschicht).

Gegenüber der PSD der „realen“ Vergleichsproben-Topografie ist im hohen Ortsfrequenzbereich $f \approx [60 \mu\text{m}^{-1}; 250 \mu\text{m}^{-1}]$ mit steigender Ortsfrequenz eine zunehmende Unterbewertung der verfälschten PSDs zu beobachten. Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit dem in der Literatur anhand von Simulationsexperimenten für kolumnare Schichtstrukturen dokumentierten Absinken des Rauheitsspektrums ab einer kritische Frequenz f_c [94, 96, 97, 98].

Bei den Rauheitskomponenten im darunterliegenden Ortsfrequenzbereich $f \approx [5 \mu\text{m}^{-1}; 60 \mu\text{m}^{-1}]$ kann eine Überbewertung der verfälschten Vergleichsproben-PSD festgestellt werden. Diese steht im Zusammenhang mit der lateral vergrößerten Strukturabbildung und ist eine Konsequenz der Nichtlinearität des Messsystems. Selbst bei einer Ortswellenlänge $\lambda_s = 200 \text{nm}$ ($f = 5 \mu\text{m}^{-1}$), dem ≈ 20 fachen des Messspitzenradius, ist dieser Einfluss der Messspitze noch existent. Für kolumnare Schichtstrukturen ist diese Tendenz der PSD-Verfälschung in der Literatur relativ selten dokumentiert [99].

4 Charakterisierungsmethoden

Obwohl in der Literatur üblicherweise nur jeweils eine der genannten Verfälschungstendenzen erwähnt wird, ist anzunehmen, dass deren gleichzeitiges Auftreten typisch für die Topografieverfälschung kolumnarer Schichtstrukturen im $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld ist.

Hinsichtlich der quantitativen Aussagefähigkeit des Skalierungsexperiments soll nochmals betont werden, dass aus der PSD-Verfälschung der Vergleichsprobe keine gesicherte Information über die absolute Verfälschung der Originalproben-PSD abgeleitet werden kann. Die quantitativen Aussagen können höchstens im Sinne einer potentiell möglichen PSD-Verfälschung auf die Originalprobe übertragen werden. Dieser konkrete Fall setzt die Annahme voraus, dass die unbekannte reale Topografie der Originalprobe im $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld eine qualitative Ähnlichkeit mit der „realen“ Topografie der Vergleichsprobe im $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Messfeld (Abb. 4.13 auf Seite 62, links) besitzt. Um dieser Voraussetzung zu genügen, müsste die reale laterale Ausdehnung der Oberflächenstrukturen der Originalprobe entsprechend im Bereich $D \approx [5 \text{ nm}; 10 \text{ nm}]$ liegen.

Ein weiteres Skalierungsexperiment wurde zur Untersuchung der Topografieverfälschung deterministischer Nanopartikel-Oberflächenstrukturen durchgeführt. Als Originalprobe wurde eine Oberfläche aus dicht gepackten SiO_2 -Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 20 nm verwendet (Abb. 4.15).

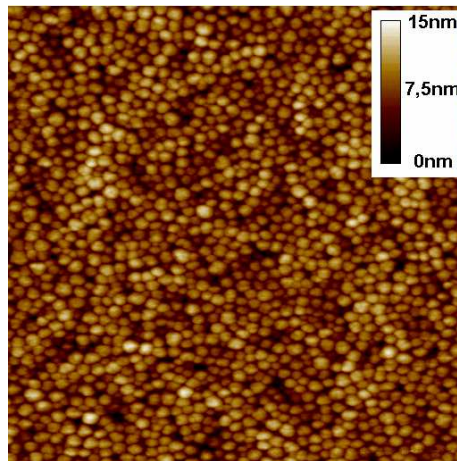


Abbildung 4.15: SiO_2 -Nanopartikel (Originalprobe; Messfeldgröße: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$); mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 2,2 \text{ nm}$).

Als Vergleichsprobe für die Messungen im $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Messfeld wurde eine Oberfläche dicht gepackter Polystyrene-Nanopartikel ausgewählt. Dem Skalierungsverhältnis entsprechend betrug der Partikeldurchmesser ca. 200 nm. Abbildung 4.16 auf der nächsten Seite zeigt die „reale“ und verfälschte Topografie.

Die visuelle Gegenüberstellung der Topografien zeigt folgenden Einfluss der Messspitze:

1. keine Veränderung der lateralen Strukturausdehnung (mittlerer Durchmesser),
2. eine vertikal verkleinerte Abbildung der Oberflächenstrukturen (Vergleich der rms-Rauheiten σ_{rms}).

4 Charakterisierungsmethoden

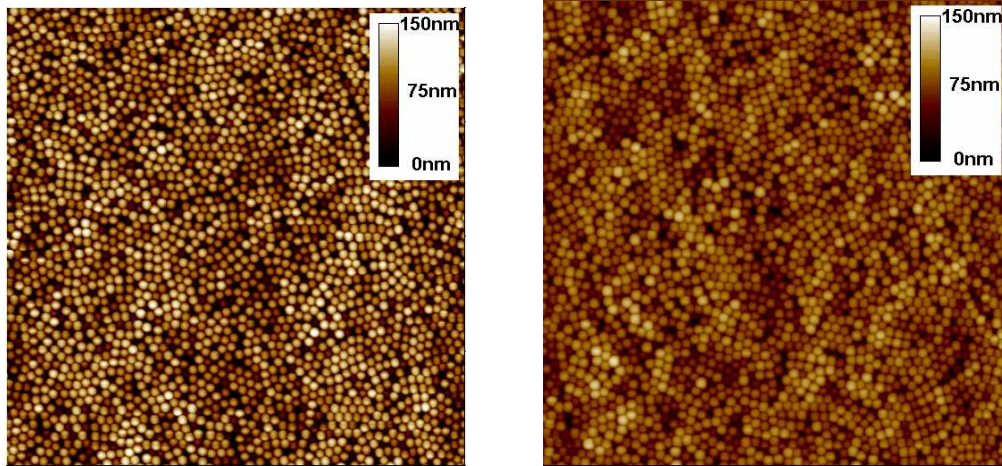


Abbildung 4.16: Polystyrene-Nanopartikel (Vergleichsprobe; Messfeldgröße: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$); links: mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene „reale“ Topografie ($\sigma_{rms} = 36,0 \text{ nm}$); rechts: mit der „groben“ Si_3N_4 -Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 19,5 \text{ nm}$).

Die PSDs der verfälschten Topografien von Vergleichsprobe (nach Skalierung auf die Messfeldgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$) und Originalprobe zeigten einen ähnlichen Kurvenverlauf (Abb. 4.17).

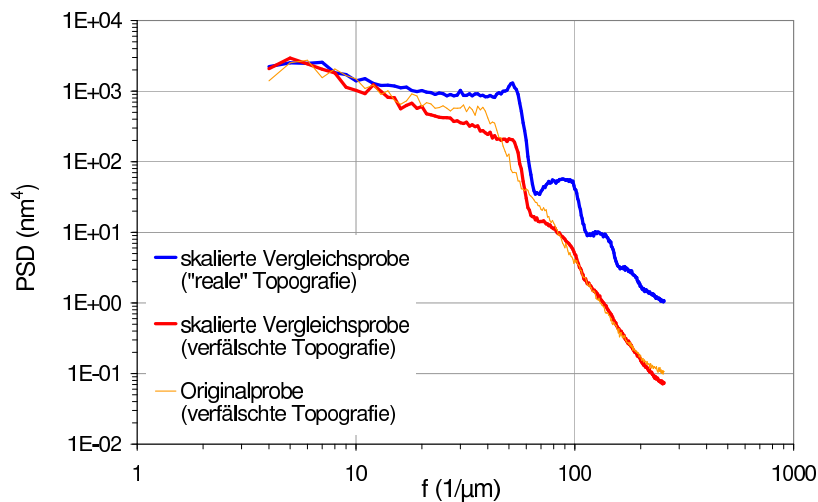


Abbildung 4.17: Skalierungsexperiment an deterministischen Strukturen: Vergleich der PSDs von Vergleichsprobe (Polystyrene-Nanopartikel; nach Rückskalierung ins $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld) und Originalprobe (SiO_2 -Nanopartikel).

Ein Vergleich mit der PSD der „realen“ Topografie der Vergleichsprobe zeigt einen deutlichen Verlust von Rauheitsanteilen für Ortsfrequenzen $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$. Die für den PSD-Funktionsverlauf einer deterministischen Struktur typischen multiplen lokalen Maxima (Grund- und Oberfrequenzen der Strukturperiode) treten infolge des Messspitzeneinflusses weniger signifikant in Erscheinung. Im Gegensatz zu den kolumnaren Schichtstrukturen tritt jedoch keine PSD-Überbewertung in Verbindung mit einer lateral vergrößerten Strukturabbildung auf.

Informationsgehalt verfälschter Topografien Wie gezeigt wurde, ist die quantitative Verfälschung der zweidimensionalen isotropen PSD von der spezifischen Rauheitscharakteristik einer Oberfläche abhängig. Trotz signifikant verfälschter Wiedergabe von Rauheitskomponenten, speziell im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$, stellt sich die Frage, wie der verbleibende Informationsgehalt interpretiert und verwertet werden kann.

Hinsichtlich der Aufgabenstellung dieser Arbeit galt es insbesondere zu untersuchen, inwieweit der Informationsgehalt für einen Vergleich von Oberflächen mit qualitativ ähnlichen, jedoch (lateral und vertikal) unterschiedlich dimensionierten Rauheitsstrukturen genutzt werden kann. Dieser Aspekt war von besonderer Bedeutung für die Charakterisierung optischer Schichten, die im Rahmen von Versuchsserien zur Entwicklung ultrahydrophober transparenter Glasbeschichtungen hergestellt wurden (siehe Abschnitt 5.2). Durch die Variation der Beschichtungsparameter wurde gezielt die Rauheitscharakteristik der Schichtoberfläche variiert, um die im Designprozess (siehe Abschnitt 3.5.1) definierten Anforderungen zu realisieren. Für einen Probenvergleich war es jedoch notwendig, trotz eines reduzierten Informationsgehalts eine Differenzierung der Rauheitscharakteristika der qualitativ ähnlichen, jedoch unterschiedlich dimensionierten kolumnaren Schichtstrukturen vorzunehmen.

Die Untersuchung dieses Sachverhalts fand an zwei Polymerproben (PMMA) statt, deren Oberflächen mittels eines Plasmaätzprozesses strukturiert wurden². Infolge unterschiedlicher Prozessparameter wiesen die Oberflächen qualitativ ähnliche, jedoch dimensional unterschiedliche Rauheitsstrukturen auf. Die Rauheitsstrukturen sind kolumnaren Schichtstrukturen ähnlich, verfügen jedoch über eine größere (laterale und vertikale) Ausdehnung. Im Messfeld $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ erfolgte die Vermessung mittels Standard-Si-Messspitze und „grober“ Si_3N_4 -Messspitze. Die Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen eine Gegenüberstellung der jeweiligen „realen“ und verfälschten Topografie beider Proben.

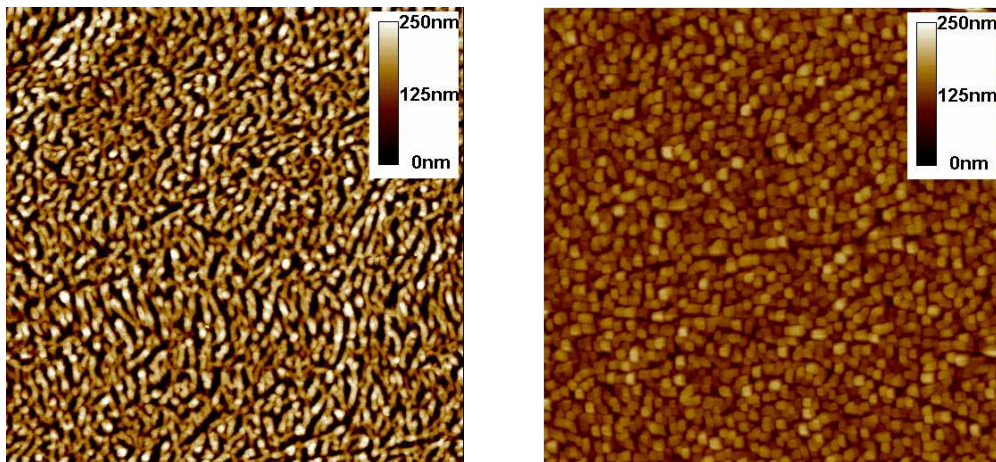


Abbildung 4.18: Plasmageätzte PMMA-Probe 1 (Messfeldgröße: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$); links: mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene „reale“ Topografie ($\sigma_{rms} = 76 \text{ nm}$); rechts: mit der „groben“ Si_3N_4 -Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 27 \text{ nm}$).

²Die Probenherstellung erfolgte in der Abteilung Optische Schichten am Fraunhofer IOF Jena.

4 Charakterisierungsmethoden

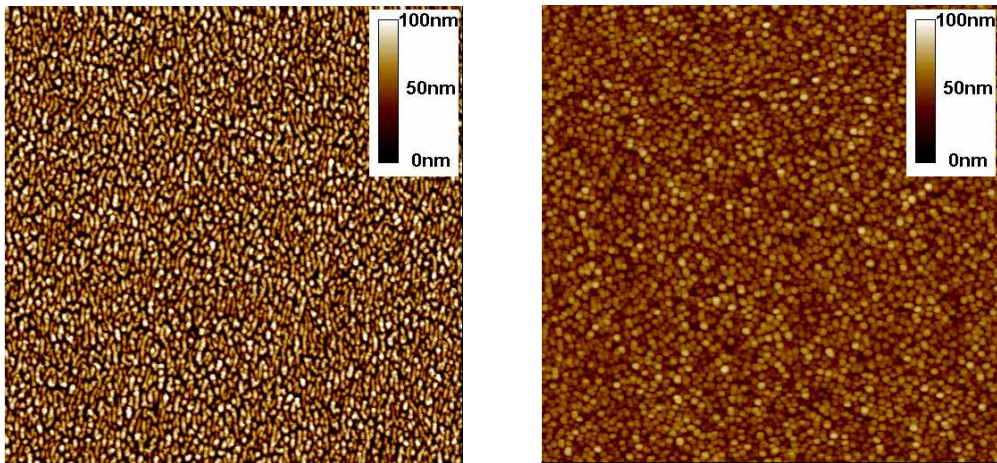


Abbildung 4.19: Plasmageätzte PMMA-Probe 2 (Messfeldgröße: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$); links: mit einer Standard-Si-Messspitze gemessene „reale“ Topografie ($\sigma_{rms} = 28 \text{ nm}$); rechts: mit der „groben“ Si_3N_4 -Messspitze gemessene verfälschte Topografie ($\sigma_{rms} = 11 \text{ nm}$).

Ein Vergleich der entsprechenden PSDs (Abb. 4.20) macht deutlich, dass die Rauheitsspektren beider Proben eine ähnliche relative Verfälschung durch die Si_3N_4 -Messspitze erfahren haben. Dies führt zu der generellen Annahme, dass die verfälschten Topografien bzw. PSDs qualitativ ähnlicher Proben über einen Informationsgehalt verfügen, der nicht nur eine Differenzierung der real existierenden Rauheitscharakteristika zulässt, sondern auch deren Relation weitgehend beinhaltet.

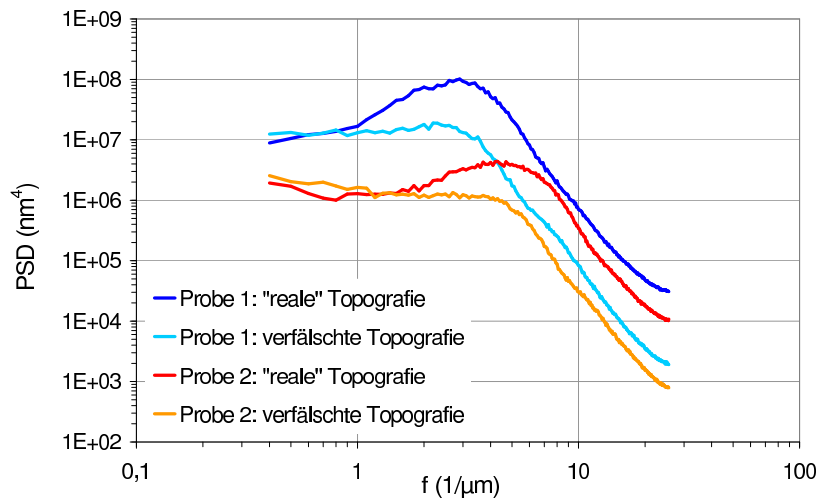


Abbildung 4.20: Plasmageätzte PMMA-Proben: Vergleich der PSDs von „realer“ und verfälschter Topografie.

Im Gegensatz dazu kann es bei einem Vergleich von Oberflächen mit qualitativ unterschiedlichen Rauheitsstrukturen zu einer verfälschten Wiedergabe der zwischen den Rauheitscharakteristika bestehenden Relation kommen.

4.1.2 Konfokale Laserscan-Mikroskopie

Das konfokale Laserscan-Mikroskop (LSM) wurde zur Erfassung von Rauheitskomponenten im Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 1 \mu\text{m}^{-1}]$ an biologischen und technisch rauen Oberflächen (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3) eingesetzt.

Das verwendete Messgerät vom Typ LSM 510 (Hersteller: Carl Zeiss Jena) basiert auf einem Auflicht-Mikroskop. Das Messprinzip ist in Abb. 4.21 dargestellt.

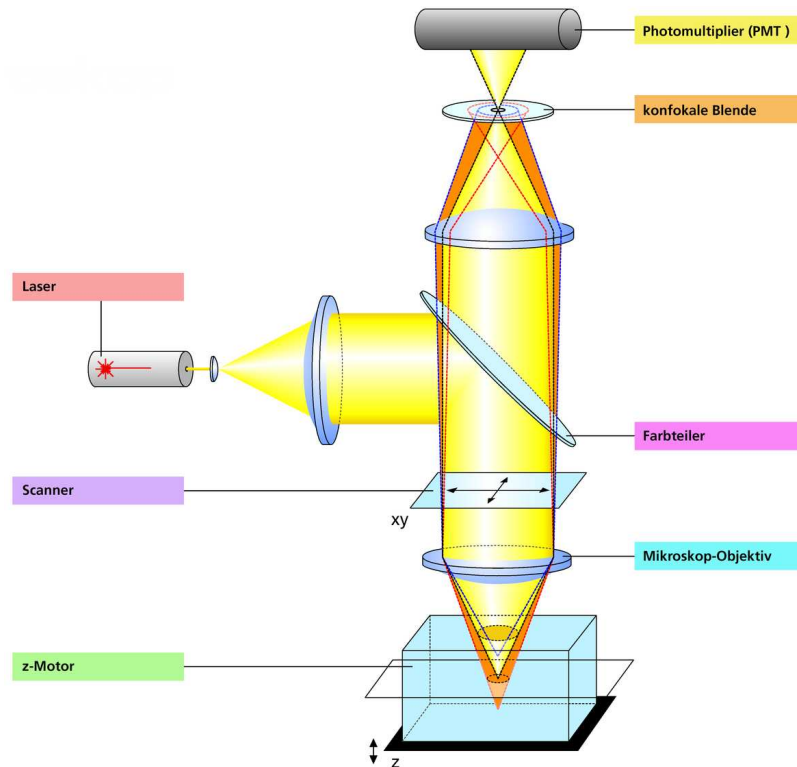


Abbildung 4.21: Messprinzip der konfokalen Laserscan-Mikroskopie [110].

Ein Laserstrahl ($\lambda = 633 \text{ nm}$) wird vom Mikroskop-Objektiv in die Objektelebene fokussiert. Die an der Probenoberfläche reflektierte bzw. zurückgestreute Strahlung wird vom Objektiv gesammelt. Die Detektion dieses Lichts durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier - PMT) erfolgt nur dann im vollen Umfang, wenn es auf seinem Weg zum Detektor eine sogenannte konfokale Blende passiert. Diese ist in einer zur Fokusebene konjugierten Ebene angeordnet. Licht aus Ebenen oberhalb oder unterhalb der Fokusebene trifft defokussiert auf die Blende und wird somit weitestgehend am Passieren gehindert. Der Durchmesser der Blende ist variabel (Minimalwert: $10 \mu\text{m}$) und legt fest, in welchem Maße Licht von Objektpunkten außerhalb der Fokusebene ausgeblendet bzw. nicht detektiert wird. Das System ist somit inhärent tiefendiskriminierend [110, 111].

Durch die Ablenkung des Laserstrahls in der x-y-Ebene mittels eines beweglichen Spiegels erfolgt eine zeilenweise Abtastung der Fokusebene. Je nach verwendetem Objektiv

$[5\times; 100\times]$ liegt die Messfeldgröße im Bereich $[92 \times 92 \mu\text{m}^2; 1,84 \times 1,84 \text{mm}^2]$. Die laterale Auflösung ergibt sich für Objektive $[5\times; 50\times]$ aus der Schrittweite der digitalen Abtastung (512×512 Messpunkte). Bei Verwendung eines $100\times$ -Objektivs kommt es hingegen zur optischen Auflösungsbegrenzung, welche die Übertragungsfunktion für Ortsfrequenzen $f \gtrsim 2 \mu\text{m}^{-1}$ beeinflusst [110].

Für die Topografievermessung wird die Probe in z-Richtung verfahren, wodurch sich die Lage der Fokusebene innerhalb des Bereichs der vertikalen Topografieausdehnung verschiebt. Es wird eine Anzahl von lateralen Intensitätsprofilen (x-y-Schnittebenen) in diskreten vertikalen Abständen von ($\Delta z = 100 \text{nm}$) aufgenommen. Diejenigen Punkte des Oberflächenprofils, welche die Fokusebene schneiden, liefern ein Maximum an zurückreflektierter bzw. zurückgestreuter Strahlungsintensität. Für jeden lateralen Messpunkt wird das Maximum des Intensitätsverlaufs innerhalb des Schnittebenen-Stapels mittels eines Fitalgorithmus (Gaußverteilung) ermittelt. Die Topografie ergibt sich aus der relativen z-Lage der Intensitätsmaxima aller lateralen Messpunkte.

Durch vergleichende Messungen an PTB-Rauheitsstandards konnte gezeigt werden, dass mittels LSM ermittelte Topografiemessdaten eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen taktiler Profilometer zeigen [112].

4.1.3 Kombination von PSDs

Mit Hilfe der genannten Topografiemessverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit die benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten verschiedener Oberflächen innerhalb des Ortsfrequenzbereichs $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ analysiert (siehe Kapitel 5).

Mittels LSM wurden benetzungsrelevante Rauheitskomponenten im Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 1 \mu\text{m}^{-1}]$ unter Verwendung der Messfeldgrößen $92 \times 92 \mu\text{m}^2$, $184 \times 184 \mu\text{m}^2$, $460 \times 460 \mu\text{m}^2$, $921 \times 921 \mu\text{m}^2$ und $1,84 \times 1,84 \text{mm}^2$ erfasst.

Die Erfassung des Ortsfrequenzbereichs $f = [5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ erfolgte mittels AFM in den Messfeldgrößen $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

Die Messfeldgrößen wurden so gewählt, dass es zu einer Überlappung der Ortsfrequenzbänder der jeweiligen PSD-Spektren kommt.

Zur Analyse der benetzungs- und streulichtrelevanten Rauheitskomponenten optischer Oberflächen (siehe Abschnitt 5.2) fand ausschließlich das AFM Einsatz. Hingegen mussten zur Analyse entsprechender Rauheitskomponenten bei technisch rauen Oberflächen (siehe Abschnitt 5.3) beide Messverfahren in Kombination eingesetzt werden. Bei biologischen Proben (siehe Abschnitt 5.1) gelang eine Erfassung benetzungsrelevanter Rauheitskomponenten nur mittels LSM.

Um den Wert des Benetzungsparameters $I(\beta)$ berechnen zu können, mussten die sich überlappenden PSD-Spektren der Einzelmessungen zu einer einzigen, sogenannten *Master-PSD* zusammengefügt werden. In der Literatur finden sich vereinzelt Darstellungen überlappender PSD-Spektren, jedoch nur in seltenen Fällen Abbildungen entsprechender Master-PSDs, deren obere Grenzfrequenz zudem stets bei $f_{max} \leq 256 \mu\text{m}^{-1}$ liegt [48, 64, 65, 67, 67, 113].

Die Problematik bei der Erstellung von Master-PSDs besteht in der Ermittlung des Funktionsverlaufs im gemeinsamen Ortsfrequenzbereich überlappender Einzel-PSDs. Im Idealfall kommt es zur Überlagerung annähernd identischer Funktionsverläufe. Aufgrund von Messunsicherheiten, Messartefakten oder Probeninhomogenitäten kann es jedoch zu signifikant differierenden Funktionsverläufen kommen, in deren Folge der Funktionsverlauf einer Master-PSD uneindeutig ist. Prinzipiell kann in solchen Fällen der Funktionsverlauf im gemeinsamen Ortsfrequenzbereich von N überlappenden Rauheitsspektren $PSD_i(f)$ durch geometrische Mittelung approximiert werden [64]:

$$PSD_{kombiniert}(f) = \left(\prod_{i=1}^N PSD_i(f)^{w_i(f)} \right)^{1/\sum_{i=1}^N w_i(f)}. \quad (4.6)$$

Da eine PSD im Bereich ihrer Bandgrenzen generell mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet ist, bewirkt die Funktion $w_i(f)$ eine verringerte Wichtung der bandgrenzennahen PSD-Teilabschnitte innerhalb des Überlappungsbereichs.

Im Verlauf der Arbeit wurde jedoch deutlich, dass derartige PSD-Artefakte aufgrund ihrer probenspezifischen Ausprägung nicht vollständig mit Hilfe einer spezifischen Wichtungsfunktion unterdrückt werden können. Um den Einfluss dieser Artefakte dennoch zu minimieren, war es notwendig, die entsprechend betroffenen PSD-Teilabschnitte schon im Vorfeld einer PSD-Kombination zu identifizieren und zu verwerfen.

Im folgenden Abschnitt erfolgt eine Beschreibung typischer PSD-Artefakte, die bei der Topografieanalyse mittels AFM und LSM auftraten.

Artefakte im Bereich der unteren PSD-Bandgrenze Eine PSD ist in der Nähe ihrer unteren Bandgrenze (niederfrequenter Funktionsabschnitt) mit einer generellen statistischen Unsicherheit behaftet, da nur eine geringe Periodenanzahl entsprechender Ortsfrequenzen innerhalb des Messfeldes erfasst wird [114]. Infolge dessen kommt es zu einer relativ schlechten Reproduzierbarkeit dieses Funktionsabschnitts bei Wiederholungsmessungen. Speziell bei AFM-Messungen kommt es zudem in diesem Funktionsabschnitt zu einer Verminderung der PSD-Werte infolge der angewendeten Datenkorrekturverfahren (zeilenweise Subtraktion von Polynomen 3. Grades von den Rohdaten; siehe Abschnitt 4.1.1.2). Abbildung 4.22 auf der nächsten Seite verdeutlicht beide Phänomene anhand der überlappenden Einzel-PSDs einer ZrO_2 -Einfachschicht (AFM-Messfeldgrößen: $1 \times 1 \mu m^2$ und $10 \times 10 \mu m^2$).

Anhand der Rauheitsspektren einer Vielzahl analysierter Proben konnte festgestellt werden, dass im Wesentlichen die drei niederfrequente Messpunkte einer PSD durch genannte Artefakte signifikant verfälscht sind. In Konsequenz wurden diese Messpunkte grundsätzlich verworfen.

Artefakte im Bereich der oberen PSD-Bandgrenze In der Nähe der oberen Bandgrenze einer PSD (hochfrequenter Funktionsabschnitt) können Artefakte zu einer Über- oder Unterbewertung von Rauheitsanteilen führen.

4 Charakterisierungsmethoden

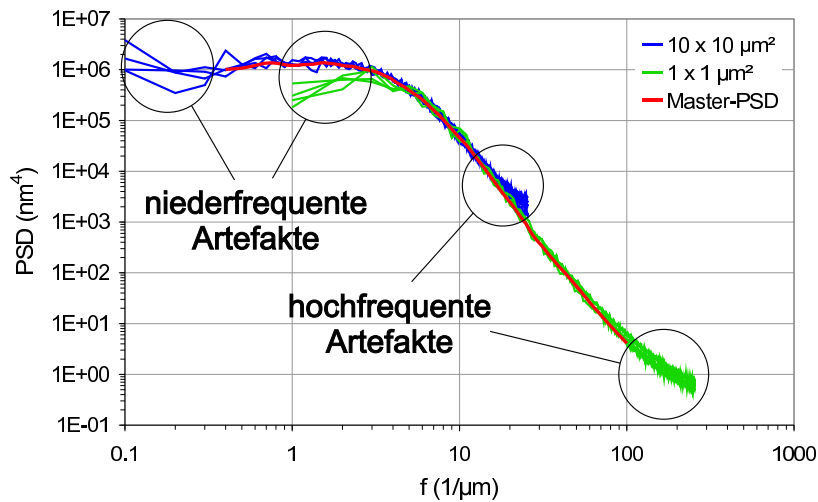


Abbildung 4.22: Kombination der PSDs einer ZrO_2 -Einfachschicht zu einer Master-PSD. Es treten PSD-Artefakte nahe der unteren und oberen Bandgrenze auf.

Zu einer Überbewertung von Rauheitsanteilen kann es aufgrund des sogenannten Aliasing-Effekts bei der Fouriertransformation der digitalen Topografiedaten kommen [115, 116]. Dieser Effekt tritt immer dann auf, wenn das abgetastete Topografiesignal Rauheitskomponenten enthält, deren Ortsfrequenzen größer als die halbe Abtastfrequenz (Nyquist-Frequenz; siehe Gl. 4.3 auf Seite 48) sind und infolge dessen als artefaktische Rauheitskomponenten in das erfasste Ortsfrequenzspektrum transformiert werden [88, 117]. Die typische Ausprägung des Effekts zeigen die in Abb. 4.22 dargestellten PSDs. Eine sichere Identifizierung dieses Artefakts ist nur über einen Vergleich des entsprechenden PSD-Funktionsverlaufs mit einer überlappenden hochfrequenten PSD (kleinere Messfeldgröße) möglich.

Der Funktionsverlauf einer PSD im Bereich der oberen Bandgrenze kann auch aufgrund messtechnischer Ursachen verfälscht sein. So kann bei der Vermessung von Topografien mit geringer vertikaler Ausdehnung mittels AFM das Rauschen des z-Signals (siehe Abschnitt 4.1.1.3) einen signifikanten Einfluss haben. Zudem reagiert dieser Funktionsabschnitt empfindlich auf Variationen der AFM-Messparameter (Abtastgeschwindigkeit, Rückkoppelparameter des Regelkreises). Abbildung 4.23 auf der nächsten Seite verdeutlicht dies anhand der überlappenden Einzel-PSDs eines fluoridischen Mehrschichtsystems (AFM-Messfeldgrößen: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$).

Während die PSDs der Messfeldgröße $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ im Bereich der oberen Bandgrenze durch den Aliasing-Effekt erhöht sind, weist die PSD der Messfeldgröße $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ im Bereich der oberen Bandgrenze systematisch verringerte Funktionswerte aus. Dies ist ein Resultat einer unvollständigen Erfassung entsprechender Rauheitskomponenten und kann in der Regel auf die begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit des AFM-Regelkreises infolge einer zu geringen Rückkopplung bzw. zu hoher Abtastgeschwindigkeiten zurückgeführt werden. Demgegenüber kann eine zu starke Rückkopplung im Regelkreis zur Überbewertung von Rauheitsanteilen führen, ähnlich dem Aliasing-Effekt. Prinzipiell ist die Auswirkung dieser Messeffekte in den meisten Fällen durch eine Anpassung der AFM-Regelkreisparameter

4 Charakterisierungsmethoden

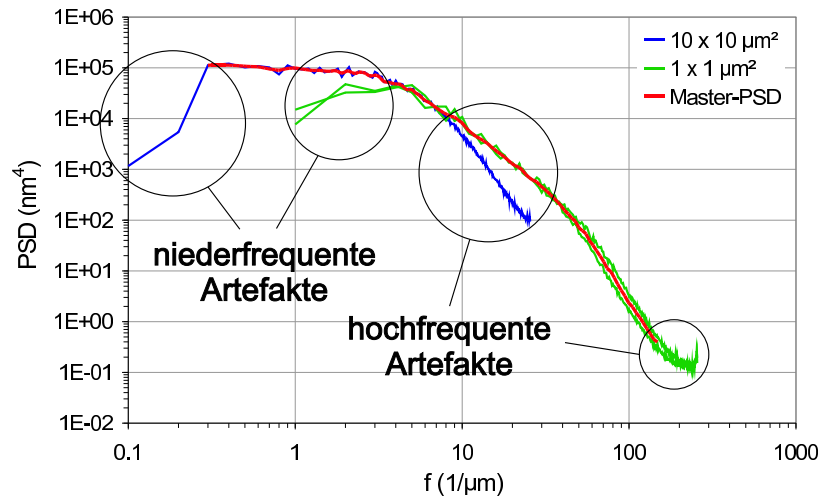


Abbildung 4.23: Kombination der PSDs eines fluoridischen Mehrschichtsystems zu einer Master-PSD. Es treten PSD-Artefakte nahe der unteren und oberen Bandgrenze auf.

oder der Abtastgeschwindigkeit reduzierbar. Derartige, mit einem unpraktikablen Anstieg der Messzeit verbundene Maßnahmen, wurden in der Praxis jedoch nicht ergriffen, da die artefaktischen PSD-Abschnitte in der Regel, wie dargestellt, identifiziert und bei der Ermittlung der Master-PSD ausgeklammert werden können.

Bei der Topografiemessung mittels LSM kann es im Bereich steiler lokaler Flanken zu Messpunktausfällen und Fehlmessungen kommen. Ausgefallene Messpunkte, die durch lineare Interpolation ersetzt werden können, beeinflussen den PSD-Funktionsverlauf nur unwesentlich. Hingegen geht von Fehlmesspunkten eine relativ starke Überbewertung von Rauheitsanteilen nahe der oberen PSD-Bandgrenze aus. Entsprechend betroffen waren im Rahmen dieser Arbeit die Messungen an biologischen und technisch rauen Oberflächen (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3).

Leck-Effekt Im AFM-Ortsfrequenzbereich $f > 10 \mu\text{m}^{-1}$ zeigten sich bei einigen analysierten Topografien Abweichungen überlappender PSD-Funktionsverläufe, die sich nicht auf bandgrenzennahe PSD-Abschnitte beschränken. Abbildung 4.24 auf der nächsten Seite demonstriert dies anhand der überlappenden Einzel-PSDs einer ZrO_2 -Einfachschicht (AFM-Messfeldgrößen: $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ und $1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

Es handelt sich hierbei um einen Effekt der Fouriertransformation, der infolge der räumlichen Begrenzung des Topografiesignals durch das Messfeld entsteht. Die Begrenzung kann durch eine Multiplikation des ausgedehnten Topografiesignals mit Rechteck-Fensterfunktion (in x- und y-Richtung) beschrieben werden und überträgt sich in den Frequenzraum in Form einer Faltung des Topografiespektrums mit dem Spektrum der Rechteckfunktion [88, 117, 118, 119]. Hieraus resultiert eine Verfälschung des originalen Rauheitspektrums durch zusätzliche (artefaktische) Frequenzkomponenten. Zu einer verstärkten Ausprägung des Leck-Effekts kommt es, wenn die erfassten Rauheitsstrukturen in ihrer lateralen Ausdehnung nicht mehr sehr klein gegenüber der Messfeldgröße sind. Im Fal-

4 Charakterisierungsmethoden

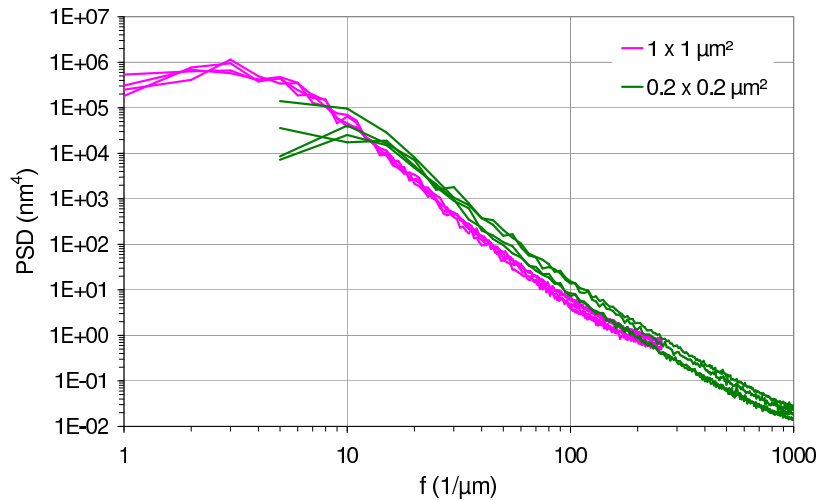


Abbildung 4.24: Kombination der PSDs einer ZrO_2 -Einfachschicht zu einer Master-PSD. Die PSDs des $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ -Messfeldes weisen Artefakte infolge des Leck-Effekts auf.

le der ZrO_2 -Einfachschicht mit ihren lateral $\approx 30 \text{ nm}$ großen Rauheitsstrukturen ist dieser Umstand bei Verwendung des $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ -Messfeldes gegeben. Der Leck-Effekt kann prinzipiell nicht vollständig vermieden werden. Jedoch gelten spezielle Fensterfunktionen, welche das Signal an den Fensterrändern „ausblenden“ und somit eine künstliche Periodisierung des Signals bewirken, als potentiell geeignet, die Auswirkungen des Leck-Effekts zu verringern [45, 88].

Eine solche Fensterfunktion, das sogenannte Blackman-Fenster (Abb. 4.25), wurde im Rahmen dieser Arbeit an den Topografiedaten einer ZrO_2 -Einfachschicht ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), stellvertretend für die Probengruppe der kolumnaren Schichtstrukturen, auf seine Eignung getestet.

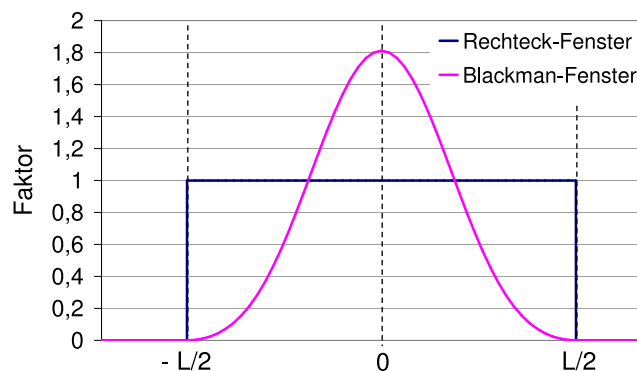


Abbildung 4.25: FFT-Fensterfunktionen: Standard-Rechteckfenster; Blackman-Fenster.

Um die verstärkte Ausprägung des Leck-Effekts bei einer Verringerung der Messfeldgröße isoliert von messtechnischen Effekten zu untersuchen, wurden die Topografiedaten des $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeldes (Abb. 4.26) in 16 Teilfelder ($0,25 \times 0,25 \mu\text{m}^2$) aufgeteilt.

4 Charakterisierungsmethoden

Für die Topografien dieser Teilfelder erfolgte die Ermittlung der PSDs zunächst unter Verwendung des Standard-Rechteckfensters. Deren gemittelte PSD wurde mit der PSD des Gesamtmessfeldes (Verwendung des Rechteckfensters) verglichen. Infolge des Leck-Effekts zeigen beide PSDs signifikant differierende Funktionsverläufe im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 30 \mu\text{m}^{-1}$ (Abb. 4.26).

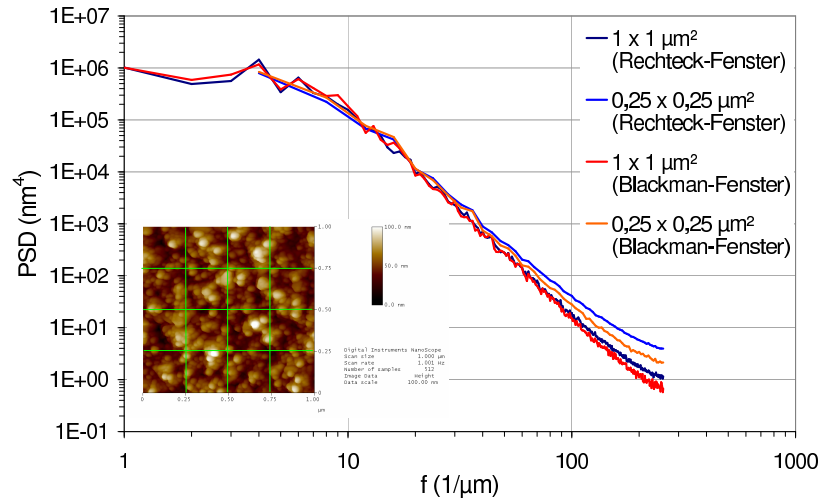


Abbildung 4.26: Simulation des Leck-Effekts bei Verwendung unterschiedlicher FFT-Fensterfunktionen (Standard-Rechteckfenster, Blackman-Fenster).

In einem weiteren Schritt wurden die Datenpunkte des Gesamtmessfeldes und der Teilfelder vor der PSD-Berechnung durch eine Multiplikation mit der Blackman-Fensterfunktion modifiziert. Die PSDs beider Messfeldgrößen zeigten infolge eine Absenkung des Funktionsverlaufs im Bereich der oberen Bandgrenze (Abb. 4.26). Die Ausprägung des Leck-Effekts, welche als Differenz der Funktionswerte $PSD(f)_{0,25 \times 0,25 \mu\text{m}^2} - PSD(f)_{1 \times 1 \mu\text{m}^2}$ definiert ist, wurde durch den Einsatz des Blackman-Fensters jedoch nicht signifikant verringert.

Als effektivere Methode zur Verringerung des Leck-Effekts erwies sich die Modifikation der Topografiedaten durch zeilenweise Subtraktion von Regressionspolynomen 3. Grades. Diese Datenbearbeitung findet in der Regel Anwendung zur Korrektur von Führungsabweichungen des Messsystems bei Messfeldgrößen $\geq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (siehe 4.1.1.2). Durch einen generellen Einsatz bei allen Messfeldgrößen konnte jedoch der Leck-Effekt signifikant reduziert werden, wie auch anhand der PSDs der ZrO_2 -Einfachschicht (Abb. 4.27 auf der nächsten Seite) ersichtlich wird. Es gilt jedoch zu beachten, dass es infolge dieser Datenmodifikation zu einer signifikant verzerrten Darstellung der Topografie, je nach Größenverhältnis zwischen Rauheitsstrukturen und Messfeld, kommen kann. Entsprechend erfolgte eine derartige Modifikation der Topografiemessdaten nur zum Zwecke der PSD-Berechnung, nicht zur Berechnung von Rauheitskenngrößen (z. B. σ_{rms}).

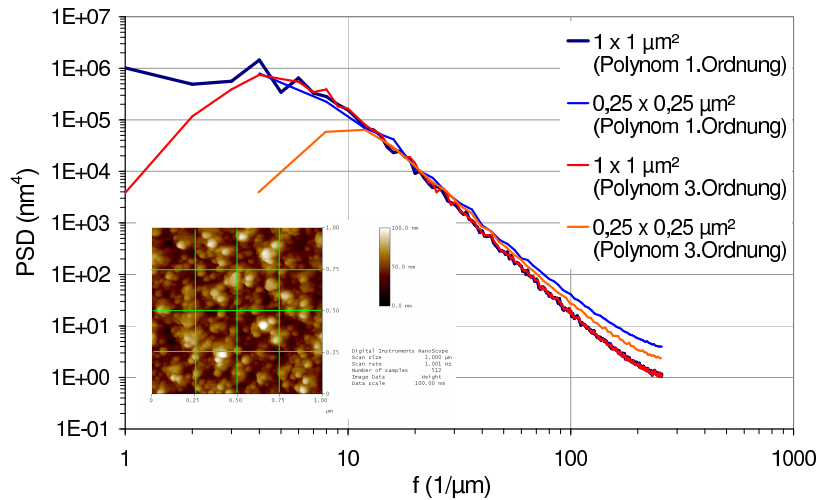


Abbildung 4.27: Simulation des Leck-Effekts bei unterschiedlicher Datenbearbeitung durch zeilenweise Subtraktion von Regressionspolynomen (1. Ordnung, 3. Ordnung).

4.2 Streulichtmessung

Optische Beschichtungen auf Glassubstraten, welche im Rahmen der Entwicklung einer ultrahydrophoben transparenten Architekturglasbeschichtung hergestellt wurden (siehe Abschnitt 5.2), mussten nicht nur bezüglich ihrer Rauheits- und Benetzungseigenschaften charakterisiert werden, sondern auch in Hinblick auf die Lichtstreuereigenschaften.

Die Erfassung einer repräsentativen Kenngröße zur quantitativen Beschreibung der Lichtstreuereigenschaften in Reflexions- und Transmissionsrichtung erfolgte mit Hilfe der Streulichtmessgröße TS (totale Lichtstreuung). Analog zu den im Designprozess simulierten TS -Werten (siehe Abschnitt 3.5.1) wurden die TS -Messwerte zur Bewertung der optisch ästhetischen Erscheinung der Lichtstreuung mit definierten Streulichtgrenzwerten (siehe Abschnitt 3.4) verglichen.

Die Messung der totalen Lichtstreuung erfolgte mit einer am Fraunhofer IOF Jena vorhandenen TS -Messanordnung, schematisch dargestellt in Abb. 4.28 auf der nächsten Seite [46, 66, 120, 121].

Da das Messsystem nicht selbst betrieben wurde, erfolgt hier nur eine kurze Beschreibung der Messmethode. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [122].

Die zu vermessenden Proben werden mit linear polarisiertem Laserlicht unter annähernd senkrechtem Einfall bestrahlt (Einfallswinkel: $\approx 0,5^\circ$). Der Durchmesser des Beleuchtungsflecks auf der Probe beträgt ≈ 1 mm. Die im Hinblick auf die Definition visuell akzeptabler Streulichtgrenzwerte (siehe Abschnitt 3.4) durchgeführten TS -Messungen wurden bei der, dem Empfindlichkeitsmaximum des Auges nahen Wellenlänge $\lambda = 514$ nm durchgeführt. Infolge einer Umrüstung der Strahlungsquellen des Messsystems erfolgten alle weiteren im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei der (nicht signifikant zu $\lambda = 514$ nm differierenden) Wellenlänge $\lambda = 532$ nm.

4 Charakterisierungsmethoden

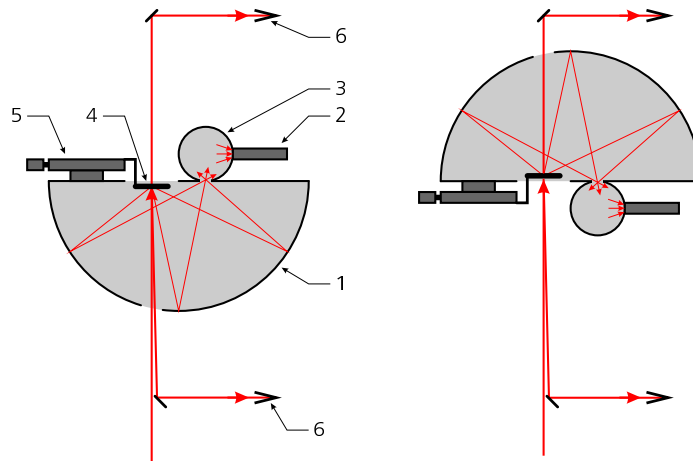


Abbildung 4.28: Messanordnung zur Bestimmung des totalen Streulichts in Reflexionsrichtung (links) und Transmissionsrichtung (rechts) [122]: 1 - Coblenzkugel, 2 - Detektor (SEV), 3 - Ulbrichtkugel, 4 - Probe, 5 - 2D-Probenpositioniereinheit, 6 - Strahlfallen.

Der bestrahlte Probenort befindet sich auf der Grundfläche einer Halbkugel (Coblenzkugel), nahe dem Flächenmittelpunkt. Je nach Stellung der schwenkbar konstruierten Anordnung wird das totale Streulicht entweder in Transmissionsrichtung (Vorwärtsstreuung) oder Reflexionsrichtung (Rückwärtsstreuung) erfasst. Die spekular reflektierte bzw. transmittierte Strahlung verlässt die Coblenzkugel über eine kleine Öffnung. Das in den jeweiligen Halbraum innerhalb eines Polarwinkelbereichs $\Theta_S = [2^\circ; 85^\circ]$ [123] gestreute Licht wird an der verspiegelten Innenseite der Coblenzkugel reflektiert und auf die Detektoreinheit fokussiert, welche ebenfalls auf der Grundfläche der Halbkugel angeordnet ist. Die Detektoreinheit besteht aus einer Ulbrichtkugel als Integrationselement und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die Ulbrichtkugel ermöglicht als Diffusor (Lambertsche Streucharakteristik) eine winkelunabhängige homogene Beleuchtung des Detektors. Durch eine phasen- und frequenzselektive Lock-in-Verstärkung wird eine Nachweisgrenze von $TS \approx 5 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Die relative Messunsicherheit beträgt $\approx 12\%$.

Für die zu vermessenden Proben musste der sogenannte Grundstreuwert ermittelt werden, welcher das Streulichtniveau unter Vernachlässigung einzelner, durch lokale Defekte und Kontaminationen hervorgerufener Fluktuationen beschreibt. Hierfür wurde die Streulichtverteilung über die Probenoberfläche entlang gekreuzter Scanlinien (Scanlänge je nach Probe im Bereich [10 mm; 20 mm]) vermessen. Die laterale Probenttranslation erfolgte mittels eines 2D-Positioniersystems. Mit Hilfe eines speziellen Datenreduktionsalgorithmus [122] erfolgte die statistische Auswertung der Streulichtverteilung zur Ermittlung des Grundstreuwertes.

4.3 Bestimmung von Benetzungseigenschaften

Die Charakterisierung von Benetzungseigenschaften erfolgt in der Literatur sehr häufig über die Angaben von sogenannten *statischen Kontaktwinkeln* $\Theta_{statisch}$ [30, 29, 8, 35, 7, 124, 125, 126, 127]. Derartige Kontaktwinkel werden an Flüssigkeitstropfen ermittelt, die statisch auf einer Oberfläche ruhen. Da der Vorgang des Aufbringens eines Tropfens auf eine Oberfläche im Allgemeinen undefiniert und nicht reproduzierbar ist, stellen sich bei dieser Methode undefinierte metastabile Kontaktwinkel innerhalb des Kontaktwinkelspektrums (siehe Abschnitt 2.1.1) ein, die je nach Kontaktwinkelhysterese stark variieren können.

Eine reproduzierbare Kontaktwinkelmessung ist nur mit Hilfe der *dynamischen Kontaktwinkelermessmethode* möglich, welche den Fortschreite- und Rückzugswinkel (siehe Abschnitt 2.1.1) als definierte metastabile Kontaktwinkel innerhalb des Kontaktwinkelspektrums bestimmt. Diese Methode, welche im Abschnitt 4.3.2 näher erläutert wird, basiert auf der dynamischen Dosierung des Flüssigkeitsvolumens eines Tropfens während des Messvorgangs. Das verwendete Kontaktwinkelmesssystem OCA 20 (Hersteller: DataPhysics) verfügt zu diesem Zweck über ein motorisiertes Spritzensystem sowie ein Videosystem zur Erfassung der Tropfengestaltsänderung.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben erfolgte die Bestimmung des Fortschreitewinkels Θ_A zum Zwecke der Korrelation der Benetzungseigenschaften zum PSD-basierten Benetzungsparameter $I(\beta)$. Motiviert durch den in der Literatur für Wachsflächen qualitativ beschriebenen Zusammenhang zwischen Θ_A und der Oberflächenrauheit [25] (Abb. 2.7 auf Seite 11) bestand die Vermutung, dass auch ein monotoner Zusammenhang zwischen Θ_A und $I(\beta)$ existiert. Ursprünglich basierte die Herleitung des Benetzungsparameters $I(\beta)$ auf der analytisch nachgewiesenen Abhängigkeit des stabilsten Kontaktwinkels Θ_{stabil} monoharmonischer Oberflächen vom Rauheitsfaktor r (Abb. 2.6 auf Seite 10). Der stabilste Kontaktwinkel konnte jedoch nicht für eine experimentelle Korrelation herangezogen werden, da er weder mit der statischen, noch mit der dynamischen Kontaktwinkelermessmethode sicher und reproduzierbar ermittelt werden kann.

Zur Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese erfolgte zudem die Messung des Rückzugswinkels Θ_R . Da die Hysterese im direkten Zusammenhang zum Abgleit- bzw. Abrollwinkel steht, wurde deren Korrelation zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ untersucht.

Der Abgleit- bzw. Abrollwinkel, welcher in Hinblick auf den Selbstreinigungseffekt die entscheidende praxisrelevante Messgröße darstellt, wurde zusätzlich über eine direkte Messung bestimmt. Das verwendete Kontaktwinkelmesssystem verfügt hierfür über eine motorisierte Kippvorrichtung, welche Neigungen der Probenoberfläche bis max. 90° realisieren kann.

4.3.1 Auswertung der Tropfenkontur

Die Bestimmung eines Kontaktwinkels basiert auf der Erfassung und Auswertung der Kontur eines Flüssigkeitstropfens bei seitlicher, d. h. parallel zur Oberfläche stattfindender Beobachtung. Auf einer rauen Oberfläche stellt ein praktisch messbarer Kontaktwinkel stets

eine Mittelung von lokal, entlang der Dreiphasenkontaktlinie, variierenden metastabilen makroskopischen Kontaktwinkeln Θ_{ap} dar [16]. Ursache für diese Kontaktwinkelvariation ist die lokal variierende Neigung der Topografie. Der Eindeutigkeit eines makroskopischen Kontaktwinkels steht prinzipiell auch die willkürliche Orientierung des optischen Profilschnitts entgegen [16].

Die Beobachtung des rückseitig diffus beleuchteten Tropfens erfolgte mit Hilfe eines Videosystems. Die Tropfenkontur wurde anhand des Kontrastes (Helligkeitsdifferenz) zwischen Tropfen und Umgebung ermittelt. Die Kontaktwinkelmessgenauigkeit des Videosystems beträgt $\Delta\Theta_{ap} = \pm 0,1^\circ$ (Ablesegenauigkeit) [128]. Es stellte sich jedoch heraus, dass die absolute Genauigkeit der Kontaktwinkelmessung durch wesentlich größere Unsicherheitsbeiträge im Zuge der Tropfenkontur-Auswertung begrenzt wird. Das Messsystem stellt folgende zwei Auswertemethoden zur Verfügung:

1. *Young-Laplace-Methode*: Die Tropfenkontur wird durch eine Kurvenfunktion approximiert, die als numerische Lösung des Kräftegleichgewichts zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft bestimmt wird [15] (Abb. 4.29, links). Der Kontaktwinkel wird als Steigung der angepassten Kurvenfunktion im Dreiphasenkontaktpunkt ermittelt. Diese Auswertemethode setzt eine symmetrische Tropfenkontur voraus.
2. *Tangentenmethode*: Der Kontaktwinkel wird als Steigung einer Tangente an die Tropfenkontur in den (beiden) Dreiphasenkontaktpunkten ermittelt (Abb. 4.29, rechts). Mit dieser Methode kann die Bestimmung des makroskopischen Kontaktwinkels Θ_{ap} auf beiden Seiten einer unsymmetrischen Tropfenkontur erfolgen.

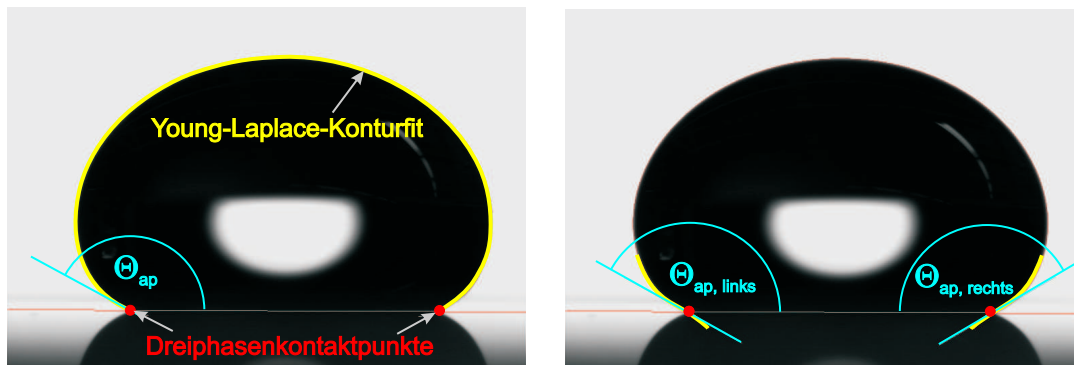


Abbildung 4.29: Alternative Methoden zur Kontaktwinkelbestimmung; links: Young-Laplace-Methode; rechts: Tangentenmethode.

Die Young-Laplace-Methode besitzt bei Kontaktwinkeln $\Theta_{ap} > 90^\circ$ prinzipiell eine höhere Messgenauigkeit, da der ermittelte makroskopische Kontaktwinkel Θ_{ap} aus geometrischer Sicht mit der gesamten Tropfenkontur konform ist (siehe Abschnitt 2.1.1). Hingegen wird bei der Tangentenmethode die Kontur nur in unmittelbarer Nähe der Dreiphasenkontaktpunkte ausgewertet. Dies führt zu systematischen Messfehlern in Abhängigkeit von Θ_{ap} (Abb. 4.30 auf der nächsten Seite). Ursache ist ein mit steigendem Kontaktwinkel sinkender Kontrast des Videobildes im Bereich der Dreiphasenkontaktpunkte, infolge dessen

die Bestimmung der Tropfenkontur in diesem Bereich mit einer im Vergleich zur Young-Laplace-Methode höheren Unsicherheit behaftet ist.

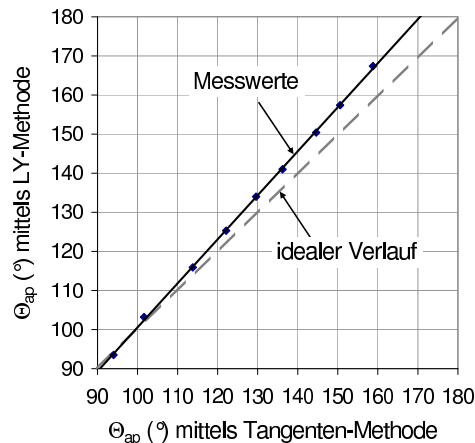


Abbildung 4.30: Vergleich der mittels alternativer Tropfenkontur-Auswertemethoden (Young-Laplace-Methode, Tangentenmethode) ermittelten Kontaktwinkel Θ_{ap} .

Die exaktere Young-Laplace-Methode ist jedoch nur zur Bestimmung statischer Kontaktwinkel geeignet. Die durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen fanden unter Verwendung der Tangentenmethode statt, da im Verlauf eines Dosiervorgangs häufig Unsymmetrien der Tropfenkontur auftraten. Auf eine Korrektur der systematischen Messfehler wurde verzichtet, da im Rahmen dieser Arbeit der Probenvergleich im Vordergrund stand.

Im Verlauf einer dynamischen Kontaktwinkelmessung wurde darauf geachtet, dass die Flüssigkeitstropfen eine in der Draufsicht axialsymmetrische Geometrie besaßen. Andernfalls ist die Bestimmung eines Kontaktwinkels generell als unsinnig zu betrachten [13]. Als notwendige Voraussetzung für die Axialsymmetrie eines Tropfens lag dessen Größe um mindestens zwei Größenordnungen über der lateralen Ausdehnung der typischen Rauheitsstrukturen der Oberfläche [20]. Bei den untersuchten Oberflächen mit ihren nm- bzw. μm -Strukturen mussten die mittleren Tropfendurchmesser folglich im mm-Bereich liegen. Bei verwendeten Tropfenvolumina $V = [5 \mu\text{l}; 110 \mu\text{l}]$ lagen die Tropfendurchmesser etwa im Bereich [2 mm; 7 mm].

4.3.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung

Bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung wird das Tropfenvolumen während des Messvorgangs über eine in den Tropfen eingeführte Nadel (Needle-in-drop-Methode) dosiert. Innerhalb eines Dosierzyklus wird ausgehend von einem Startvolumen V_{Start} (typisch: $V_{Start} = [5 \mu\text{l}; 20 \mu\text{l}]$) zunächst das Volumen um einen definierten Betrag V_{Dosier} (typisch: $V_{Dosier} = [50 \mu\text{l}; 100 \mu\text{l}]$) vergrößert und anschließend um V_{Dosier} wieder auf das Startvolumen reduziert. Dabei wird die Tropfenkontur mittels Videosystem kontinuierlich erfasst

(Bildrate: 6,25 Fps) und die rechts- und linksseitigen Kontaktwinkel mittels Tangentenmethode bestimmt.

Ein Dosierzyklus ist durch folgende vier Phasen der Kontaktwinkelentwicklung gekennzeichnet, welche in Abb. 4.31 schematisch dargestellt sind:

Phase 1: In der Anfangsphase der Volumenvergrößerung bleibt zunächst die Lage der Dreiphasenkontaktlinie unverändert, d. h. es kommt zu keiner Ausbreitung des Tropfens auf der Oberfläche. Währenddessen kommt es zu einer kontinuierlichen Erhöhung des Kontaktwinkels bis zu einem Maximalwert, dem Fortschreitewinkel Θ_A .

Phase 2: Bei weiterer Volumenvergrößerung kommt es zum Fortschreiten der Kontaktlinie und somit zur Ausbreitung des Tropfens auf der Oberfläche. Während dieses Vorgangs bleibt der Kontaktwinkel theoretisch konstant beim Wert des Fortschreitewinkels Θ_A [13].

Phase 3: In der Anfangsphase der anschließenden Volumenverringerng bleibt die Lage der Dreiphasenkontaktlinie zunächst unverändert. Es kommt zu einer kontinuierlichen Verringerung des Kontaktwinkels bis zu einem Minimalwert, dem Rückzugswinkel Θ_R .

Phase 4: Bei fortschreitender Volumenreduzierung zieht sich die Kontaktlinie zurück, wodurch sich die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche verringert. Der Kontaktwinkel behält dabei theoretisch den Wert des Rückzugswinkels Θ_R bei [13].

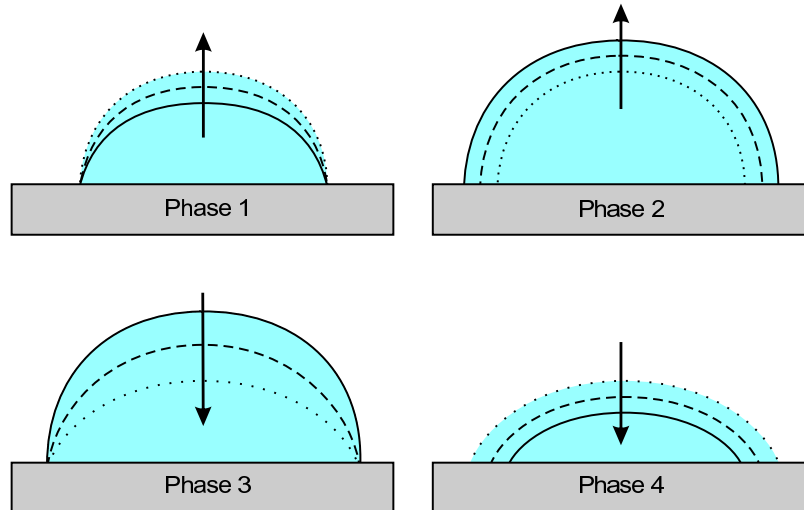


Abbildung 4.31: Phasen der Kontaktwinkelentwicklung während einer dynamischen Kontaktwinkelmessung.

Der typische zeitaufgelöste Verlauf einer solchen Kontaktwinkelentwicklung ist in Abb. 4.32 auf der nächsten Seite am Beispiel eines Si-Wafers ($V_{Start} = 15 \mu\text{l}$; $V_{Dosier} = 20 \mu\text{l}$; fünf

Messpositionen; links- und rechtsseitiger Kontaktwinkel) dargestellt. Entgegen der beschriebenen Modellvorstellung bleibt der makroskopische Kontaktwinkel Θ_{ap} in der Praxis während der Phasen der Kontaktlinienbewegung (Phasen 2 und 4) nicht konstant. Vielmehr kommt es zu signifikanten Schwankungen von Θ_{ap} , welche auf folgende Ursachen rückführbar sind:

1. Oberflächenheterogenitäten hinsichtlich der lokalen mikroskopischen Topografie führen zu lokal variierenden Kontaktwinkelspektren (variierende Positionen der metastabilen Kontaktwinkel im Spektrum) [16]. Während der Bewegung der Kontaktlinie werden diese Oberflächenheterogenitäten überstrichen.
2. Die Lage eines metastabilen Kontaktwinkels im Spektrum ist abhängig vom Tropfenvolumen. Infolge dessen stellen die minimalen und maximalen Kontaktwinkel im Spektrum oszillierende Funktionen des Tropfenvolumens dar [14, 20].

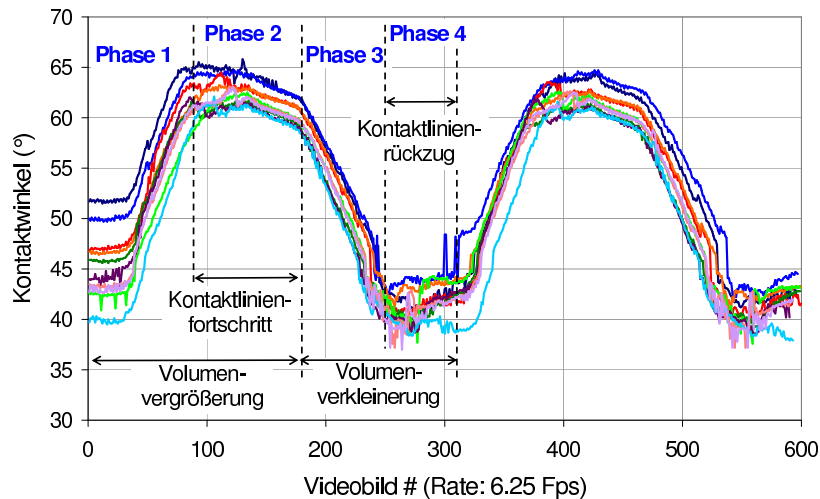


Abbildung 4.32: Entwicklung des Kontaktwinkels während einer dynamischen Kontaktwinkelmessung an einem Si-Wafer (zwei Dosierzyklen; $V_{Start} = 15 \mu\text{l}$; $V_{Dosier} = 20 \mu\text{l}$; fünf Probenpositionen; links- und rechtsseitiger Kontaktwinkel). Die Angabe der Zeitabhängigkeit erfolgt über die Videobildnummer (Bildrate: 6,25 Fps).

Als Fortschreitewinkel Θ_A wird der in der Phase des Fortschreitens der Kontaktlinie (Phase 2) erreichte Maximalwert des Kontaktwinkels definiert [20]. Im Falle des Si-Wafers kommt es trotz relativ hoher Homogenität der Topografie in Abhängigkeit der Messposition zu signifikanten Variationen der links- und rechtsseitigen Kontaktwinkel. Infolge dessen beträgt die Messunsicherheit des mittleren Fortschreitewinkels $\Delta\bar{\Theta}_A = \pm 1,5^\circ$ (einfache Standardabweichung von 10 Messwerten). Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen (siehe Abschnitte 5.2 und 5.3) kam es aufgrund der wesentlich höheren Rauheit und damit Inhomogenität der lokalen Topografie zu entsprechend größeren Messunsicherheiten.

Als Rückzugswinkel Θ_R wird der in der Phase des Kontaktlinienrückzugs (Phase 4) erreichte Minimalwert des Kontaktwinkels definiert [20]. Die Messunsicherheit des mittleren Rückzugswinkels beträgt im Falle des Si-Wafers $\Delta\Theta_R = \pm 2,0^\circ$ (einfache Standardabweichung von 10 Messwerten).

Prinzipiell muss bei Kontaktwinkelmessungen beachtet werden, dass Oberflächen mit zunehmender Zeitdauer des Kontakts zwischen Flüssigkeit und Oberfläche einen hydrophileren Charakter ausbilden. Ursache ist die fortschreitende Sorption von Flüssigkeit. Bei der Durchführung mehrerer Dosierzyklen in Folge kann es entsprechend zu einer signifikanten Verringerung des Fortschreite- und Rückzugswinkels kommen [129] (z. B. $\Delta\Theta_A, \Delta\Theta_R \approx 5^\circ$ nach 25 Dosierzyklen [130]). Diese Tendenz ist andeutungsweise anhand der zwei aufeinanderfolgenden Dosierzyklen in Abb. 4.32 auf der vorherigen Seite erkennbar.

Aufgrund dieses Sachverhalts gilt nur der Fortschreitewinkel, welcher auf einer trockenen, zuvor unbenetzten Oberfläche ermittelt wird, als reproduzierbare Messgröße. Folglich war es nicht sinnvoll, zum Zweck einer Mittelung an einem Tropfen mehrere Dosierzyklen in Folge durchzuführen. Der Rückzugswinkel, welcher prinzipiell nicht auf einer trockenen Oberfläche ermittelt werden kann, stellt streng genommen keine reine Oberflächenkenngröße dar. Entsprechend ist es nicht sinnvoll, die aus Fortschreite- und Rückzugswinkel ermittelte Kontaktwinkelhysterese zur Abschätzung des stabilsten Kontaktwinkels einer Oberfläche, entsprechend der Gleichungen 2.5 bzw. 2.6 auf Seite 7, heranzuziehen. Die Kontaktwinkelhysterese wurde nur in ihrer Funktion als Korrelationsgröße zum Abgleit- bzw. Abrollwinkel ermittelt und mit dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ in Beziehung gesetzt.

Fortschreite- und Rückzugswinkel besitzen im Gegensatz zu statischen Kontaktwinkeln $\Theta_{statisch}$, welche sich direkt nach dem Aufbringen der Tropfens auf eine Oberfläche ausbilden (entspricht Videobild #1 in Abb. 4.32 auf der vorherigen Seite), nicht nur eine relativ definierte Lage im Kontaktwinkelspektrum, sie sind zudem wesentlich besser reproduzierbar. Dies zeigt ein Vergleich der am Si-Wafer ermittelten Messunsicherheiten $\Delta\Theta_A = \pm 1,5^\circ$ bzw. $\Delta\Theta_R = \pm 2,0^\circ$ mit der Messunsicherheit des mittleren statischen Kontaktwinkels $\Delta\Theta_{statisch} = \pm 4,0^\circ$ (einfache Standardabweichung von 10 Messwerten).

4.3.3 Messung des Abgleit- / Abrollwinkels

Um eine im Hinblick auf den Selbstreinigungseffekt praxisrelevante Benetzungskenngröße zu gewinnen, erfolgte mit Hilfe der motorisierten Kippvorrichtung des Messsystems die Bestimmung des Abgleit- bzw. Abrollwinkels α (Definition: siehe Abschnitt 2.1.1). Während der Verkippung des Messsystems um seine Längsachse (max. 90°) wurde kontinuierlich der links- und rechtsseitige Kontaktwinkel vermessen. Da ein Flüssigkeitstropfen aufgrund seiner Gewichtskraft dabei eine zunehmende Asymmetrie seiner Kontur aufbaut, steigt die Differenz beider Kontaktwinkel im Verlaufe des Kippvorgangs an. Beim Erreichen eines kritischen Kippwinkels, bei dem ein Abrollen bzw. Abgleiten stattfindet, erreicht diese Differenz ein Maximum.

An ultrahydrophoben Oberflächen kann der kritischen Kippwinkel relativ eindeutig bestimmt werden, da das (bei relativ geringen Kippwinkeln) einsetzende Abrollen des Tropfens in Form einer sehr raschen Beschleunigungsbewegung abläuft.

4 Charakterisierungsmethoden

Bei der Bestimmung des Abgleitwinkels an Oberflächen mit relativ großer Kontaktwinkelhysterese (infolge homogener Benetzung) hingegen war an den (bei relativ großen Kippwinkeln) abgleitenden Tropfen eine allmähliche Beschleunigungsbewegung zu beobachten. Infolge dessen kam es zu signifikanten Differenzen zwischen dem Kippwinkel, der den Abgleitvorgang einleitet (erste makroskopische Tropfenbewegung ist beobachtbar) und jenem, der eine letztlich „rasche“ Fortbewegung des Tropfens auslöst. Hinsichtlich der Aufgabenstellung war diese Abhängigkeit der Abgleitgeschwindigkeit vom Kippwinkel jedoch nicht relevant. Zum Zwecke der vorgesehenen Relativbewertung von Oberflächen musste einzig die reproduzierbare Messung eines kritischen Kippwinkels gewährleistet werden. Da diesbezüglich keine entsprechenden Normen existieren, wurde folgender Messablauf definiert:

1. Die Positionierung eines definierten Tropfenvolumens ($V = 35 \mu\text{l}$) auf der Oberfläche erfolgt am linken Rand des Kamerabildfeldes (definierte Bildfeldgröße).
2. Infolge der Verkippung des Messsystems führt der Tropfen eine Beschleunigungsbewegung in Richtung des rechten Bildfeldrandes aus.
3. Nach Zurücklegen einer durch die Bildfeldgröße definierten Distanz verlässt der Tropfen das Bildfeld. Der Abgleit- bzw. Abrollwinkel wird als jener Kippwinkel definiert, bei dem ein letztes Bild der linken Tropfenseite durch das Videosystem (Bildrate: 4,17 Fps) erfasst wird.

Da der Abgleit- bzw. Abrollwinkel eine Abhängigkeit vom Tropfenvolumen aufweist (größere Volumina führen zu kleineren Winkeln), wurde im Sinne der Vergleichbarkeit der Messergebnisse stets ein konstantes Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$ verwendet. Dieses spezifische Tropfenvolumen erwies sich im Verlauf der Untersuchungen als geeignet. Bei Verwendung geringerer Volumina kam es aufgrund der relativ geringen Tropfengewichtskraft auf Oberflächen mit relativ großer Kontaktwinkelhysterese häufig zu keinem Abgleitvorgang, selbst bei senkrechter Orientierung der Probenoberfläche.

Die Reproduzierbarkeit der Abgleit- bzw. Abrollwinkelmessung hängt ebenso wie bei der Kontaktwinkelmessung maßgeblich von der probenspezifischen Heterogenität der Topografie ab. Im Falle der relativ homogenen Topografie des Si-Wafers betrug die Unsicherheit bei der Bestimmung des Abgleitwinkels $\Delta\alpha = \pm 2^\circ$ (einfache Standardabweichung von 6 Messwerten). Analog zur Kontaktwinkelmessung vergrößert sich die Messunsicherheit mit zunehmender Heterogenität der Topografie bei rauerer Oberflächen (siehe Abschnitte 5.2 und 5.3).

5 Messergebnisse

5.1 Ultrahydrophobe Pflanzenblätter

Wie in Abschnitt 2.1.3 erwähnt, besitzen einige Pflanzenblätter, wie etwa die des Indischen Lotus (*Nelumbo nucifera*) oder des Kohlrabis (*Brassica oleracea*), ausgeprägte ultrahydrophobe Benetzungseigenschaften. Die Topografie solcher Pflanzenblätter besteht in der Regel aus einer Kombination einer quasi regulär strukturierten extrazellulären Membran (Ausdehnung im μm -Bereich) und stochastischen Wackskristallstrukturen (Ausdehnung im sub- μm -Bereich), welche einen intrinsisch hydrophoben Benetzungscharakter besitzen.

In der Literatur wird häufig der Eindruck vermittelt, dass eine derartige Überlagerung unterschiedlich dimensionierter Oberflächenstrukturen eine notwendige Voraussetzung zur Erzeugung ultrahydrophober Benetzungseigenschaften ist [2, 26, 27, 28]. Dementsprechend basieren die unter der Markenbezeichnung Lotus-Effect® patentierten technischen ultrahydrophoben Oberflächen auf der Nachahmung der spezifischen μm - und sub- μm -Oberflächenstrukturen ultrahydrophober Pflanzenblätter (siehe Abschnitt 2.1.4).

Es erfolgte in der Literatur jedoch bislang keine Diskussion, welche Rauheitskomponenten bei Pflanzenblättern einen effektiven Beitrag zur Erzeugung der ultrahydrophoben Eigenschaften liefern. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde an den Blättern der Lotuspflanze¹ und des Kohlrabis eine Analyse der Rauheitscharakteristik hinsichtlich der ortsfrequenzabhängigen Beiträge von Rauheitskomponenten zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ durchgeführt.

Analyse der benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten Die Erfassung von Rauheitskomponenten mit lateralen Ausdehnungen im μm -Bereich erfolgte mittels LSM in den Messfeldgrößen $92 \times 92 \mu\text{m}^2$ (100 \times -Objektiv), $184 \times 184 \mu\text{m}^2$ (50 \times -Objektiv), $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ (20 \times -Objektiv) und $921 \times 921 \mu\text{m}^2$ (10 \times -Objektiv). Die ermittelten Topografien sind in Abb. 5.1 auf der nächsten Seite anhand ausgewählter Messfeldgrößen dargestellt.

Aufgrund der optischen Auflösungsgrenze des LSMs (siehe Abschnitt 4.1.2) war jedoch auch bei maximaler Vergrößerung keine verwertbare Auflösung von sub- μm -Rauheitskomponenten (Ortsfrequenzbereich: $f \geq 1 \mu\text{m}^{-1}$) möglich. Das zur Erfassung entsprechender Rauheitskomponenten üblicherweise eingesetzte AFM erwies sich im Falle der Pflanzenblätter als ungeeignet. Einer Vermessung der vertikal ausgedehnten Oberflächenstrukturen in den Messfeldgrößen $\geq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ stand eine zu geringe Ausdehnung des vertikalen AFM-Messbereichs ($\approx 5 \mu\text{m}$) entgegen. Versuche, die Topografie im $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeld zu vermessen, scheiterten infolge einer instabilen Kraftwechselwirkung zwischen

¹Herkunft: Botanischer Garten, Jena

5 Messergebnisse

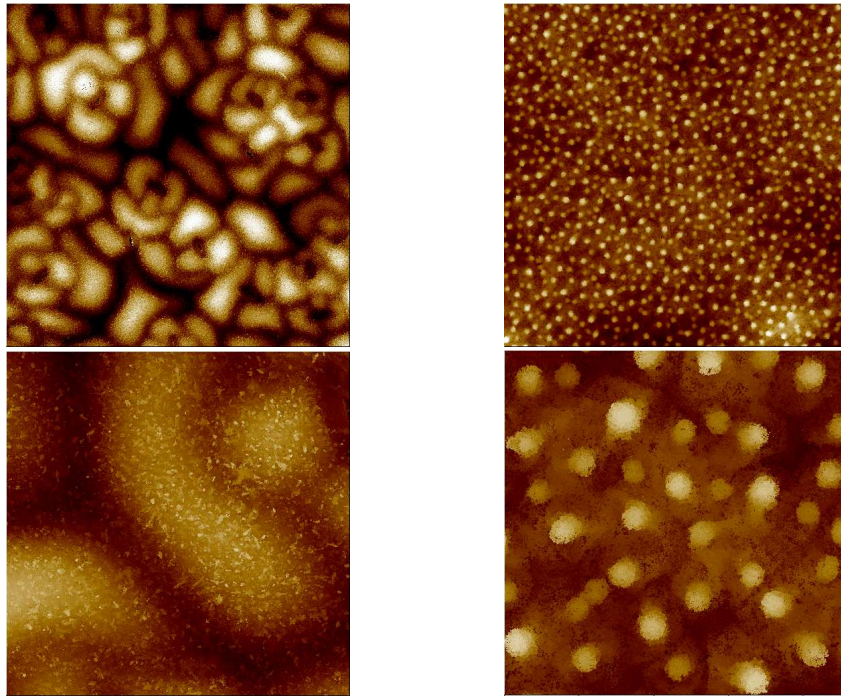


Abbildung 5.1: LSM-Aufnahmen an ultrahydrophoben Pflanzenblättern (oben: Messfeldgröße $460 \times 460 \mu\text{m}^2$; unten: Messfeldgröße $92 \times 92 \mu\text{m}^2$); links: Kohlrabi (Höhenskala: $15 \mu\text{m}$); rechts: Lotus (Höhenskala: $30 \mu\text{m}$).

Messspitze und Oberfläche, deren Ursache wahrscheinlich eine Drift der Pflanzenoberfläche im Nanometerbereich infolge von Trocknungseffekten war.

Die aus den Einzel-PSDs der Topografiemessdaten ermittelten Master-PSDs beschränken sich folglich auf den Ortsfrequenzbereich $f = [5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 1 \mu\text{m}^{-1}]$ (Abb. 5.2).

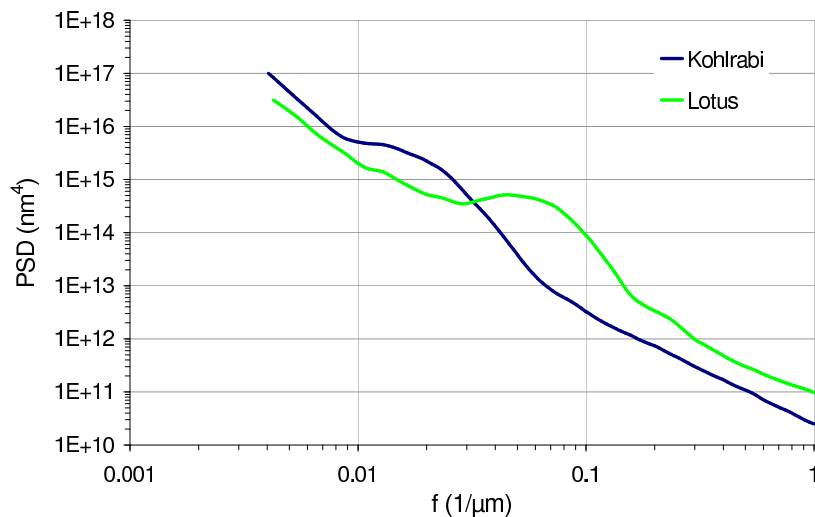


Abbildung 5.2: Ultrahydrophobe Pflanzenblätter (Lotus, Kohlrabi): Master-PSDs aus LSM-Messungen.

5 Messergebnisse

Aus den Master-PSDs wurden $\beta(f)$ -Spektren (siehe Abschnitt 3.2) abgeleitet, welche den relativen Beitrag der ortsfrequenzabhängigen Rauheitskomponenten zum Wert des Benetzungsparameters $I(\beta)$ angeben (Abb. 5.3).

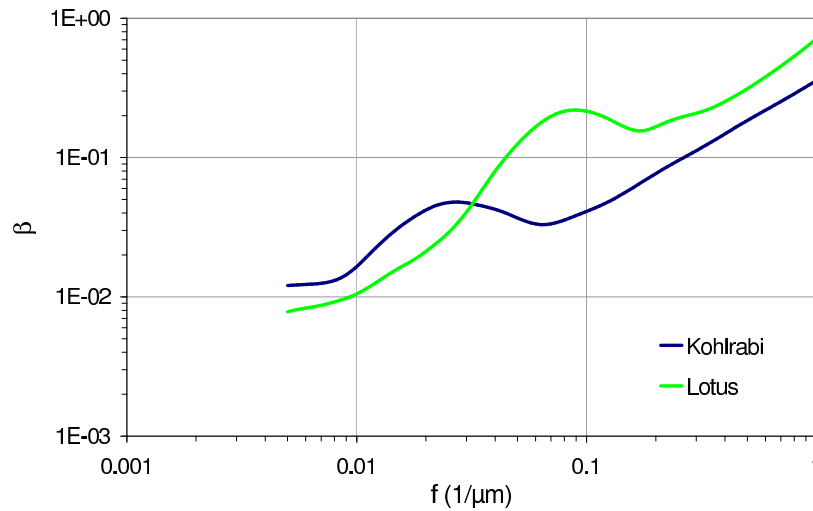


Abbildung 5.3: Ultrahydrophobe Pflanzenblätter (Lotus, Kohlrabi): $\beta(f)$ -Spektren aus LSM-Messungen.

Die Teilabschnitte der Master-PSDs, welche durch die Rauheitskomponenten der charakteristischen Zellmembranstrukturierung (μm -Strukturausdehnung) dominiert werden, weisen einen Funktionsverlauf auf, der näherungsweise durch eine PSD-Modellfunktion vom ABC-Typ (siehe Abschnitt 2.2.3) beschrieben werden kann. Innerhalb der entsprechenden Ortsfrequenzintervalle (Lotus: $f \approx [3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}; 2 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}]$; Kohlrabi: $f \approx [8 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}]$) treten in den $\beta(f)$ -Spektren lokale Maxima auf.

Eine Integration der $\beta(f)$ -Spektren über diese Intervalle liefert für das Lotusblatt einen Beitrag zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ von $0,14 \pm 0,01$, für das Kohlrabiblatt $0,033 \pm 0,003$. Beide Werte liegen deutlich unterhalb des für ultrahydrophobe Oberflächen definierten $I(\beta)$ -Schwellwertes von 0,3. Während beim Lotusblatt die ausgeprägten, quasi regulären Zellmembranstrukturen zumindest teilweise zum Benetzungsverhalten beitragen, liefert die lateral ausgedehnte Zellmembranstrukturierung des Kohlrabi blatts nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Ultrahydrophobie.

Folglich muss beim Kohlrabi blatt die gesamte benetzungsrelevante Rauheit sowie beim Lotusblatt ein wesentlicher Rauheitsanteil von den stochastischen Wachskristallstrukturen erzeugt werden. Diese werden anteilig durch den hochfrequenten Abschnitt des ermittelten Rauheitsspektrums definiert (Lotus: $f \gtrsim 2 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^{-1}$; Kohlrabi: $f \gtrsim 7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$). Bis zur oberen Grenzfrequenz $f = 1 \mu\text{m}^{-1}$ der Master-PSDs betragen die $I(\beta)$ -Beiträge aus diesen Teilabschnitten der Master-PSDs $0,24 \pm 0,02$ für das Lotusblatt bzw. $0,16 \pm 0,01$ für das Kohlrabi blatt. Schon innerhalb dieses limitierten Ortsfrequenzbereichs liefern die stochastischen Wachskristallstrukturen somit höhere $I(\beta)$ -Beiträge als die gesamte Zellmembranstrukturierung. Der stetige Anstieg der $\beta(f)$ -Funktionen deutet an, dass die Hauptbeiträge zum $I(\beta)$ -Gesamtwert durch Rauheitskomponenten des nicht erfassten Ortsfrequenzbereichs $f \gtrsim 1 \mu\text{m}^{-1}$ erzeugt werden.

Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu dem oftmals durch die Literatur vermittelten Eindruck, dass die regulären Zellmembranstrukturen von essentieller Bedeutung für den ultrahydrophoben Effekt sind [2, 26, 27, 28]. Desweiteren widerspricht sie der Vernachlässigung von sub- μm -Strukturen bei einem Patent von Barthlott [32], welches die Umsetzung des natürlichen Vorbildes in selbstreinigenden technischen Oberflächen (Lotus-Effekt®-Produkte) beschreibt.

Die Vertrauensbereiche der $I(\beta)$ -Beiträge (einfache Standardabweichung) wurden aus der statistischen Streuung der Funktionsverläufe der Einzel-PSDs, unter Annahme einer Gaußschen Normalverteilung, berechnet [131]. Am Beispiel des Lotusblatts sind die Einzel-PSDs in Abb. 5.4 dargestellt. Um eine für die gesamte Probenoberfläche charakteristische Master-PSD zu gewinnen, erfolgte die Topografievermessung je Messfeldgröße an mehreren Positionen der Oberfläche. Infolge von Inhomogenitäten der lokalen Rauheitscharakteristik treten Variationen des Funktionsverlaufs der Einzel-PSDs in Erscheinung.

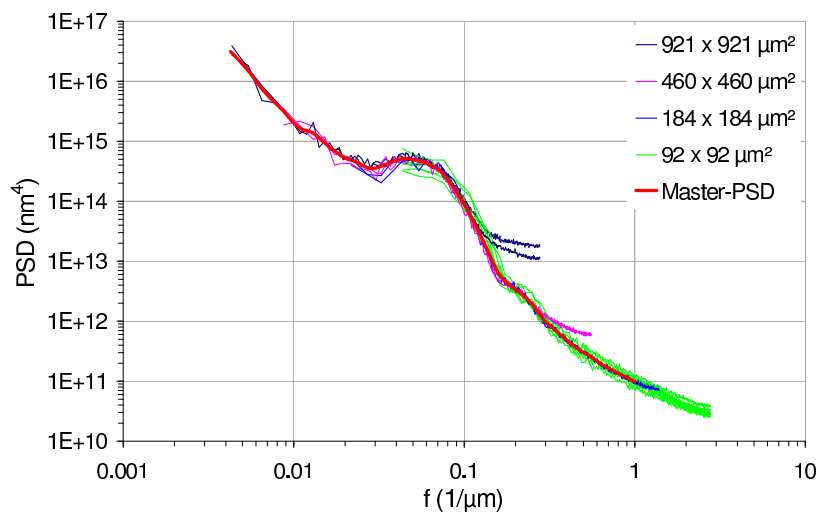


Abbildung 5.4: Kombination der mittels LSM (unterschiedliche Messfeldgrößen) gewonnenen Einzel-PSDs eines Lotusblatts zu einer Master-PSD.

Aus der Variation der Einzel-PSDs sowie der daraus ableitbaren Werte des Benetzungsparameters $I(\beta)$ können jedoch keine Rückschlüsse auf die Inhomogenität der makroskopischen Benetzungseigenschaften gezogen werden. Der Existenz eines direkten Zusammenhangs widerspricht die Überlegung, dass eine Heterogenität der lokalen Rauheitscharakteristik zwar zu Variationen des lokalen mikroskopischen Kontaktwinkels (entlang der Dreiphasenkontaklinie) führt, ein makroskopisch messbarer Kontaktwinkel jedoch eine gewisse Mittelung dieser lokalen Schwankungen repräsentiert (siehe Abschnitt 4.3).

Charakterisierung der Benetzungseigenschaften Die Quantifizierung der Benetzungseigenschaften beider Pflanzenblätter erfolgte zum Zwecke der Gewinnung von Referenzwerten, um die bei technisch erzeugten ultrahydrophoben Oberflächen (siehe Abschnitte 5.2 und 5.3) auftretenden Benetzungseigenschaften bewerten zu können.

Bei Versuchen, den Fortschreite- und Rückzugswinkel zu ermitteln, stellte sich heraus, dass die Anwendung der dynamischen Kontaktwinkelmessmethode speziell bei Pflanzenblättern mit signifikanten Messunsicherheiten verbunden ist. Ursache ist die im Unterschied zu technisch rauen Oberflächen relativ stark ausgeprägte makroskopische Unebenheit der Oberfläche (Formabweichungen von einer idealen Ebene; Ortsfrequenzbereich $f \lesssim 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$). Damit verbundene Abschattungseffekte führen zu einem relativ schwachen Videobild-Kontrast im Bereich des Dreiphasenpunkts, infolge dessen die Bestimmung der Lage des Kontaktpunktes mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist. Zudem verhindern die Formabweichungen der Blattoberfläche von einer idealen Ebene die zur Kontaktwinkelermittlung notwendige Definition einer Oberflächentangente (siehe Abschnitt 4.3.1).

Als reproduzierbare Methode zur Quantifizierung der Benetzungseigenschaften von Pflanzenblättern erwies sich indes die Bestimmung des Abrollwinkels α . Bei einem Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$ wurde für das Lotusblatt ein Wert von $\alpha = (2,4 \pm 0,8)^\circ$ und für das Kohlrabiblatt $\alpha = (5,4 \pm 1,5)^\circ$ ermittelt (Mittelwert und Standardabweichung aus je 6 Messwerten).

Bei einem Vergleich der $I(\beta)$ - und Abrollwinkelwerte beider Pflanzenblätter fällt auf, dass entsprechend dem gefundenen Zusammenhang zwischen Rauheits- und Benetzungseigenschaften der höhere $I(\beta)$ -Wert des Lotusblatts mit einem stärker ausgeprägten ultrahydrophoben Charakter, d. h. einem geringeren Abrollwinkel, korreliert. Zur Herstellung eines systematischen Zusammenhangs zwischen dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ und quantitativen Benetzungskenngrößen sind biologische Proben jedoch ungeeignet. Zum einen ist die Rauheitscharakteristik nur in Teilbereichen des benetzungsrelevanten Ortsfrequenzspektrums analysierbar. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass die hydrophoben Wachskristalle verschiedener Pflanzen unterschiedliche intrinsische Benetzungseigenschaften (intrinsische Kontaktwinkel, siehe Abschnitt 2.1.1) aufweisen.

5.2 Technische Oberflächen für optische Anwendungen

Dieser Abschnitt behandelt die Herstellung eines systematischen Zusammenhangs zwischen der Rauheitscharakteristik optischer Oberflächen und deren Benetzungs- und Lichtstreuungseigenschaften. Dabei wurden erstmals Fortschreite- und Rückzugswinkel als quantitative Benetzungskenngrößen ermittelt und mit dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ korreliert. Die Untersuchungen wurden an optischen Einfeldschichten durchgeführt, die im Rahmen der Entwicklung einer ultrahydrophoben transparenten Glasbeschichtung für Architekturglas von der Firma SyNyx GmbH, Leverkusen hergestellt wurden [132].

5.2.1 ZrO_2 -Einfeldschichten

Zunächst erfolgen Untersuchungen an einer Serie von ZrO_2 -Einfeldschichten. Die mittels reaktivem Magnetron-Sputtern [6, 60] auf Floatglassubstraten (Schott Borofloat 33) abgedehnten Schichten wiesen infolge einer Variation der Beschichtungsparameter (Sputtergasdruck, Sputterleistung, Beschichtungsdauer)² unterschiedliche Rauheitseigenschaften

²Die spezifischen Beschichtungsparameter sind nur der SyNyx GmbH, Leverkusen bekannt.

der Oberfläche auf. Ziel der Prozessvariation war die Erfüllung der vom Designprozess (siehe Abschnitt 3.5.1) vorgegebenen Anforderungen an die Schichtrauheitscharakteristik. Da ZrO_2 -Schichten keinen intrinsisch hydrophoben Charakter besitzen, erfolgte eine Modifizierung der Schichtoberflächen mit einer molekular dünnen Fluoralkylsilan-Schicht (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx 110^\circ$). Hinsichtlich der intrinsischen Benetzungseigenschaften sind diese Proben somit vergleichbar mit jenen, die bei der Untersuchung der Korrelation zwischen dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ und statischen Kontaktwinkeln zum Einsatz kamen (siehe Abschnitt 3.2). Als Voraussetzung für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Rauheitscharakteristik auf die Benetzungseigenschaften wird angenommen, dass alle Proben infolge dieser Oberflächenmodifizierung denselben intrinsischen, lokal homogenen Benetzungscharakter besitzen.

Analyse der benetzungs- und streulichtrelevanten Rauheitskomponenten Die mit den Benetzungseigenschaften zu korrelierende Rauheitscharakteristik der Schichtoberfläche wurde an sieben ausgewählten Proben der Versuchsserie (geometrische Schichtdicken d^3 : 188 nm, 247 nm; 268 nm; 287 nm; 384 nm; 461 nm; 579 nm; relative Messunsicherheit: ca. $\pm 1\%$) mittels AFM in den Messfeldgrößen $0,2 \times 0,2 \mu m^2$, $1 \times 1 \mu m^2$, $10 \times 10 \mu m^2$ und $50 \times 50 \mu m^2$ analysiert.

Aus den Topografiemessdaten wurden die Master-PSDs für den Ortsfrequenzbereich $f = [0,06 \mu m^{-1}; 1000 \mu m^{-1}]$ ermittelt (Abb. 5.5). Dieser Bereich enthält, wie im Weiteren gezeigt wird, sämtliche für das Benetzungsverhalten relevanten Rauheitsanteile. Ebenso enthalten sind die für die Lichtstreuung relevanten Rauheitskomponenten im Ortsfrequenzintervall $f = [0,067 \mu m^{-1}; 1,9 \mu m^{-1}]$.

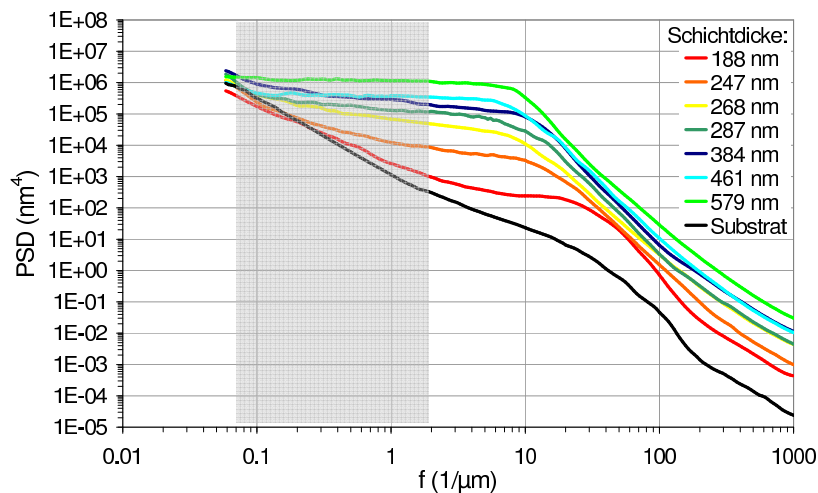


Abbildung 5.5: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Master-PSDs im benetzungs- und streulichtrelevanten Ortsfrequenzbereich.

Die Variation der Schichtrauheit innerhalb der Probenserie wird anhand der Topografien dreier ausgewählter Proben in Abb. 5.6 auf der nächsten Seite veranschaulicht.

³Messungen wurden durchgeführt von SuNyx GmbH, Leverkusen.

5 Messergebnisse

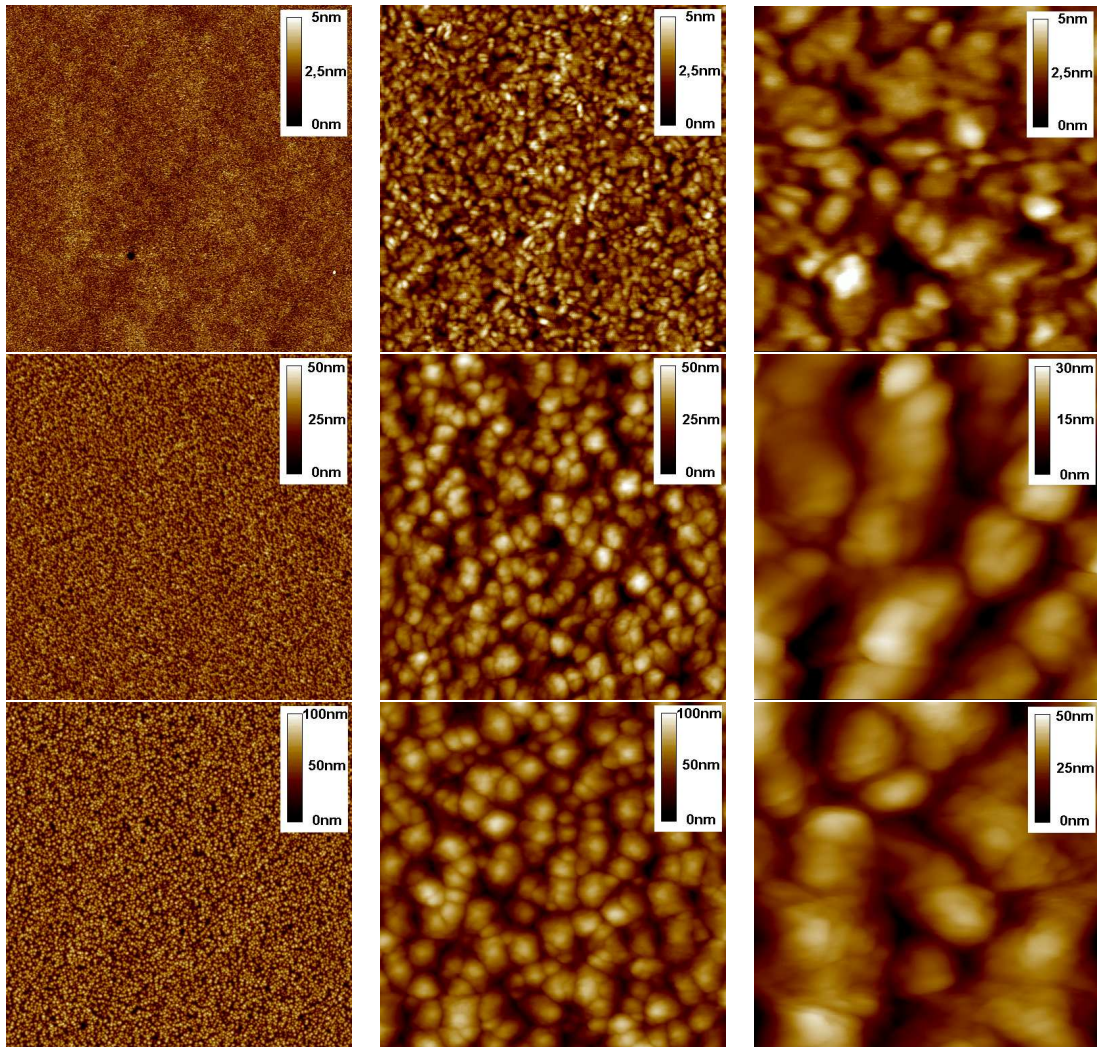


Abbildung 5.6: AFM-Aufnahmen von ZrO_2 -Einfachschichten (ausgewählte Proben) mit Schichtdicken $d \approx 188 \text{ nm}$ (obere Reihe), $d \approx 384 \text{ nm}$ (mittlere Reihe), $d \approx 579 \text{ nm}$ (untere Reihe); Messfeldgrößen: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (links), $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (Mitte), $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ (rechts).

Die den Master-PSDs zugrundeliegenden Einzel-PSDs sind in Abb. 5.7 auf der nächsten Seite exemplarisch für zwei ausgewählte Proben (minimale und maximale Schichtdicke) dargestellt. Zu Variationen des Funktionsverlaufs der Einzel-PSDs kommt es im allgemeinen aufgrund von Inhomogenitäten der lokalen Rauheitscharakteristik. Da speziell im Falle der Messfeldgröße $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ zudem die Ausdehnung der charakteristischen Oberflächenstrukturen nicht mehr sehr klein gegenüber der Messfeldgröße ist, verringert sich die statistische Aussagekraft einer Einzel-PSD bezüglich der globalen (auf die gesamte Probenoberfläche bezogene) Rauheitscharakteristik. Zur statistischen Absicherung des Funktionsverlaufs einer Master-PSD war es entsprechend notwendig, die Topografie je Messfeldgröße an mehreren Positionen der Probenoberfläche zu vermessen.

5 Messergebnisse

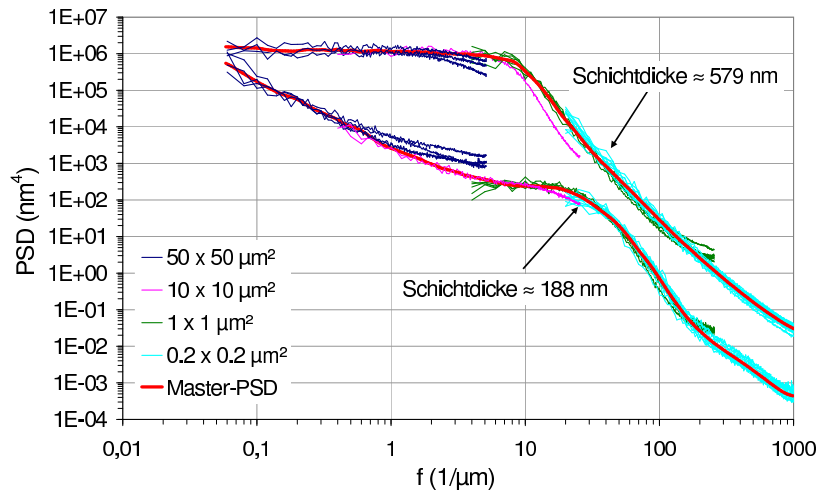


Abbildung 5.7: ZrO_2 -Einfachschichten (ausgewählte Proben): Kombination der jeweiligen Einzel-PSDs zu einer Master-PSD.

Die aus den Master-PSDs abgeleiteten $\beta(f)$ -Spektren sind in Abb. 5.8 dargestellt. Der Anstieg der $\beta(f)$ -Spektren im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 100 \mu\text{m}^{-1}$ ist wahrscheinlich auf den Einfluss des Aliasing- und Leck-Effekts (siehe Abschnitt 4.1.3) zurückzuführen. Die verfälschten Funktionsabschnitte der betroffenen Einzel-PSDs (Messfeldgröße $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$) konnten im Unterschied zu niederfrequenteren PSDs prinzipiell nicht sicher identifiziert werden, weshalb bewusst auf Korrekturmaßnahmen verzichtet wurde. Da in diesem Ortsfrequenzbereich die Differenz (im logarithmischen Maßstab) der $\beta(f)$ -Funktionsverläufe in guter Näherung konstant ist, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Effekte bei allen Proben die gleiche relative systematische $\beta(f)$ -Messunsicherheit zur Folge haben. Folglich bleibt bei einem Probenvergleich die Relation der Rauheitscharakteristika sowie der abgeleiteten $I(\beta)$ -Werte erhalten.

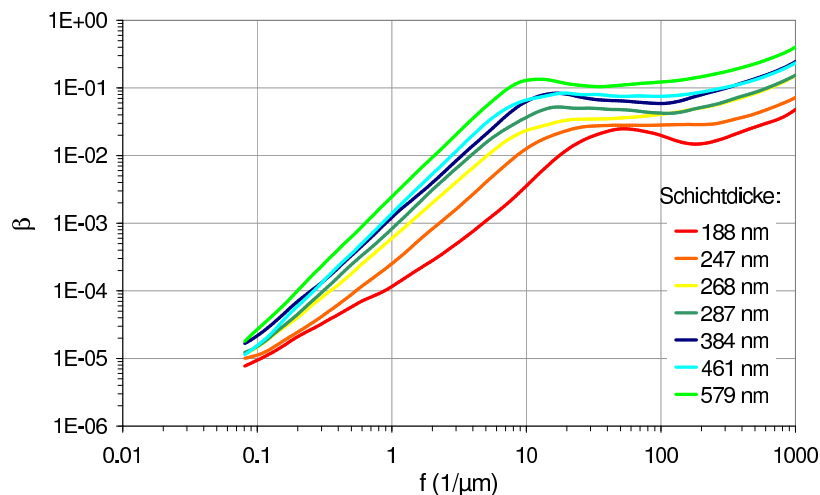


Abbildung 5.8: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): aus Master-PSDs abgeleitete $\beta(f)$ -Spektren.

5 Messergebnisse

Die Werte des Benetzungsparameters $I(\beta)$ sind in Abb. 5.9 aufgeführt und nach den Beiträgen der Rauheitskomponenten der einzelnen Ortsfrequenz-Dekaden aufgeschlüsselt. Es zeigt sich, dass der Beitrag durch Rauheitskomponenten des Ortsfrequenzbereichs $f \lesssim 1 \mu\text{m}^{-1}$ vernachlässigbar ist. Während Rauheitskomponenten des Ortsfrequenzintervalls $f \approx [1 \mu\text{m}^{-1}; 10 \mu\text{m}^{-1}]$ nur eine relativ geringe Rolle spielen, liefern Rauheitskomponenten des Ortsfrequenzbereichs $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$ den Hauptbeitrag.

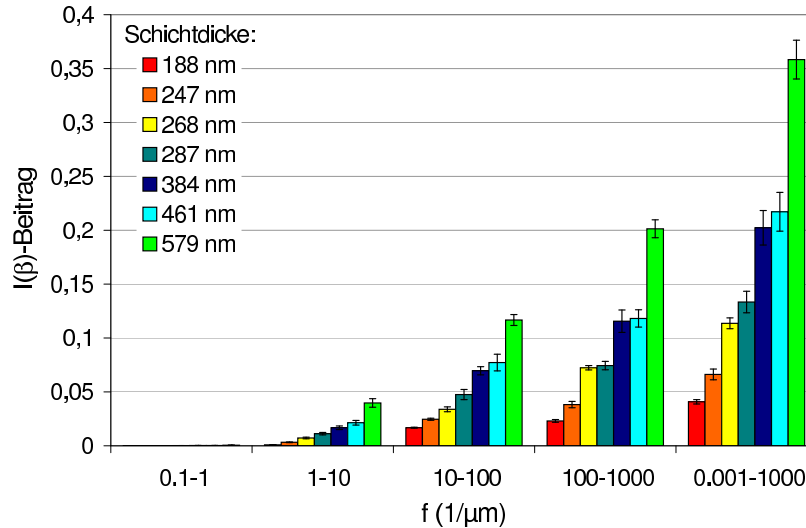


Abbildung 5.9: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Nach Ortsfrequenz-Dekaden aufgeschlüsselte Beiträge zum Benetzungsparameter $I(\beta)$.

Da die quantitative Verfälschung der Master-PSDs infolge des Einflusses der Messspitzengeometrie unbekannt ist, können keine systematischen $I(\beta)$ -Absolutfehler angegeben werden. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse zur PSD-Verfälschung bei kolumnaren Schichtstrukturen (siehe Abschnitt 4.1.1.4) muss im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$ jedoch von einer signifikanten Unterbewertung der Rauheitsbeiträge und somit der $I(\beta)$ -Werte ausgegangen werden. Die qualitative Ähnlichkeit der Topografien innerhalb dieser Probenreihe deutet jedoch auf eine ähnliche relative PSD-Verfälschung hin. Somit ist anzunehmen, dass durch die folglich konstante systematische $I(\beta)$ -Relativfehler die Relation der Rauheitscharakteristika beim Probenvergleich gewahrt bleibt.

Zur Verifizierung der auf PSD-Modellfunktionen basierenden $I(\beta)$ -Vorhersagen im Rahmen des Designprozesses (siehe Abschnitt 3.5.1) wurden die einzelnen Master-PSDs durch ABC-Modellfunktionen (Superposition mit der Substrat-PSD) beschrieben und die entsprechenden $I(\beta)$ -Werte berechnet. Abbildung 5.10 auf der nächsten Seite demonstriert die Approximation der Schichteigenrauhheitsbeiträge durch ABC-Modellfunktionen anhand von drei ausgewählten Proben. Bei einem Vergleich der aus den PSD-Messwertkurven und PSD-Modellfunktionen gewonnenen $I(\beta)$ -Werte zeigte sich eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Messunsicherheit (Tab. 5.1 auf der nächsten Seite).

5 Messergebnisse

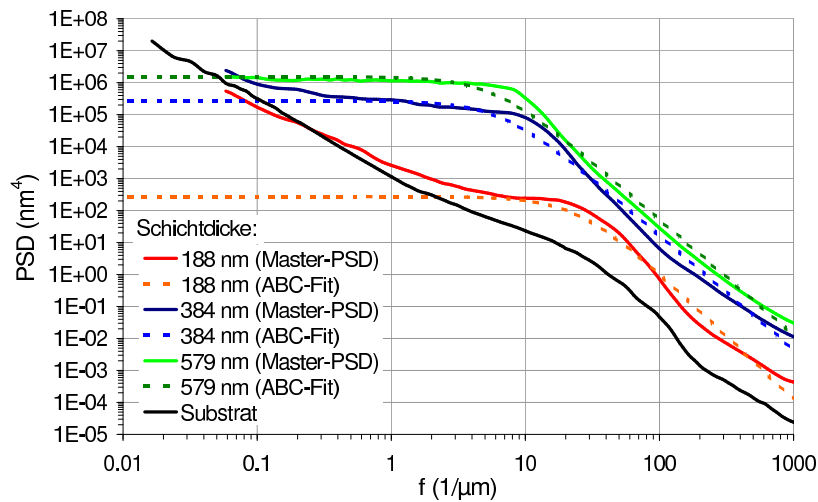


Abbildung 5.10: Master-PSDs von ZrO_2 -Einfachschichten (ausgewählte Proben): Approximation der Schichteigenrauhheitsbeiträge mittels ABC-Modellfunktionen.

Schichtdicke	Benetzungsparameter $I(\beta)$	
	PSD-Messwerte	ABC-Modellfunktion
188 nm	$0,041 \pm 0,002$	0,039
384 nm	$0,20 \pm 0,02$	0,21
579 nm	$0,36 \pm 0,02$	0,37

Tabelle 5.1: ZrO_2 -Einfachschichten (ausgewählte Proben): Vergleich der aus PSD-Messwerten und gefitteten ABC-Modellfunktionen gewonnenen Werte des Benetzungsparameters $I(\beta)$.

Aus den Parametern der ABC-Modellfunktionen wurden die jeweiligen Strukturausdehnungsverhältnisse σ_{rms}/τ berechnet (Gl. 2.18 und 2.19 auf Seite 20). Diese sind in Abb. 5.11 auf der nächsten Seite zusammen mit den $I(\beta)$ -Werten als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Beide Kenngrößen verzeichnen einen ähnlichen, linearen ansteigenden Verlauf mit wachsender Schichtdicke. Entsprechend kann postuliert werden, dass das Verhältnis σ_{rms}/τ in guter Näherung äquivalent zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ ist, solange die für Benetzung wesentlichen Rauheitskomponenten durch die Schichteigenrauheit erzeugt werden. Folglich lassen sich die rauheitsinduzierten Benetzungseigenschaften stochastisch rauher Schichtstrukturen in guter Näherung durch das Verhältnis von (mittlerer) vertikaler zu lateraler Strukturausdehnung beschreiben, analog dem für die Benetzung monoharmonischer Oberflächen relevanten Verhältnis von Amplitude A zu Ortswellenlänge λ_s (siehe Abschnitt 3.2).

Die Tatsache, dass alle Proben einen annähernd gleichen Wert des Modellparameters C aufweisen, rechtfertigt die entsprechende Annahme zur Konstanz dieses Parameters im Rahmen der Designsimulationen.

5 Messergebnisse

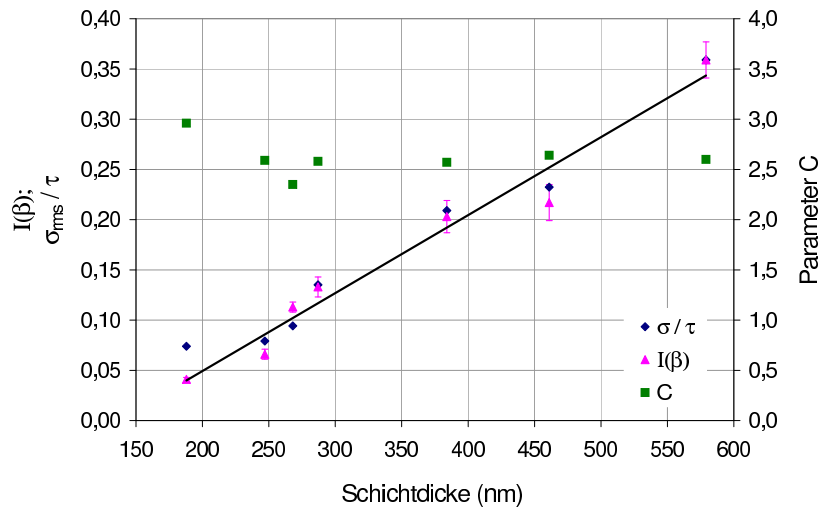


Abbildung 5.11: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Benetzungsparameter $I(\beta)$, Strukturausdehnungsverhältnis σ_{rms}/τ und Modellparameter C (ermittelt aus gefitteter ABC-Modellfunktionen) als Funktion der Schichtdicke.

Charakterisierung der Benetzungseigenschaften Anhand der ZrO_2 -Probenserie wurde erstmals der systematische Zusammenhang zwischen dem Benetzungsparameter $I(\beta)$ und dem Fortschreitewinkel Θ_A sowie Rückzugswinkel Θ_R untersucht.

Die Ermittlung der Kontaktwinkel erfolgte mittels dynamischer Methode ($V_{Start} = 5 \mu l$; $V_{Dosier} = 50 \mu l$, Dosierate: $1 \mu l/s$) an drei Messpositionen je Probe, wobei jeweils der rechts- und linksseitige Kontaktwinkel eines Tropfens ausgewertet wurde. Abbildung 5.12 zeigt am Beispiel einer ausgewählten Probe die typische Reproduzierbarkeit der Kontaktwinkel-Messkurven.

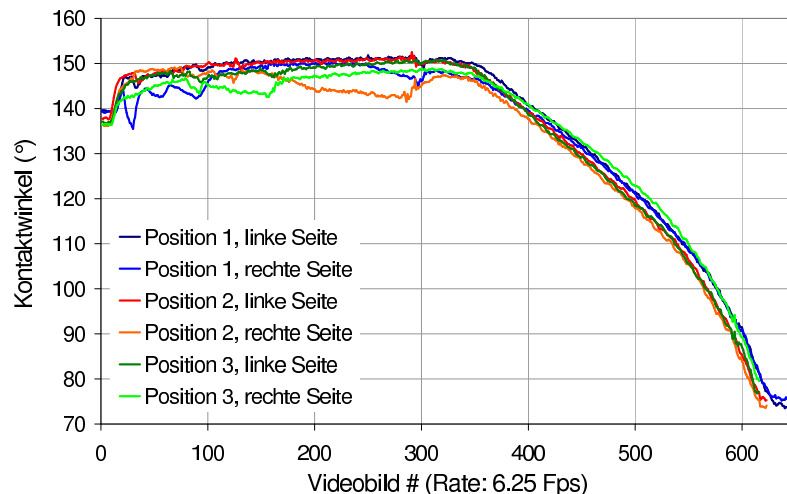


Abbildung 5.12: ZrO_2 -Einfachschicht (ausgewählte Probe mit Schichtdicke $d \approx 461 \text{ nm}$): Reproduzierbarkeit der dynamischen Kontaktwinkelmessung ($V_{Start} = 5 \mu l$; $V_{Dosier} = 50 \mu l$, Dosierate: $1 \mu l/s$). Die Angabe der Zeitabhängigkeit erfolgt über die Videobild-Nummer (Bildrate: 6,25 Fps).

5 Messergebnisse

Die für die Probenserie ermittelten Kontaktwinkel Θ_A und Θ_R wurden mit den Werten des Benetzungsparameters $I(\beta)$ korreliert (Abb. 5.13). Es zeigt sich der erwartete Anstieg der Fortschreitewinkel mit zunehmenden $I(\beta)$ -Wert. Die Trendkurve (Polynom 2. Ordnung) deutet ebenfalls das erwartete Sättigungsverhalten an. Im Vergleich zur ersten empirischen Korrelation des Benetzungsparameters $I(\beta)$ zum statischen Kontaktwinkel $\Theta_{statisch}$ (siehe Abschnitt 3.2) zeigen die Messwerte eine wesentlich geringere Abweichung vom Trendverlauf. Dies ist zum einen begründet durch die Verwendung der reproduzierbaren dynamischen Kontaktwinkelmessmethode, jedoch auch auf die qualitative Ähnlichkeit der Rauheitscharakteristika innerhalb dieser Probenserie zurückführbar.

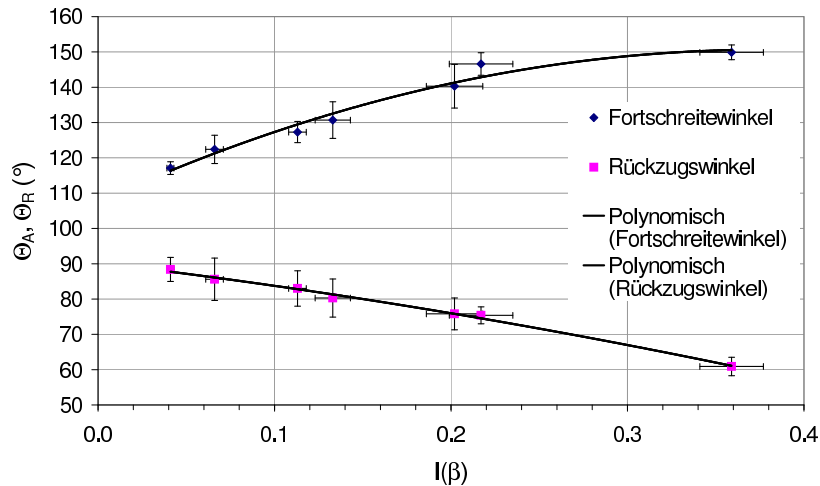


Abbildung 5.13: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Fortschreitewinkel Θ_A und Rückzugswinkel Θ_R als Funktion des Benetzungsparameters $I(\beta)$.

Anhand der Messwerte des Rückzugswinkels ist erkennbar, dass der Anstieg von $I(\beta)$ mit einer Vergrößerung der Kontaktwinkelhysterese verbunden ist. Eine solche Tendenz kann als sicherer Hinweis auf das Vorliegen des homogenen Benetzungsfalles (siehe Abschnitt 2.1.1) interpretiert werden. Bei Neigung der Oberflächen war folglich kein Abrollen von Flüssigkeitstropfen zu beobachten, sondern nur ein für homogene Benetzung typisches Abgleiten. Im Zusammenhang mit der Vergrößerung der Kontaktwinkelhysterese kommt es bei zunehmenden $I(\beta)$ zum Anstieg des Abgleitwinkels α (Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$), wie Abb. 5.14 auf der nächsten Seite zeigt. Zur Bestimmung der Abgleitwinkel wurden je Probe sechs Einzelmessungen (Variation der Messposition) durchgeführt. Im Falle der Probe mit der größten Schichtdicke ($d \approx 579 \text{ nm}$; $I(\beta) = [0,36 \pm 0,04]$) fand aufgrund der sehr großen Kontaktwinkelhysterese ($\Theta_A - \Theta_R = [89,0 \pm 4,7]^\circ$) bei gegebenem Tropfenvolumen, selbst bei einer Neigung der Oberfläche um 90° , kein Abgleitvorgang statt.

Anhand dieser ZrO_2 -Probenserie konnte somit festgestellt werden, dass ein Wert des Benetzungsparameters $I(\beta) > 0,3$ zwar mit einem für die Ultrahydrophobie essentiellen Fortschreitewinkel $\Theta_A > 140^\circ$ einhergeht, jedoch noch nicht mit einer für die heterogene Benetzung charakteristischen geringen Kontaktwinkelhysterese und dem damit verbundenen geringen Abrollwinkel. Dies demonstriert, dass die in der Literatur häufig vertretene Definition einer ultrahydrophoben Oberfläche über das Kriterium eines großen statischen Kontakt-

5 Messergebnisse

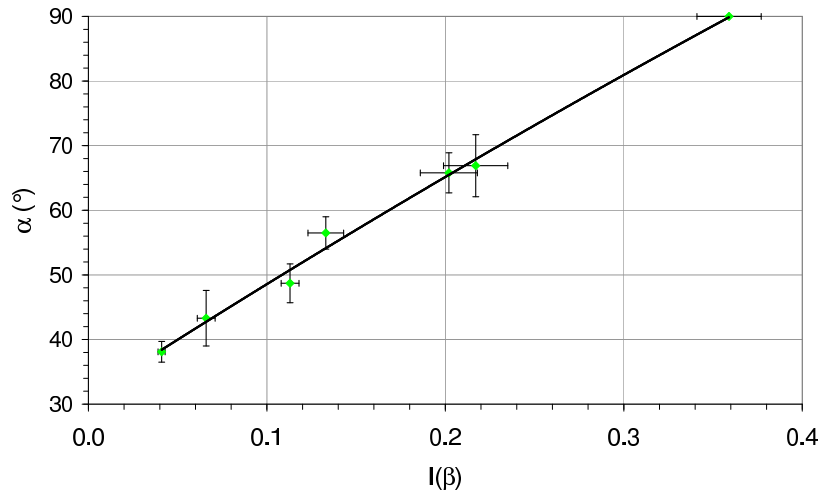


Abbildung 5.14: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Abgleichwinkel α (Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$) als Funktion des Benetzungsparameters $I(\beta)$.

winkels (unterschiedliche Definitionen: $\Theta_{ap} = [140^\circ; 160^\circ]$) [2, 26, 27, 28, 29, 30, 5, 31, 8] nicht hinreichend ist.

Die als Kriterium für die Selektion aussichtsreicher PSD-Kombinationen im Rahmen des Designprozesses (siehe Abschnitt 3.3) als Selektionskriterium definierten Werte des Benetzungsparameters $I(\beta) > 0,3$ können dennoch als ein notwendiges Ultrahydrophobie-Kriterium betrachtet werden. Zur Definition eines $I(\beta)$ -Schwellwertes, welcher ein entsprechend hinreichendes Kriterium darstellt, erfolgten Untersuchung an einer weiteren Probenreihe (siehe Abschnitt 5.3).

Charakterisierung der optischen Eigenschaften Hinsichtlich der optischen Eigenschaften der ZrO_2 -Schichten war von Interesse, ob die für Architekturglasbeschichtungen definierten Kriterien der Lichtstreuung (siehe Abschnitt 3.4), trotz der für optische Beschichtungen relativ hohen Schichtrauheit, insbesondere bei hohen Schichtdicken, erfüllt werden.

Die Charakterisierung der Lichtstreuungseigenschaften erfolgte durch die Messung des totalen Streulichts in Transmissions- (TS_f) und Reflexionsrichtung (TS_b) bei der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$, wobei jeweils die beschichtete Substratseite dem einfallenden Strahl zugewandt war. Die typische Streulichtverteilung über die Probenoberfläche (entlang gekreuzter Scanlinien; Scanlänge je 10 mm; Linienschnittpunkt im Probenzentrum), sowie die daraus ermittelten Grundstreuwerte sind zusammen mit den Streulicht-Akzeptanzschwellen in Abb. 5.15 auf der nächsten Seite am Beispiel einer ausgewählten Probe dargestellt.

5 Messergebnisse

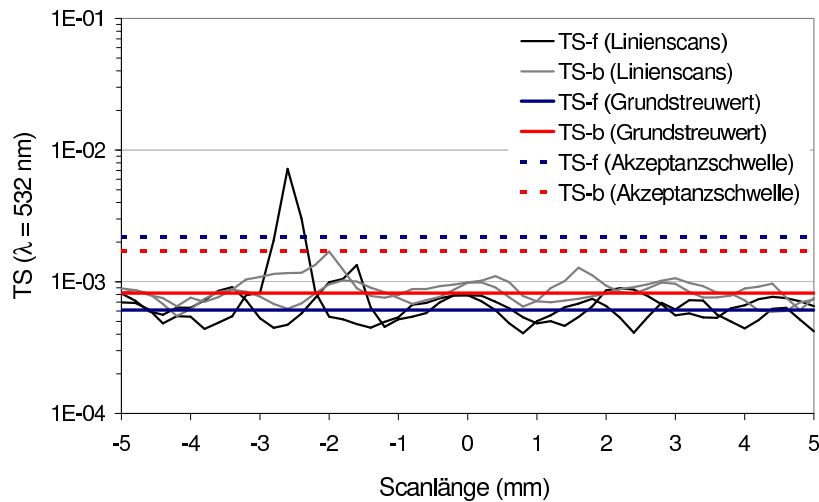


Abbildung 5.15: ZrO_2 -Einfachschicht (ausgewählte Probe mit $d \approx 579$ nm): Verteilung des totalen Streulichts ($\lambda = 532$ nm) in Transmission- (TS_f) und Reflexionsrichtung (TS_b) über die Probenoberfläche (entlang gekreuzter Scanlinien; Linienschnittpunkt im Probenzentrum); durch Datenreduktion abgeleitete Grundstreuwerte.

Die Grundstreuwerte sind in Abb. 5.16 als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Diese liegen bei allen Proben in Transmissions- und Reflexionsrichtung im Bereich $TS < 1 \cdot 10^{-3}$ und damit unterhalb der jeweiligen Streulicht-Akzeptanzgrenzwerte ($TS_f = [2,2 \pm 0,3] \cdot 10^{-3}$ in Transmissionsrichtung; $TS_b = [1,7 \pm 0,2] \cdot 10^{-3}$ in Reflexionsrichtung).

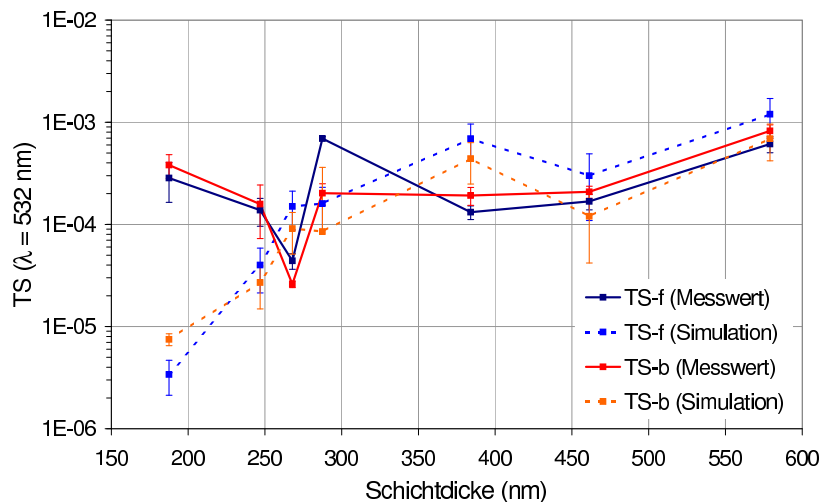


Abbildung 5.16: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): Totales Streulicht ($\lambda = 532$ nm) in Transmission- (TS_f) und Reflexionsrichtung (TS_b); Vergleich von Messwerten (durchgezogene Linien) und simulierten Werten (gestrichelte Linien); die Verbindung der Messpunkte mit Linien stellt keine Interpolation dar, sondern dient lediglich der verbesserten Visualisierung.

Der ansteigende Trend der TS -Werte für Schichtdicken $d \gtrsim 400$ nm deutet darauf hin, dass es im Falle einer Schichtdickenerhöhung auf Werte $d \gtrsim 600$ nm durch die damit verbundene Schichtrauheitserhöhung zu einer Überschreitung der Streulichtgrenzwerte kommt. Folglich kann die zur Einstellung der angestrebten ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften notwendige Optimierung der Schichtrauheitscharakteristik nicht durch eine Erhöhung der Schichtdicke erzielt werden. In diesem Falle käme es zu einer gemeinsamen Verstärkung der benetzungs- und streulichtrelevanten Rauheitskomponenten. Die angestrebten Benetzungs- und Lichtstreueigenschaften können nur in Einklang gebracht werden, wenn es gelingt, diejenigen Komponenten der Schichtrauheit zu verstärken, welche oberhalb des streulichtrelevanten Ortsfrequenzbandes ($f = [0,067 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$ bei $\lambda = 532$ nm) liegen. Potentielle Optimierungsmöglichkeiten liegen in der Variation der Beschichtungsparameter oder im Einsatz eines alternativen Schichtmaterials.

Ebenfalls in Abb. 5.16 auf der vorherigen Seite dargestellt sind TS -Werte, welche auf Basis der zuvor ermittelten Rauheitseigenschaften mit Hilfe des vektoriellen Streumodells simuliert wurden. Als Eingangsparameter der Simulation dienten die Funktionsabschnitte der Master-PSDs im streurelevanten Ortsfrequenzbereich $f = [0,067 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$ sowie die optisch relevanten Schichtparameter (Schichtdicken und Brechungsindizes), welche aus spektralphotometrischen Reflexionsmessungen unter Annahme vernachlässigbarer Dispersion ermittelt wurden⁴ (Tab. 5.2).

Probe	d (nm)	n
1	188	2,24
2	247	2,22
3	268	2,21
4	287	2,19
5	384	2,15
6	461	2,12
7	579	2,01

Tabelle 5.2: ZrO_2 -Einfachschichten (Schichtdickenserie): mittels spektralphotometrischer Reflexionsmessungen ermittelte Einzelschichtdicken und Brechungsindizes. Die relative Messunsicherheit beträgt jeweils ca. ± 1 %.

Durch einen Vergleich der TS -Messwerte mit den Ergebnissen der Streulichtsimulation wurde geprüft, mit welcher Genauigkeit die Vorhersage der Lichtstreuung im Designprozess (siehe Abschnitt 3.5) möglich ist. Die gemessenen und simulierten TS -Werte zeigen für Schichtdicken $d > 400$ nm in beiden Streurichtungen eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Messunsicherheit. Bei Schichtdicken $d < 400$ nm kommt es jedoch zu Abweichungen, die nicht durch Messunsicherheiten erklärt werden können. Als Ursache konnten kratzerförmige Oberflächendefekte auf den Substrat-Rückseiten sämtlicher Proben ausgemacht werden. Wie sich herausstellte, entstanden diese Defekte infolge eines Bearbeitungsschritts bei der Labelierung der Proben⁵. Da derartige Defekte nicht bei den zur PSD-

⁴Messungen wurden durchgeführt von SuNyx GmbH, Leverkusen.

⁵Labelierung wurde durchgeführt vom Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH, Jena.

Bestimmung untersuchten Floatglassubstraten auftraten und kein Bestandteil der isotropen stochastischen Rauheitsstruktur sind, wurden diese bei den Streulichtsimulationen nicht als Streulichtquellen betrachtet.

Bei allen ZrO_2 -Schichten konnte hinsichtlich der spektralen Reflexions- und Transmissionsseigenschaften ein visuell deutlich wahrnehmbarer Farbstich festgestellt werden. Abbildung 5.17 zeigt die Transmissionsspektren ausgewählter Proben, welche aufgrund der relativ großen Brechungsindex-Differenz zwischen Schicht ($n \gtrsim 2,0$) und Substrat ($n = 1,47$) keinen farbneutralen (annähernd konstanten) Verlauf innerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs aufweisen. Sollte sich ZrO_2 infolge weiterer Prozessoptimierungen als geeignetes Schichtmaterial zur Realisierung der gewünschten Benetzungs- und Lichtstreuungseigenschaften erweisen, könnte die für Architekturglas Anwendungen geforderte Farbneutralität nur mit Hilfe eines Mehrschichtsystems, welches ZrO_2 -Einzelschichten mit einem niedrigbrechenden Schichtmaterial (z. B. SiO_2) kombiniert (siehe Abschnitt 3.5.2), erzielt werden.

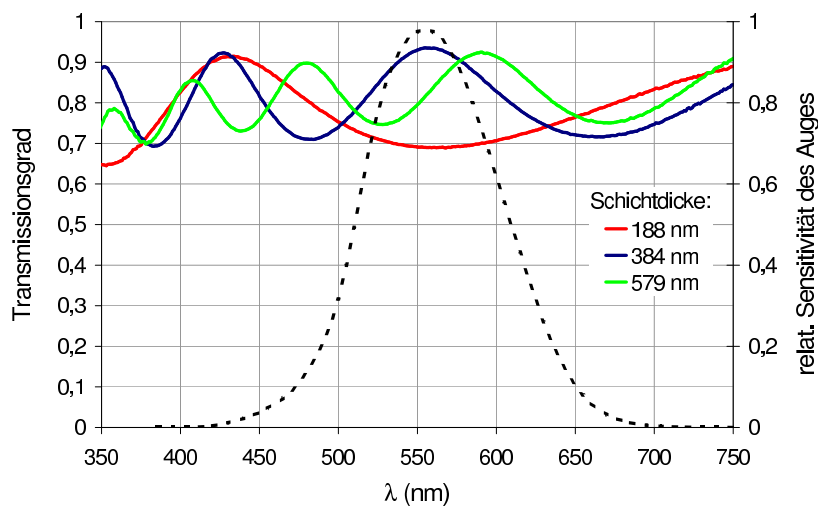


Abbildung 5.17: ZrO_2 -Einfachschichten (ausgewählte Proben): Transmissionsspektren im sichtbaren Spektralbereich; relative spektrale Sensitivität des Auges (gestrichelte Kurve).

5.2.2 Al_2O_3 -Einfachschichten

Desweiteren erfolgten Untersuchungen an einer optischen Einfachschicht des alternativen Schichtmaterials Al_2O_3 (Schichtdicke $d \approx 60\text{ nm}$)⁶, welche mittels reaktivem Magnetron-Sputtern auf einem Floatglassubstrat (Schott Borofloat 33) abgeschieden wurde⁷. Zur Erzeugung einer intrinsischen Hydrophobie der Schichtoberfläche wurde diese mit einer molekular dünnen Fluoralkylsilan-Schicht (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y \approx 110^\circ$) versehen.

Analyse der benetzungs- und streulichtrelevanten Rauheitskomponenten Die Topografie der Al_2O_3 -Einfachschicht wurde mittels AFM in den Messfeldgrößen $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$,

⁶Messung wurden durchgeführt von SuNyx GmbH, Leverkusen.

⁷Schichtherstellung erfolgte durch SyNyx GmbH, Leverkusen.

5 Messergebnisse

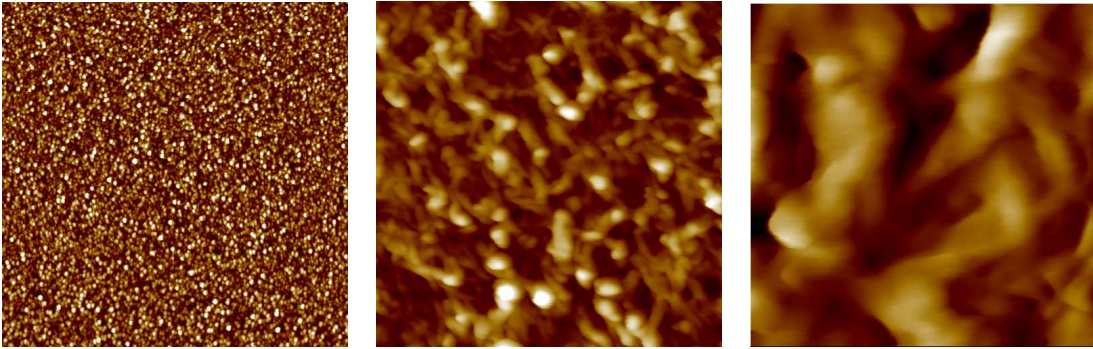


Abbildung 5.18: AFM-Aufnahmen einer Al_2O_3 -Einfachschicht; links: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Höhenskala: 100 nm); Mitte: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (Höhenskala: 100 nm); rechts: $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$ (Höhenskala: 50 nm).

$1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ analysiert. Die Rauheitsstrukturen (Abb. 5.18) unterscheiden sich qualitativ deutlich von denen der ZrO_2 -Einfachschichten. Die Überlagerung der entsprechenden Einzel-PSDs, welche zu einer Master-PSD kombiniert wurden, ist in Abb. 5.19 dargestellt.

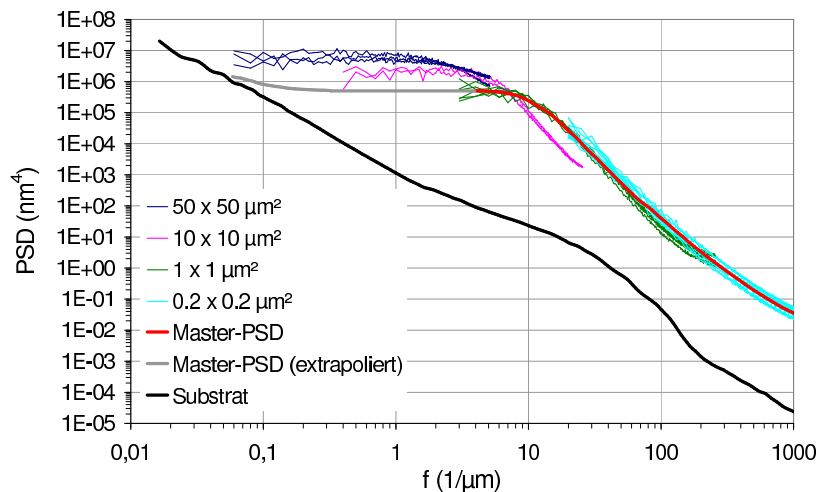


Abbildung 5.19: Al_2O_3 -Einfachschicht: Kombination von Einzel-PSDs zu einer Master-PSD.

Es fällt auf, dass die PSDs der Messfeldgrößen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ im Bereich ihrer unteren Bandgrenze keine Überlappung mit den jeweils angrenzenden niederfrequenten PSDs zeigen. Es konnte festgestellt werden, dass dieses Phänomen die Folge einer artefaktischen Topografieabbildung in den Messfeldern $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ist, welche anhand der Topografieaufnahmen praktisch kaum identifiziert werden kann. Verursacht wird diese durch eine generelle Zunahme der Messspitzendegradation bei Vergrößerung der Messfelddimension. Im Falle der Al_2O_3 -Schicht bewirkt dies in den Messfeldern $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ eine im Vergleich zum Messfeld $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ vergrößerte laterale Abbildung der nadelförmigen Schichtstrukturen. Infolge sind die entsprechenden PSDs im hochfrequenten Teilabschnitt verstärkt unterbewertet und im niederfrequenten

5 Messergebnisse

Teilabschnitt überbewertet, analog zum generellen Einfluss der Messspitze auf die PSD kolumnarer Schichtstrukturen (siehe *Skalierungsexperiment* unter Abschnitt 4.1.1.4). Bei den lateral dicht gepackten, kuppenartigen ZrO_2 -Schichtstrukturen bewirkt eine zunehmende Messspitzendegradation hingegen keine laterale Vergrößerung der Abbildung, ähnlich den Ergebnissen des Skalierungsexperiments für dicht gepackte Nanopartikel. Da die Messspitzendegradation experimentell nicht vermieden werden konnte, musste der Funktionsverlauf der Master-PSD im Ortsfrequenzintervall $f = [0,06 \mu\text{m}^{-1}; 4 \mu\text{m}^{-1}]$ durch Extrapolation der PSDs des $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Messfeldes approximiert werden. Der extrapolierte Funktionsabschnitt beinhaltet im Wesentlichen die für die Lichtstreuung relevanten Rauheitskomponenten.

Trotz der unterschiedlichen spezifischen Ausprägung der Topografien zeigt die Master-PSD der Al_2O_3 -Schicht im Vergleich zur Master-PSD der dicksten ZrO_2 -Schicht ($d \approx 579 \text{ nm}$) einen nur geringfügig differierenden Funktionsverlauf (Abb. 5.20).

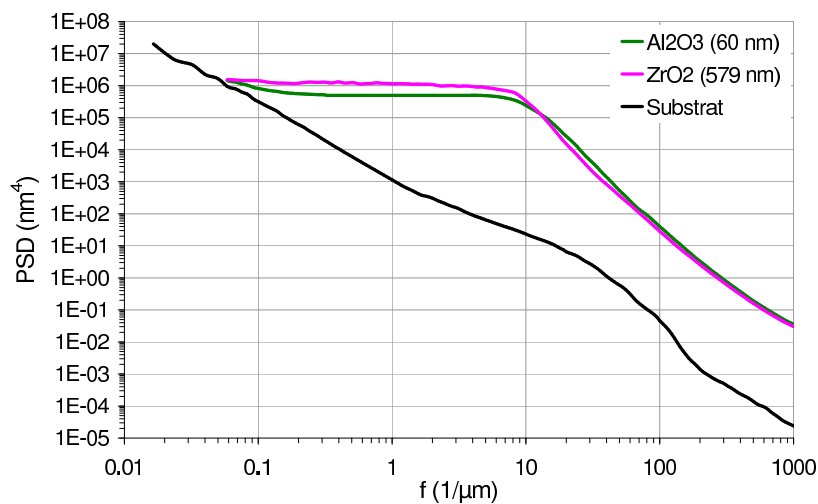


Abbildung 5.20: Vergleich der Master-PSDs von Al_2O_3 -Einfachschicht und ZrO_2 -Einfachschicht ($d \approx 579 \text{ nm}$).

Eine Gegenüberstellung der nach Ortsfrequenz-Dekaden aufgeschlüsselten Beiträge von Rauheitskomponenten zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ erfolgt in Abb. 5.21 auf der nächsten Seite. Obwohl die jeweiligen Beiträge z. T. signifikant differieren, weisen die $I(\beta)$ -Gesamtwerte von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Schicht im Rahmen der Messunsicherheit keine signifikante Differenz auf.

5 Messergebnisse

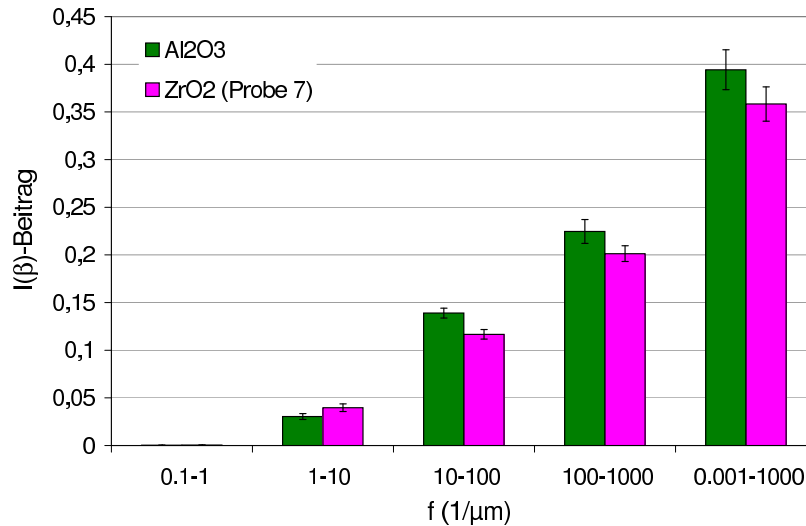


Abbildung 5.21: Vergleich von Al₂O₃-Einfachschicht und ZrO₂-Einfachschicht ($d \approx 579 \text{ nm}$): Nach Ortsfrequenz-Dekaden aufgeschlüsselte Beiträge zum Benetzungsparameter $I(\beta)$.

Charakterisierung der Benetzungseigenschaften Wie in Abb. 5.22 dargestellt, weist die Al₂O₃-Schicht im Vergleich zur ZrO₂-Schicht einen nur geringfügig differierenden Fortschreitewinkel Θ_A auf. Jedoch kommt es im Falle der Al₂O₃-Schicht zur heterogenen Benetzung, welche durch eine wesentlich geringere Kontaktwinkelhysterese ($\Theta_A - \Theta_R$) charakterisiert ist. Infolge dessen findet bei einem kritischen Kippwinkel $\alpha = (23 \pm 1)^\circ$ ein Abrollen von Wassertropfen ($V = 35 \mu\text{l}$) statt.

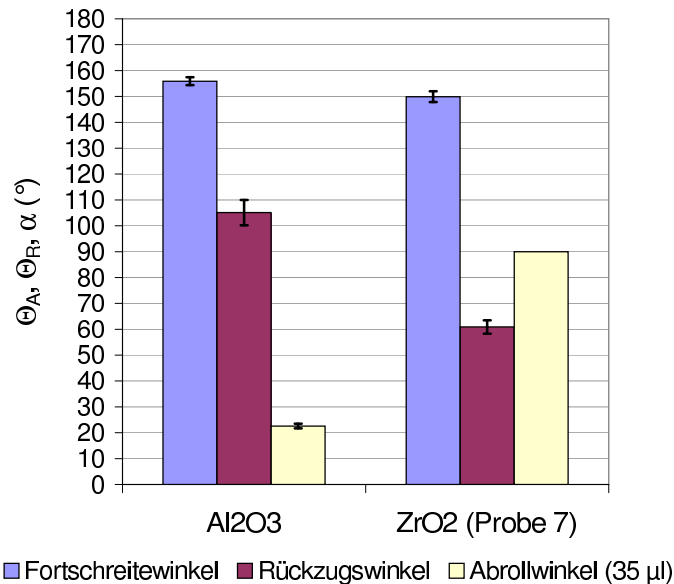


Abbildung 5.22: Vergleich von Al₂O₃-Einfachschicht und ZrO₂-Einfachschicht ($d \approx 579 \text{ nm}$): Fortschreitewinkel Θ_A , Rückzugswinkel Θ_R und Abrollwinkel α (Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$).

Im Vergleich zum natürlichen Vorbild der Pflanzenblätter, welche Abrollwinkel $\alpha \lesssim 5^\circ$ (siehe Abschnitt 5.1) aufweisen, sind die entnetzenden Eigenschaften der Al_2O_3 -Schicht allerdings noch nicht optimal ausgeprägt. Dennoch findet eine für Ultrahydrophobie typische Abrollbewegung der Tropfen statt, bei der keine Flüssigkeitsreste auf der Oberfläche verbleiben. Insbesondere als selbstreinigende Architekturglasbeschichtung wäre die Al_2O_3 -Schicht geeignet, da bei dieser Applikation eine Oberfläche i. d. R. senkrecht orientiert ist, so dass ein garantiertes Abrollen von Wassertropfen mit Volumina $V \gtrsim 35 \mu\text{l}$ stattfindet.

Trotz unterschiedlicher Benetzungseigenschaften besitzen beide Schichten ähnliche $I(\beta)$ -Gesamtwerte. Dieser Umstand ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Topografien beider Proben keine qualitative Ähnlichkeit aufweisen, d. h. sich hinsichtlich Form, Verteilung und Ausdehnung ihrer Rauheitsstrukturen unterscheiden. Wie in Abschnitt 4.1.1.4 erläutert wurde, ist die spektrale Verfälschung von Rauheitsspektren durch den Einfluss der AFM-Messspitze abhängig von der spezifischen Ausprägung der Topografie. Folglich ist davon auszugehen, dass die Funktionsverläufe der Master-PSDs, insbesondere im Ortsfrequenzbereich $f = [10 \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$, unterschiedlich stark verfälscht sind. Es ist denkbar, dass in diesem Bereich die reale (unverfälschte) Topografie der Al_2O_3 -Schicht im Vergleich zur ZrO_2 -Schicht eine höhere Rauheit besitzt, welche bei der Abbildung durch die AFM-Messspitze aufgrund der lateral kleineren Dimension der charakteristischen Rauheitsstrukturen (Abb. 5.18 auf Seite 100, Abb. 5.6 auf Seite 90) jedoch stärker systematisch unterbewertet wird. In diesem Falle erfährt auch der $I(\beta)$ -Gesamtwert der Al_2O_3 -Schicht eine vergleichsweise stärkere systematische Unterbewertung.

Der topografiespezifischen Variation des systematischen $I(\beta)$ -Absolutfehlers entsprechend ist es prinzipiell auch nicht möglich, den Übergang der Benetzungseigenschaften zur Ultrahydrophobie durch einen allgemeingültigen $I(\beta)$ -Schwellwert zu definieren. So kann ein Wert des Benetzungsparameters $I(\beta) \approx [0,35; 0,40]$ schon ein hinreichendes Ultrahydrophobie-Kriterium darstellen, wie das Beispiel der Al_2O_3 -Schicht zeigt. Im Falle der ZrO_2 -Schicht kommt es bei einem solchen $I(\beta)$ -Wert hingegen zur homogenen Benetzung. Allerdings deutet deren sehr große Kontaktwinkelhysterese darauf hin, dass der Übergang zur Ultrahydrophobie wahrscheinlich schon durch eine geringfügige Erhöhung der Rauheit und somit des $I(\beta)$ -Wertes erreicht werden kann (Abb. 2.6 auf Seite 10, Abb. 2.7 auf Seite 11).

Der Übergang zur Ultrahydrophobie findet also bei topografiespezifisch variierenden $I(\beta)$ -Werten innerhalb eines Wertebereichs statt. Es kann jedoch angenommen werden, dass es oberhalb eines bestimmten $I(\beta)$ -Wertes generell zur Ultrahydrophobie kommt, unabhängig von der spezifischen Topografie einer Oberfläche. Zur Bestimmung eines solchen $I(\beta)$ -Schwellwertes erfolgten die in Abschnitt 5.3 dargestellten Untersuchungen an technisch rauen Oberflächen.

Charakterisierung der optischen Eigenschaften Die totale Lichtstreuung der Al_2O_3 -Schicht liegt bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ in Transmissions- (TS_f) und Reflexionsrichtung (TS_b) im Bereich $TS < 5 \cdot 10^{-4}$ und damit deutlich unterhalb der jeweiligen Streulicht-Akzeptanzgrenzwerte ($TS_f = [2,2 \pm 0,3] \cdot 10^{-3}$ in Transmissionsrichtung; $TS_b = [1,7 \pm 0,2] \cdot 10^{-3}$ in Reflexionsrichtung). Der Vergleich der TS -Messwerte mit den Ergebnissen der Streulichtsi-

5 Messergebnisse

mulationen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung im Rahmen der Messunsicherheit (Tab. 5.3).

	TS_f	TS_b
Messung	$(3,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Simulation	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.3: Al_2O_3 -Einfachschicht: Vergleich von gemessenen und simulierten Werten des totalen Streulichts ($\lambda = 532 \text{ nm}$) in Transmission- (TS_f) und Reflexionsrichtung (TS_b).

Anhand eines Vergleichs der PSDs von Al_2O_3 und Pflanzenblättern soll nochmals das Prinzip der Kombination von ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften mit einem für optische Anwendungen geeigneten Niveau der Lichtstreuung veranschaulicht werden. Wie in Abb. 5.23 dargestellt, wird die benetzungsrelevante Oberflächenrauheit der optischen Beschichtung im Unterschied zu den Pflanzenblättern im Wesentlichen durch Rauheitskomponenten erzeugt, deren Ortsfrequenzen oberhalb des streulichtrelevanten Ortsfrequenzbandes ($f = [0,067 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) liegen.

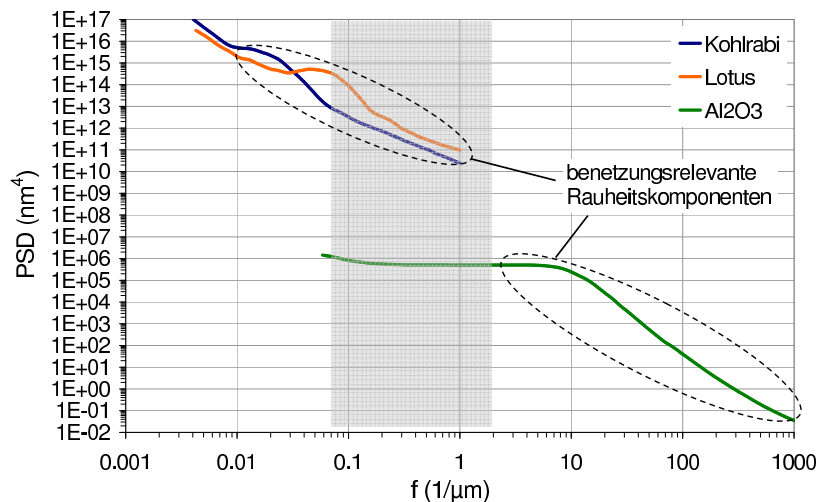


Abbildung 5.23: Vergleich der Master-PSDs von Al_2O_3 -Einfachschicht und ultrahydrophoben Pflanzenblättern: die benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten der optischen Beschichtung liegen außerhalb des streulichtrelevanten Ortsfrequenzbereichs ($f = [0,067 \mu\text{m}^{-1}; 1,9 \mu\text{m}^{-1}]$).

Die Beschichtung weist infolge der relativ geringen Differenz zwischen Schicht- und Substrat-Brechungsindex ($n_{\text{Schicht}} = [1,67 \pm 0,02]$; $n_{\text{Substrat}} = [1,47 \pm 0,02]$)⁸ sowie der geringen Schichtdicke ($d \approx 60 \text{ nm}$) ein annähernd farbneutrales Reflexions- und Transmissionspektrum auf (Abb. 5.24 auf der nächsten Seite). Zur Veranschaulichung der visuellen

⁸Messung wurden durchgeführt von SuNyx GmbH, Leverkusen.

5 Messergebnisse

ästhetischen Erscheinung zeigt Abb. 5.25 auf der nächsten Seite das Foto eines beschichteten Glassubstrats.

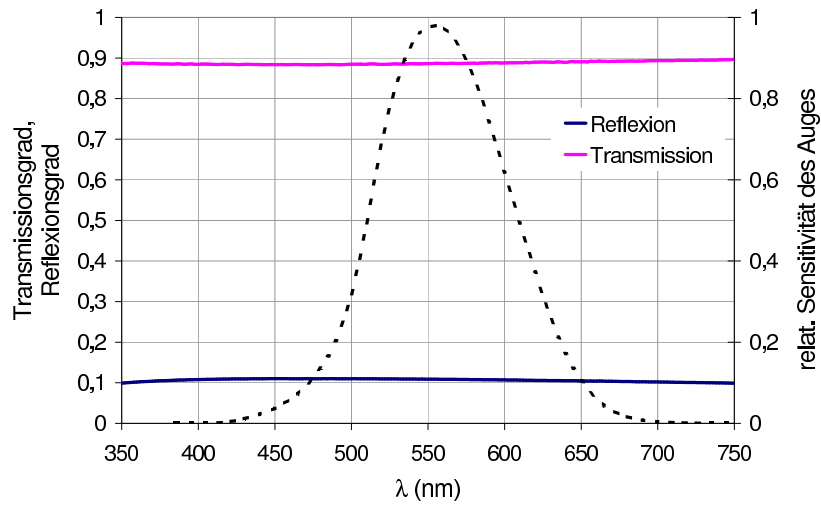


Abbildung 5.24: Al_2O_3 -Einfachschicht: Reflexions- und Transmissionspektrum im sichtbaren Spektralbereich, relative spektrale Sensitivität des Auges (gestrichelte Kurve).

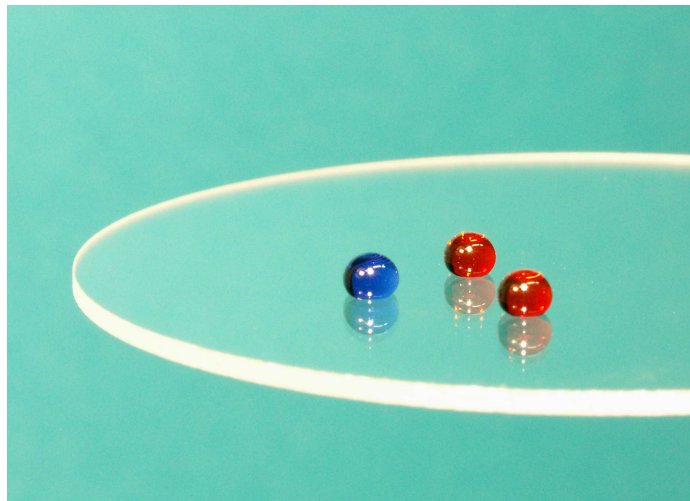


Abbildung 5.25: Al_2O_3 -Einfachschicht auf Glassubstrat (Durchmesser: 57 mm): Aufgrund der ultrahydrophoben Eigenschaften besitzen die auf der Oberfläche ruhenden Wassertropfen ($V = 15 \mu\text{l}$) eine annähernd sphärische Gestalt.

5.3 Technische Oberflächen für nichtoptische Anwendungen

Durch die folgenden Untersuchungen an verschiedenen technisch rauen ultrahydrophoben Oberflächen⁹ (Tab. 5.4) wurde versucht, ein allgemeingültiges $I(\beta)$ -Kriterium für Ultrahydrophobie zu definieren. Als technisch rau werden im Rahmen dieser Arbeit Oberflächen bezeichnet, die im Ortsfrequenzbereich $f = [10^{-3} \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ eine Rauheit $\sigma_{rms} > 1 \mu\text{m}$ aufweisen und damit nicht für optische Anwendungen geeignet sind. Alle Proben wurden mittels einer fluordotierten Kohlenstoffschicht (intrinsischer Kontaktwinkel $\Theta_Y = [90^\circ; 110^\circ]$) mit identischen intrinsischen Benetzungseigenschaften ausgestattet.

Probe	Beschreibung
1 - 3	Stahl, strukturiert mittels Excimerlaser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, variierte Pulsleistung)
4	Kupferfolie (galvanisch oberflächenstrukturiert)
5	Teflonfolie

Tabelle 5.4: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Beschreibung der Probenserie.

Analyse der benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten Die Erfassung von Rauheitskomponenten mit lateralen Ausdehnungen im μm -Bereich erfolgte mittels LSM in den Messfeldgrößen $92 \times 92 \mu\text{m}^2$ ($100\times$ -Objektiv), $184 \times 184 \mu\text{m}^2$ ($50\times$ -Objektiv), $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ ($20\times$ -Objektiv) und $921 \times 921 \mu\text{m}^2$ ($10\times$ -Objektiv).

Sub- μm -Rauheitskomponenten wurden mittels AFM in den Messfeldgrößen $0,2 \times 0,2 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ vermessen. Da bei diesen Proben die vertikale Ausdehnung der Topografie bezüglich der Messfeldgröße $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (Kupferfolie: ebenfalls bezüglich Messfeldgröße $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) bei Werten $> 5 \mu\text{m}$ liegt, konnten aufgrund der Beschränkung des vertikalen AFM-Messbereichs ($\approx 5 \mu\text{m}$) keine entsprechenden AFM-Messungen durchgeführt werden. Somit war es nicht möglich, den Verlauf der Master-PSD innerhalb des gesamten analysierten Ortsfrequenzspektrums durch Messwerte zu stützen. Der betroffene Ortsfrequenzbereich musste folglich durch (im doppelt logarithmischen Maßstab) lineare Interpolation approximiert werden, wie Abb. 5.26 auf der nächsten Seite am Beispiel der Kupferfolie zeigt.

Die Master-PSDs der Probenserie sind in Abb. 5.27 dargestellt.

⁹Die Probenherstellung erfolgte im Fraunhofer IWS, Dresden.

5 Messergebnisse

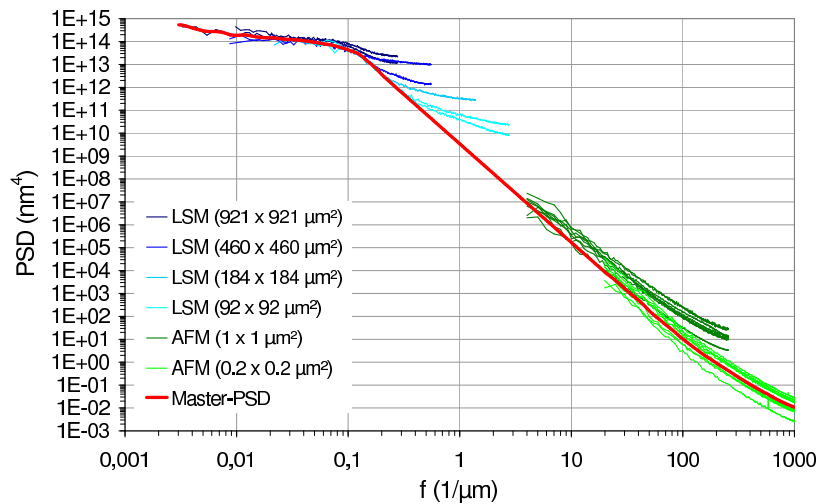


Abbildung 5.26: Kombination der Einzel-PSDs einer galvanisch strukturierten Kupferfolie zu einer Master-PSD. Die aus LSM-Messungen ermittelte PSDs weisen starke Artefakte nahe der oberen Bandgrenze auf.

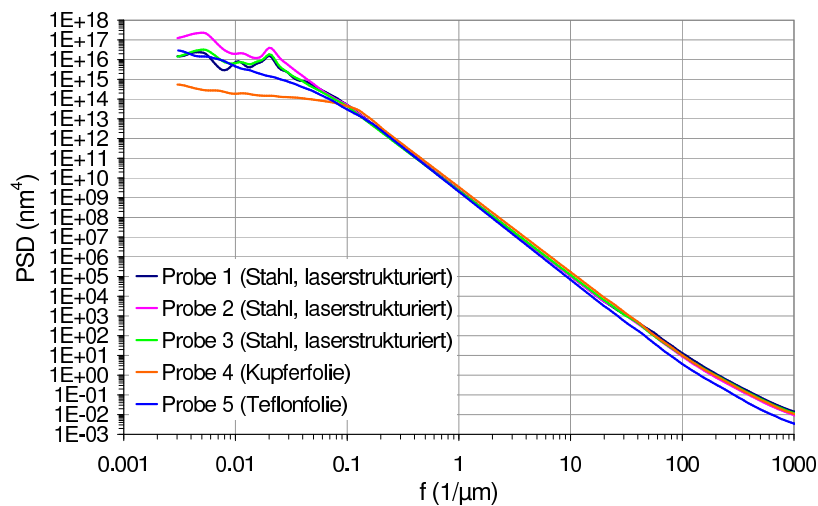


Abbildung 5.27: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Master-PSDs im benetzungsrelevanten Ortsfrequenzbereich.

Die aus den Master-PSDs abgeleiteten $\beta(f)$ -Spektren (Abb. 5.28 auf der nächsten Seite) zeigen ebenso wie die $I(\beta)$ -Beiträge der Rauheitskomponenten der einzelnen Ortsfrequenzdekaden (Abb. 5.29 auf der nächsten Seite), dass bei allen Proben sowohl $\mu\text{-}$ als auch $\text{sub-}\mu\text{-}$ Rauheitskomponenten eine benetzungsrelevante Rolle spielen.

Der Anstieg der $\beta(f)$ -Spektren im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 100 \mu\text{m}^{-1}$ ist wiederum auf den nicht korrigierbaren Einfluss des Aliasing- und Leck-Effekts zurückführbar. Folglich ist der Beitrag der entsprechenden Rauheitskomponenten zum Wert des Benetzungsparameters $I(\beta)$ systematisch überbewertet. Die konstante Differenz der $\beta(f)$ -Funktionsver-

5 Messergebnisse

läufe (im logarithmischen Maßstab) legt jedoch nahe, dass bei allen Proben eine ähnliche relative systematische Messunsicherheit auftritt.

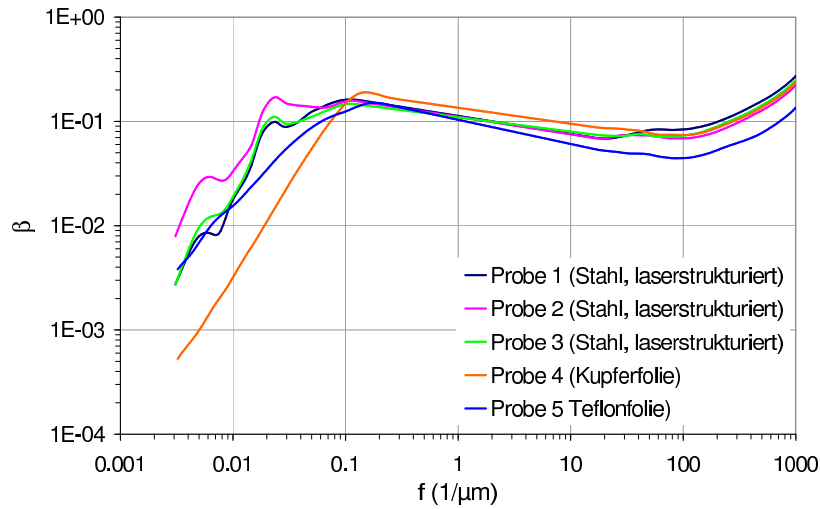


Abbildung 5.28: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Aus Master-PSDs abgeleitete $\beta(f)$ -Spektren.

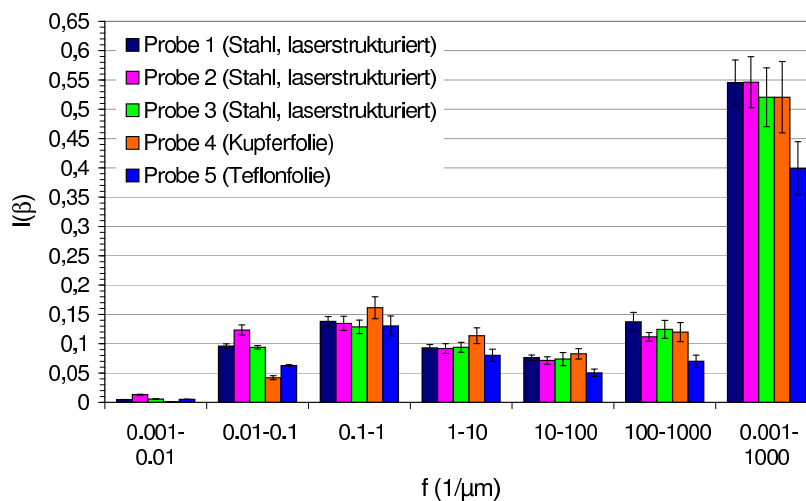


Abbildung 5.29: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Nach Ortsfrequenz-Dekaden aufgeschlüsselte Beiträge zum Benetzungsparameter $I(\beta)$.

Die Topografien der laserstrukturierten Stahlproben 1 und 2 weisen infolge variiertes Laserpulsleistung unterschiedlich ausgeprägte μm -Rauheitskomponenten auf (Abb. 5.30 auf der nächsten Seite, links). Die Charakteristik der sub- μm -Rauheitskomponenten ist hingegen ähnlich (Abb. 5.30, rechts). Folglich treten bei den entsprechenden Master-PSDs, $\beta(f)$ -Spektren und $I(\beta)$ -Werten nur im Ortsfrequenzbereich $f \lesssim 0,1 \mu\text{m}^{-1}$ signifikante Differenzen auf.

5 Messergebnisse

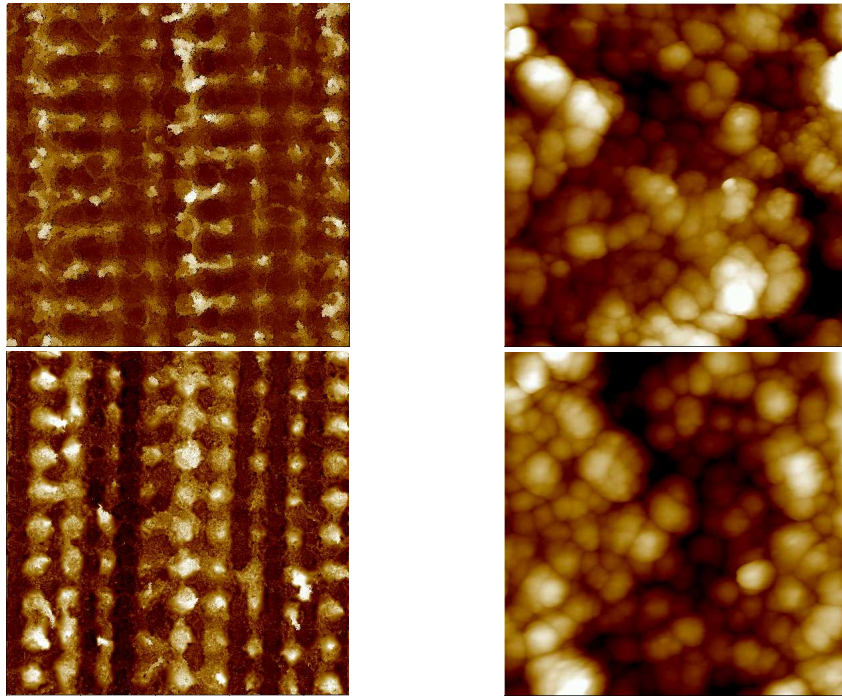


Abbildung 5.30: Topografie der laserstrukturierten Stahlprobe 1 (oben) und 2 (unten); Links: $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ (LSM; Höhengkala: $50 \mu\text{m}$); Rechts: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (AFM; Höhengkala: 150 nm).

Die Stahlproben unterscheiden sich in Topografie und spektraler Verteilung der Rauheitskomponenten wesentlich von der Teflonfolie (Abb. 5.31) und der Kupferfolie (Abb. 5.32 auf der nächsten Seite). Zudem weist die Kupferfolie eine ausgeprägte Inhomogenität der sub- μm -Rauheitskomponenten auf (Abb. 5.32, Mitte und Rechts), infolge dessen bei den entsprechenden Einzel-PSDs eine relativ starke Variation der Funktionsverläufe zu beobachten war (Abb. 5.26 auf Seite 107).

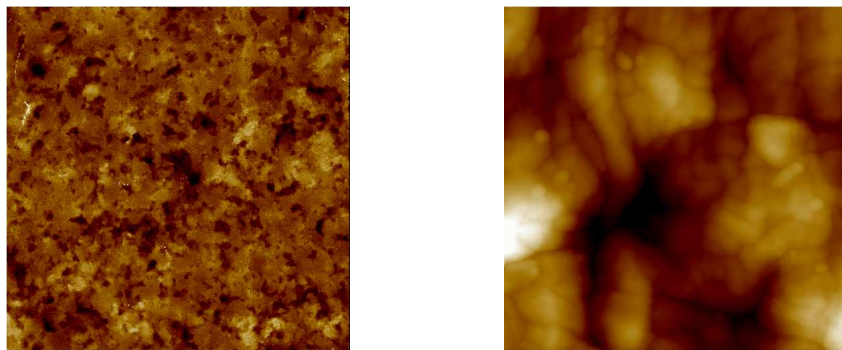


Abbildung 5.31: Topografie der Teflonfolie; Links: $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ (LSM; Höhengkala: $30 \mu\text{m}$); Rechts: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (AFM; Höhengkala: 200 nm).

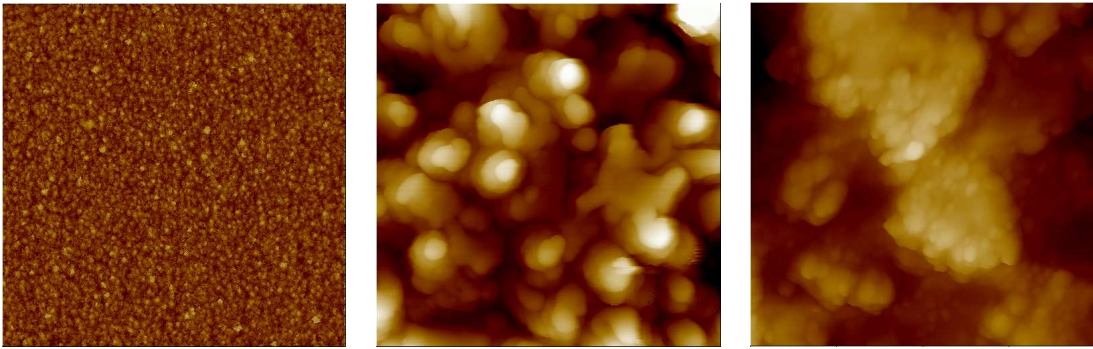


Abbildung 5.32: Topografie der Kupferfolie; Links: $460 \times 460 \mu\text{m}^2$ (LSM; Höhenskala: $30 \mu\text{m}$); Mitte und Rechts: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (AFM; Höhenskala: 200 nm).

Vergleich von Rauheits- und Benetzungseigenschaften Trotz unterschiedlicher Rauheitscharakteristika zeigen sämtliche Proben ähnliche ultrahydrophobe Benetzungseigenschaften. Messtechnisch konnte dies durch sehr hohe Fortschreitewinkel ($\Theta_A \approx [150^\circ; 160^\circ]$) sowie geringe Kontaktwinkelhysteresen ($\Theta_A - \Theta_R \approx [10^\circ; 40^\circ]$) quantifiziert werden (Abb. 5.33). Die in Abb. 5.34 auf der nächsten Seite dargestellten Abrollwinkel weisen entsprechend geringe Werte von $\alpha < 10^\circ$ auf. Die innerhalb dieser Probenserie messbaren Differenzen der Benetzungseigenschaften spielen für deren anwendungsorientierte Klassifizierung als ultrahydrophobe Oberflächen praktisch keine Rolle.

Als Bestätigung der bisherigen Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Rauheits- und Benetzungseigenschaften korrelieren die ultrahydrophoben Eigenschaften mit entsprechend hohen Werten des Benetzungsparameters im Bereich $I(\beta) \gtrsim 0,4$.

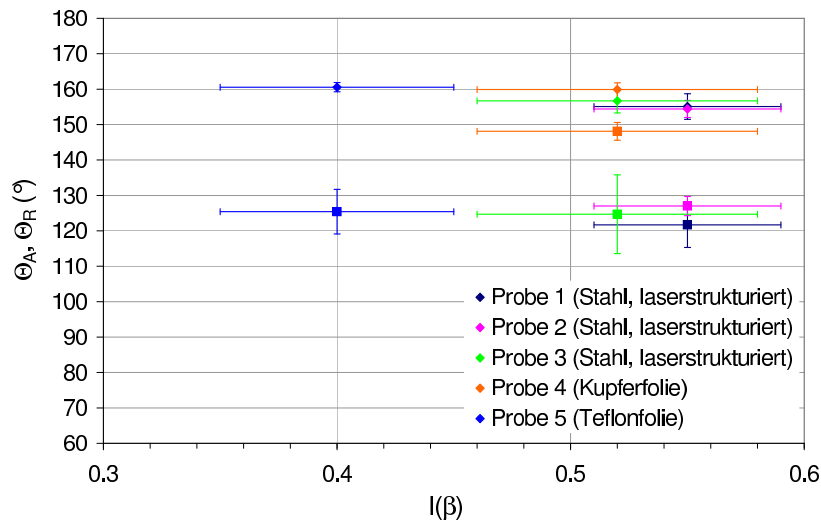


Abbildung 5.33: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Fortschreitewinkel Θ_A (jeweils größerer Kontaktwinkel) und Rückzugswinkel Θ_R (jeweils kleinerer Kontaktwinkel) als Funktion des Benetzungsparameters $I(\beta)$.

5 Messergebnisse

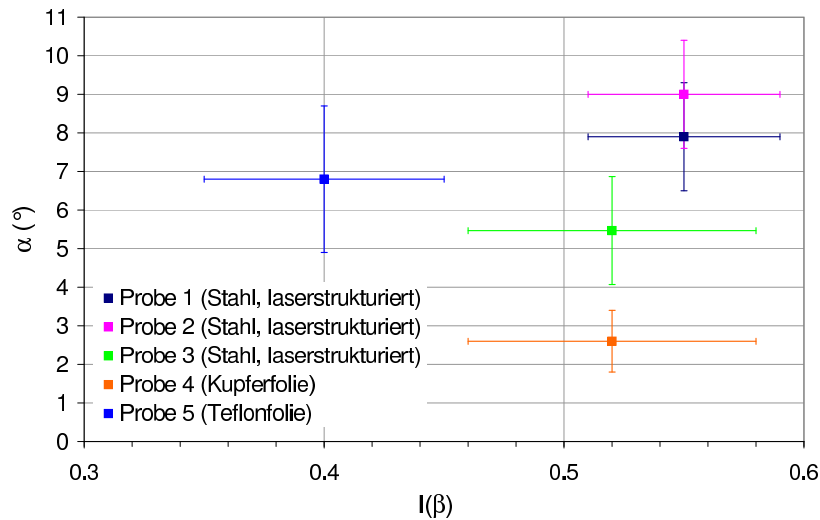


Abbildung 5.34: Technisch raue ultrahydrophobe Oberflächen: Abrollwinkel α (Tropfenvolumen $V = 35 \mu\text{l}$) als Funktion des Benetzungsparameters $I(\beta)$.

Die Tatsache, dass sowohl die Benetzungseigenschaften als auch die $I(\beta)$ -Werte der laserstrukturierten Stahlproben keine signifikanten Unterschiede im Rahmen der Messunsicherheit aufweisen, spiegelt die Reproduzierbarkeit der verwendeten Messmethoden wieder.

Es fällt auf, dass die Teflonfolie, welche hinsichtlich des Benetzungscharakters mit den Stahlproben vergleichbar ist, einen relativ niedrigen $I(\beta)$ -Wert aufweist. Da sich die Teflonfolie in ihrer Rauheitscharakteristik im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$ signifikant von den Stahlproben unterscheidet, ist dies wahrscheinlich eine Konsequenz differierender systematischer $I(\beta)$ -Messunsicherheiten infolge des Einflusses der AFM-Messspitze. Gleiches trifft auf die Kupferfolie zu, welche sich hinsichtlich der Benetzungseigenschaften, aber nicht bezüglich der $I(\beta)$ -Werte von den Stahlproben unterscheidet.

Trotz der gegebenen systematischen Unsicherheit der ermittelten $I(\beta)$ -Werte ist festzustellen, dass die Mehrheit der ultrahydrophoben Proben im Zusammenhang mit Werten des Benetzungsparameters $I(\beta) \gtrsim 0,5$ steht. Somit wird postuliert, dass entsprechende $I(\beta)$ -Werte mit hoher Wahrscheinlichkeit als hinreichendes Ultrahydrophobie-Kriterium betrachtet werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde für stochastisch raue Oberflächen erstmals ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik und den Benetzungseigenschaften hergestellt. Grundlage ist die statistische Beschreibung der Oberflächenrauheit mit Hilfe der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD). Aus dieser Rauheitsfunktion konnte mittels einer Datenreduktion ein Benetzungsparameter hergeleitet werden, welcher eine empirische Korrelation zu den Benetzungseigenschaften, charakterisiert durch den Kontaktwinkel, aufweist.

Auf Grundlage dieser PSD-basierten Vorhersage der Benetzungseigenschaften wurde eine neuartige Prozedur zum Design ultrahydrophober optischer Beschichtungen mit applikationsspezifisch niedrigem Streulicht entwickelt. Zielstellung des Designprozesses war die Vorhersage geeigneter Schichtrauheitscharakteristika. Dabei galt es die zur Erzeugung ultrahydrophober Benetzungseigenschaften essentielle, jedoch als Streulichtquelle wirkende Oberflächenrauheit mit einem für optische Anwendungen hinreichend niedrigen Niveau der Lichtstreuung zu verbinden. Hierfür wurde ausgenutzt, dass die PSD nicht nur über den neu gefundenen Zusammenhang mit den Benetzungseigenschaften korreliert, sondern zudem über theoretische Modelle mit der Lichtstreuung verbunden ist. Die Ergebnisse des systematischen Designprozesses dienen als Zielvorgabe für die anschließende technische Realisierung. Die Parameter des Herstellungsprozesses können auf dieser Basis gezielt eingestellt und durch eine Vermeidung des „Trial and Error“-Prinzips die Anzahl technischer Fehlversuche reduziert werden.

Im Designprozess ließen sich die stochastischen Nanorauheiten optischer Beschichtungen (Einfachschichten und Schichtsysteme) mit Hilfe von PSD-Modellfunktionen des ABC-Typs geeignet beschreiben. Durch Variation der Modellparameter innerhalb eines definierten Parameterfeldes konnten die Rauheitscharakteristika der im System enthaltenen Grenzflächen virtuell manipuliert und somit eine Vielfalt potentiell geeigneter Schichtstrukturen in Betracht gezogen werden. Die Bewertung der Varianten erfolgte hinsichtlich anwendungsbezogener Kriterien für die Benetzungs- und Lichtstreuungseigenschaften.

Als Ultrahydrophobie-Kriterium wurden zunächst Werte des Benetzungsparameters $I(\beta)$ größer 0,3 definiert, die entsprechend des gefundenen Zusammenhangs mit den für ultrahydrophobe Oberflächen charakteristischen statischen Kontaktwinkeln $\Theta_{ap} \gtrsim 140^\circ$ einhergehen.

In Hinblick auf die Anwendung ultrahydrophober Oberflächen im Architekturglasbereich wurden Streulichtgrenzwerte definiert, welche die Schwelle der visuellen ästhetischen Streulicht-Akzeptanz markieren. Hierfür wurde eine Korrelation der entsprechend visuell bewerteten Lichtstreuung von Quarzglassubstraten (BK7) unterschiedlicher Poliergüte und beschichteten Glassubstraten zur Streulichtmessgröße TS (totales Streulicht) hergestellt. Unter variablen Beleuchtungs- und Beobachtungsbedingungen konnte für die Lichtstreuung

bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ in Transmissionsrichtung eine Akzeptanzschwelle von $TS_f = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$, in Reflexionsrichtung ein Schwellwert von $TS_b = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ ermittelt werden.

Das Rauheitsdesign erfolgte zunächst anhand hochbrechender Einfachschichten ($n = 2,0$; Floatglassubstrat) mit variierender optischer Schichtdicke. Derartige Schichten (z. B. ZrO_2) gelten aus beschichtungspraktischer Sicht als aussichtsreich, die geforderten Nanorauheiten auszubilden. Die Schichtrauheitscharakteristik, repräsentiert durch die Parameter des ABC-Modells, wurde innerhalb eines ca. 2600 Kombinationsmöglichkeiten umfassenden Parameterfeldes variiert. Es zeigte sich, dass theoretisch eine Vielzahl potentiell geeigneter Schichtrauheitscharakteristika existiert, welche die hinsichtlich Benetzungs- und Lichtstreuungseigenschaften gestellten Forderungen erfüllen. Diese sind allgemein dadurch gekennzeichnet, dass die benetzungsrelevante Oberflächenrauheit im wesentlichen durch Rauheitskomponenten oberhalb des streulichtrelevanten Ortsfrequenzbandes ($f > 1,9 \mu\text{m}^{-1}$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$) erzeugt wird. Die von der Lösungsmenge beschriebenen Rauheitsparameter dienen als Vorgabe für eine gezielte technische Realisierung. Eine konkrete Lösung stellt z. B. eine nanorau Schicht mit einer rms-Rauheit von $\sigma_{rms} = 13 \text{ nm}$ und einer Korrelationslänge $\tau = 30 \text{ nm}$ dar. Unter der Voraussetzung, dass die vom Design geforderten Rauheitseigenschaften auch praktisch, d. h. im Zuge der Beschichtung, realisierbar sind, wären folglich Einfachschichten aus hochbrechenden Materialien prinzipiell geeignet, die gewünschten ultrahydrophoben Benetzungseigenschaften mit einem für Architekturglas geeigneten Niveau der Lichtstreuung zu vereinen.

Da hochbrechende Schichtmaterialien kein farbneutrales Transmissions- bzw. Reflexionspektrum besitzen, wurde die Designsimulation darüber hinaus für ein 4-Schicht-Antireflexsystem durchgeführt. Dieses besitzt infolge der Kombination des hochbrechenden Mediums mit einem niedrigbrechenden Medium (z. B. SiO_2 mit $n \approx 1,5$) ein annähernd farbneutrales Spektrum. Es zeigte sich, dass für dieses Schichtsystem Rauheitsdesignvarianten existieren, die theoretisch in der Lage sind, Farbneutralität mit Ultrahydrophobie und einem niedrigen Niveau der Lichtstreuung zu verbinden.

Im Rahmen der Rauheitscharakterisierung wurde mittels konfokaler Laserscan-Mikroskopie (LSM) eine Analyse ultrahydrophober Pflanzenblätter (Lotuspflanze und Kohlrabi) vorgenommen. Anhand der Auswertung der ortsfrequenzabhängigen Beiträge von Rauheitskomponenten zum Wert des Benetzungsparameters $I(\beta)$ konnte geschlussfolgert werden, dass die μm -Zellmembranstrukturen, denen im Falle des Lotusblatts bislang eine essentielle Bedeutung bei der Erzeugung der ultrahydrophoben Eigenschaften zugesprochen wurde, im Vergleich zu den überlagerten stochastischen Wachskristallstrukturen nur einen relativ geringen Beitrag liefern. Für das Kohlrabiblatt ergab sich die Erkenntnis, dass dessen Ultrahydrophobie ausschließlich auf einer stochastischen Rauheitsstruktur basiert. Die Benetzungseigenschaften der Pflanzenblätter wurden mit Abrollwinkeln $\alpha \lesssim 5^\circ$ quantifiziert, welche als Referenzwerte zur Bewertung der Benetzungseigenschaften technisch erzeugter ultrahydrophober Oberflächen dienen.

An einer Serie von ZrO_2 -Einfachschichten, die im Rahmen der Entwicklung einer ultrahydrophoben transparenten Glasbeschichtung für Architekturglas nach Vorgaben des Designprozesses hergestellt wurden und eine variierende Rauheitscharakteristik aufwiesen, erfolgte eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Benetzungspara-

meter $I(\beta)$ und den Benetzungseigenschaften. Zur Charakterisierung der Benetzungseigenschaften wurde mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen die Fortschreitewinkel Θ_A und Rückzugswinkel Θ_R ermittelt. Diese Benetzungskenngrößen besitzen im Vergleich zu den ursprünglich zur Korrelation verwendeten statischen Kontaktwinkeln Θ_{ap} eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit.

Die im Ortsfrequenzbereich $f = [1 \mu\text{m}^{-1}; 10^3 \mu\text{m}^{-1}]$ existierenden benetzungsrelevanten Rauheitskomponenten wurden durch Topografiemessungen mittels AFM erfasst. Da Rauheitskomponenten in diesem Ortsfrequenzbereich aufgrund der Geometrie der Messspitze nicht mehr getreu erfasst werden können, sondern topografiespezifisch verfälscht sind, wurde der Messspitzeneinfluss mit Hilfe eines neuartigen experimentellen Untersuchungsansatzes näher analysiert. Es konnte festgestellt werden, dass eine PSD trotz Verfälschung noch einen signifikanten Informationsgehalt besitzt, der eine Differenzierung der Rauheitscharakteristika qualitativ ähnlicher Proben zulässt.

Da die ZrO_2 -Schichten diese Voraussetzung erfüllten, ergab sich ein stetiger Anstieg des Fortschreitewinkels Θ_A in Abhängigkeit vom Benetzungsparameter $I(\beta)$. Obwohl im Ortsfrequenzbereich $f \gtrsim 10 \mu\text{m}^{-1}$ von einer systematischen Unterbewertung von Rauheitskomponenten durch die Messspitze ausgegangen werden kann, stellte sich heraus, dass diese im Vergleich zu Rauheitsanteilen aus dem Ortsfrequenzbereich $f \lesssim 10 \mu\text{m}^{-1}$ dennoch den Hauptbeitrag zum Benetzungsparameter $I(\beta)$ liefern und somit die Benetzungseigenschaften entscheidend definieren. Für die Schicht mit der größten Rauheit und dem entsprechend größten Wert des Benetzungsparameters $I(\beta) = (0,36 \pm 0,02)$ wurde ein Fortschreitewinkel $\Theta_A = (149,9 \pm 2,1)^\circ$ ermittelt.

Bei der Messung des Rückzugswinkels Θ_R zeigte sich ein Anstieg der Kontaktwinkelhysterese bei wachsendem $I(\beta)$. Da dies ein Charakteristikum des homogenen Benetzungsfalls darstellt, besaßen diese Schichten trotz z. T. hoher Fortschreitewinkel keine ultrahydrophoben Eigenschaften. Eine optische Einfachschicht aus Al_2O_3 mit einem ähnlichen Benetzungsparameterwert $I(\beta) = (0,39 \pm 0,03)$ zeigte hingegen ultrahydrophobe Eigenschaften. Es konnten relativ kleine Abrollwinkelwerte $\alpha = (22,6 \pm 0,9)^\circ$ bei einem Fortschreitewinkel von $\Theta_A = (155,9 \pm 1,5)^\circ$ ermittelt werden.

Bei der Vermessung der totalen Lichtstreuung der optischen Schichten wurden in Transmissions- und Reflexionsrichtung Werte $TS < 1 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Diese liegen unterhalb der für Architekturglasanwendung ermittelten Akzeptanzgrenzwerte. Im Rahmen der Messunsicherheit war eine gute Übereinstimmung mit dem auf Basis der PSD simulierten TS-Werten zu beobachten, womit die im Designprozess getroffenen Vorhersagen zur Lichtstreuung verifiziert werden konnten.

Anhand der Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessungen konnte geschlussfolgert werden, dass Benetzungsparameterwerte $I(\beta) \gtrsim 0,3$ ein notwendiges, aber nicht wie zunächst auf Basis der statischen Kontaktwinkelmesswerte angenommen, als hinreichendes Kriterium für Ultrahydrophobie angesehen werden können. Die trotz ähnlicher $I(\beta)$ -Werte auftretenden Unterschiede der Benetzungseigenschaften von ZrO_2 - und Al_2O_3 -Schicht machten zudem deutlich, dass trotz der gefunden Korrelation zwischen $I(\beta)$ und den Benetzungseigenschaften kein exakter $I(\beta)$ -Schwellwert für den Übergang der Benetzungseigenschaften zur Ultrahydrophobie definiert werden kann. Dieser Umstand ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der Erfassung von nm-Rauheitsstrukturen mittels AFM im

Fälle qualitativ unterschiedlicher Rauheitsstrukturen der Einfluss der Messspitze zu einem unterschiedlichen Grad der PSD-Verfälschung führt.

Um trotz dieser Einschränkungen ein allgemeingültig hinreichendes $I(\beta)$ -Kriterium für Ultrahydrophobie zu definieren, wurde die Rauheitscharakteristik verschiedener technisch rauer ultrahydrophober Oberflächen mittels LSM und AFM untersucht. Dabei korrelierten bei der Mehrheit der Proben Werte des Benetzungsparameters $I(\beta) \gtrsim 0,5$ mit sehr hohen Fortschreitewinkeln $\Theta_A \approx [150^\circ; 160^\circ]$ sowie geringen Abrollwinkeln $\alpha < 10^\circ$.

Ausblickend werden Möglichkeiten zur Erweiterung der Simulationsumgebung gesehen. Diese beziehen sich auf das Design von Mehrschichtsystemen, welche mehrere Einzelschichten desselben Materials (gleicher Brechungsindex), jedoch unterschiedlicher Schichtdicke, enthalten. Während bei den durchgeführten Simulationen die Definition und Variation der Rauheitscharakteristika der verschiedenen Schichtsystemgrenzflächen unabhängig voneinander erfolgten, könnte prinzipiell auch eine Verknüpfung der Rauheitscharakteristika der entsprechenden Einzelschichten über Gesetzmäßigkeiten der schichtdickenabhängigen Rauheitsentwicklung vorgenommen werden [46, 133, 134].

Die Fundierung des empirisch gefundenen Zusammenhangs zwischen $I(\beta)$ und den Benetzungseigenschaften unter Verwendung benetzungstheoretischer Ansätze stellt einen weiteren Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen dar.

Desweiteren könnten Möglichkeiten zur Erweiterung des Anwendungsbereichs des Parameters $I(\beta)$ untersucht werden. So bleibt zu klären, inwieweit eine Korrelation zu den Benetzungseigenschaften teilstochastische Oberflächenrauheiten (z. B. lithografisch erzeugte μm -Strukturen mit einer stochastischen Nanorauheit) hergestellt werden kann. Weiterhin ist von hohem Interesse, ob der Parameter $I(\beta)$ in eventuell modifizierter Form das Potential besitzt, alternative makroskopische Oberflächeneigenschaften mit Rauheitsbezug (z. B. tribologische Eigenschaften, Haptik) auf Grundlage der PSD zu beschreiben.

Literaturverzeichnis

- [1] BLOSSEY, R.: Self-cleaning surfaces - virtual realities. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 301–306
- [2] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. In: *Planta* 202 (1997), S. 1–8
- [3] JOHNSON, R. E. ; DETTRE, R. H.: Contact Angle Hysteresis. 1. Study of an Idealized Rough Surface. In: GOULD, R. F. (Hrsg.): *Contact angle, wettability, and adhesion* Bd. 43. Washington : American Chemical Society, 1964, S. 112–135
- [4] BICO, J. ; THIELE, U. ; QUÉRÉ, D.: Wetting of textured surfaces. In: *Colloids and Surfaces* 206 (2002), S. 41–46
- [5] BAUMANN, M. ; SAKOSKE, G. ; POTH, L. ; TÜNKER, G.: Learning from the lotus flower - selfcleaning coatings on glass, 2003, S. 330–333
- [6] PULKER, H. K.: *Coatings on glass, 2nd edition*. Elsevier Science B. V., 1999
- [7] NAKAJIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 7044–7047
- [8] SHANG, H. M. ; WANG, Y. ; LIMMER, S. J. ; CHOU, T. P. ; TAKAHASHI, K. ; CAO, G. Z.: Optically transparent superhydrophobic silica-based films. In: *Thin Solid Films* 472 (2005), S. 37–43
- [9] GERTHSEN, Ch. ; MESCHEDÉ, D.: *Gerthsen Physik*. Bd. 22. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [10] MARMUR, A.: Surface tension and interface tension of liquids and solids. In: TROPEA, C. (Hrsg.) ; YARIN, A. (Hrsg.) ; FOSS, J. F. (Hrsg.): *Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer, 2007. – im Druck
- [11] YOUNG, T.: An essay on the cohesion of fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), S. 65–87
- [12] MIWA, M. ; NAKAJIMA, A. ; FUJISHIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 5754–5760

- [13] MARMUR, A.: Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. In: *Soft Matter* 2 (2006), S. 12–17
- [14] MARMUR, A.: Equilibrium contact angles: theory and measurement. In: *Colloids and Surfaces A* 116 (1996), S. 55–61
- [15] DataPhysics Instruments GmbH: *Grenzflächenchemie: Einführung in die Auswertemethoden von Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung freier Oberflächenenergien von Festkörpern*. – Technische Informationen
- [16] DECKER, E. L. ; FRANK, B. ; SUO, Y. ; GAROFF, S.: Physics of contact angle measurement. In: *Colloids and Surfaces A* 156 (1999), S. 177–189
- [17] WENZEL, R. N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 28 (1936), S. 988–994
- [18] SCHULZ, H.: *Dotierte Kohlenstoffschichten zur Herstellung superhydrophober Oberflächen*, TU Dresden, Diss., 2005
- [19] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of porous surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546–551
- [20] BRANDON, S. ; HAIMOVICH, N. ; YEGER, E. ; MARMUR, A.: Partial wetting of chemically patterned surfaces: the effect of drop size. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003), S. 237–243
- [21] WOLFRAM, E. ; FAUST, R.: Liquid drops on a tilted plate, contact angle hysteresis and the young contact angle. In: PADDAY, J. F. (Hrsg.): *Wetting, Spreading and Adhesion*. Academic Press, London, 1978
- [22] CHEN, W. ; FADEEV, A. Y. ; HSIEH, M. C. ; ÖNER, D. ; YOUNGBLOOD, J. ; MCCARTHY, T. J.: Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 3395–3399
- [23] MARMUR, A.: The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 3517–3519
- [24] MARMUR, A.: Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? In: *Langmuir* 19 (2003), S. 8343–8348
- [25] DETTRE, R. H. ; JOHNSON, R. E.: Contact Angle Hysteresis. 2. Contact Angle Measurements on Rough Surfaces. In: GOULD, R. F. (Hrsg.): *Contact angle, wettability, and adhesion* Bd. 43. Washington : American Chemical Society, 1964, S. 139–144
- [26] CERMAN, Z. ; STOSCH, A. K. ; BARTHLOTT, W.: Der Lotus-Effekt®. Selbstreinigende Oberflächen und ihre Übertragung in die Technik. In: *Biologie in unserer Zeit* 5 (2004), S. 290–296
- [27] NEINHUIS, C. ; BARTHLOTT, W.: Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. In: *Annals of Botany* 79 (1997), S. 667–677

- [28] WAGNER, P. ; FÜRSTNER, R. ; BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. In: *Journal of Experimental Botany* 54 (2003), S. 1–9
- [29] XU, Y. ; FAN, W. H. ; LI, Z. H. ; WU, D. ; SUN, Y. H.: Antireflective silica thin films with super water repellence via a solgel process. In: *Applied Optics* 42 (2003), S. 108–112
- [30] ERBIL, H. Y. ; DEMIREL, A. L. ; AVCI, Y. ; MERT, O.: Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. In: *Science* 299 (2003), S. 1377–1380
- [31] NAKAJIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminium acetylacetonate. In: *Advanced Materials* 11 (1999), S. 1365–1368
- [32] BARTHLOTT, W. *Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen sowie Verfahren zur Herstellung derselben*. Europäische Patentschrift EP 0 772 514 B1. 1998
- [33] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C. *Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden, ablösbaren Oberflächen*. Europäische Patentschrift EP 1 171 529 B1. 2003
- [34] TADANAGA, K. ; KATATA, N. ; MINAMI, T.: Super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 1040–1042
- [35] TADANAGA, K. ; KATATA, N. ; MINAMI, T.: Formation process of super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency by the sol-gel method. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 3213–3216
- [36] OGAWA, K. ; SOGA, M. ; TAKADA, Y. ; NAKAYAMA, I.: Development of a transparent and ultrahydrophobic glass plate. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993), S. L614–L615
- [37] JANKE, N.: Selbstreinigendes Glas. In: *Galvanotechnik* 96 (2005), S. 2478–2482
- [38] BIEDERMANN, A.: Leicht zu reinigende und selbstreinigende glatte Oberflächen. In: *Keramische Zeitschrift* 51 (1999), S. 874–878
- [39] PAZ, Y. ; LUO, Z. ; RABENBERG, L. ; HELLER, A.: Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. In: *Journal of Material Research* 10 (1995), S. 2842–2848
- [40] MIYAUCHI, M. ; KIEDA, N. ; HISHITA, S. ; MITSUHASHI, T. ; NAKAJIMA, A. ; WATANABE, T. ; HASHIMOTO, K.: Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation. In: *Surface Science* 511 (2002), S. 401–407
- [41] Pilkington AG: *Produktinformation*
- [42] STOVER, J. C.: *Optical scattering: measurement and analysis, 2nd edition*. SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, USA, 1995 (Optical and Electro-Optical Engineering Series)

- [43] ELSON, J. M. ; BENNETT, J. M.: Calculation of the power spectral density from surface profil data. In: *Applied Optics* 34 (1995), S. 201–208
- [44] BENNETT, J. M. ; MATTSSON, L.: *Introduction to surface roughness and scattering, 2nd edition*. Optical Society of America, 1999
- [45] *ASTM F 1811-97: Standard practice for estimating the power spectral density function and related finish parameters from surface profile data*. 1997
- [46] DUPARRÉ, A.: Light scattering of thin dielectric films. In: HUMMEL, R. E. (Hrsg.) ; GÜNTHER, K. H. (Hrsg.): *Thin films for optical coatings* Bd. 1. CRC, Boca Raton, 1995, S. 273–304
- [47] FERRÉ-BORRULL, J. ; DUPARRÉ, A. ; QUESNEL, E.: Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm. In: *Applied Optics* 39 (2000), S. 5854–5864
- [48] FERRÉ-BORRULL, J. ; DUPARRÉ, A. ; QUESNEL, E.: Procedure to characterize microroughness of optical thin films: application to ion-beam-sputtered vacuum-ultraviolet coatings. In: *Applied Optics* 40 (2001), S. 2190–2199
- [49] JAKOBS, S.: *Grenzflächenrauheit und Lichtstreuung von Interferenzschichtsystemen für den ultravioletten Spektralbereich*, FSU Jena, Diss., 1998
- [50] ELSON, J. M. ; BENNETT, J. M.: Relation between the angular dependence of scattering and the statistical properties of optical surfaces. In: *Journal of the Optical Society of America* 69 (1979), S. 31–47
- [51] ELSON, J. M. ; BENNETT, J. M.: Vector scattering theory. In: *Optical Engineering* 18 (1979), S. 116–124
- [52] BENNETT, J. M. ; ELSON, J. M. ; RAHN, J. P.: Angle resolved scattering: comparison of theory and experiment. In: *Proc. SPIE* Bd. 401, 1983, S. 1234–1246
- [53] BOUSQUET, P. ; FLORY, F. ; ROCHE, P.: Scattering from multilayer thin films: theory and experiment. In: *Journal of the Optical Society of America* 71 (1981), S. 1115–1123
- [54] AMRA, C. ; BOUSQUET, P.: Scattering from surfaces and multilayer coatings: recent advances for a better investigation of experiment. In: *Proc. SPIE* Bd. 1009, 1988, S. 82–97
- [55] DUPARRÉ, A. ; FLEMMING, M. ; STEINERT, J. ; REIHS, K.: Optical coatings with enhanced roughness for ultrahydrophobic, low-scatter applications. In: *Applied Optics* 41 (2002), S. 3294–3298
- [56] REIHS, K. ; DUPARRÉ, A. ; FLEMMING, M. ; STEINERT, J.: Design und Charakterisierung optischer Schichten erhöhter Rauheit mit ultrahydrophoben und streuarmer Eigenschaften. In: *Photonik* 4 (2002), S. 36–37

- [57] FLEMMING, M. ; HULTAKER, A. ; REIHS, K. ; DUPARRÉ, A.: Modeling and characterizing thin film nanostructures for ultrahydrophobic surfaces with controlled optical scatter. In: *Proc. SPIE* Bd. 5250, 2003, S. 56–63
- [58] FLEMMING, M. ; DUPARRÉ, A.: Design and characterization of nanostructured ultrahydrophobic coatings. In: *Applied Optics* 45 (2006), S. 1397–1401
- [59] DUPARRÉ, A. ; FLEMMING, M. ; NOTNI, G. ; TÜNNERMANN, A.: Nanorauheit statt Lotusstruktur: Chancen für ultrahydrophobe optische Oberflächen. In: *Photonik* 2 (2005), S. 62–65
- [60] FREY, H. ; KIENEL, G.: *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [61] THORNTON, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 11 (1974), S. 666–670
- [62] MESSIER, R. ; GIRI, A. P. ; ROY, R. A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2 (1984), S. 500–503
- [63] MOVCHAN, B. A. ; DEMCHISHIN, A. V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. In: *Fiz. Metal. Metalloved* 28 (1969), S. 653–660
- [64] FERRÉ-BORRULL, J. ; STEINERT, J. ; DUPARRÉ, A.: Extending the capabilities of scanning probe microscopy for microroughness analysis in surface engineering. In: *Surface and Interface Analysis* 33 (2002), S. 92–95
- [65] DUPARRÉ, A. ; NOTNI, G. ; RECKNAGEL, R.-J. ; FEIGL, T. ; GLIECH, S.: Hochauflösende Topometrie im Kontext globaler Makrostrukturen. In: *Technisches Messen* 66 (1999), S. 437–446
- [66] DUPARRÉ, A. ; FERRÉ-BORRULL, J. ; GIECH, S. ; NOTNI, G. ; STEINERT, J. ; BENNETT, J. M.: Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components. In: *Applied Optics* 41 (2002), S. 154–171
- [67] DUPARRÉ, A. ; NOTNI, G.: Multi-type surface and thin film characterization using light scattering, scanning force microscopy and white light interferometry. In: AL-JUMAILY, G. A. (Hrsg.): *Optical metrology*. SPIE, 1999 (SPIE Critical Review Series), S. 213–231
- [68] MACLEOD, H. A.: *Thin Film Optical Filters, 3rd edition*. Institute of Physics Publishing, 2001
- [69] persönliche Mitteilung von Dr. Wittkopf, FLABEG GmbH
- [70] GUENTHER, K. H. ; MCCANDLESS, J. A. ; ORAZIO, F. D.: Correlation of light-scattering measurements and visual ranking of optical surfaces. In: *Applied Optics* 32 (1993), S. 3425–3432

- [71] KALESS, A.: *Untersuchungen zur Korrelation von subjektiven visuellen Bewertungen der Streulichtwirkung rauher Glasoberflächen mit totalen und winkelaufgelösten Streulichtmessungen*, Fachhochschule Jena, Diplomarbeit, 2002
- [72] FLEMMING, M. ; REIHS, K. ; DUPARRÉ, A.: Characterization procedures for nano-rough ultrahydrophobic surfaces with controlled optical scatter. In: *Proc. SPIE* Bd. 5188, 2003, S. 246–253
- [73] DUPARRÉ, A. ; FLEMMING, M. ; KALESS, A. ; REIHS, K. *Visual inspection vs. laser measurement: a crucial link for the assessment of nanostructured functional surfaces*. Fraunhofer IOF Jahresbericht. 2002
- [74] HEBER, J.: *Wellenlängenabhängigkeit des integrierten Streulichts an technisch rauhen und ultrapräzisionsbearbeiteten Oberflächen*, FSU Jena, Diplomarbeit, 1996
- [75] DOBROWOLSKI, J. A. ; GRANT, P. D. ; SIMPSON, R. ; WALDORF, A. J.: Investigation of the evaporation process conditions on the optical constants of zirconia films. In: *Applied Optics* 28 (1989), S. 3997–4005
- [76] MARTIN, N. ; ROUSSELOT, C. ; SAVALL, C. ; PALMINO, F.: Characterization of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. In: *Thin Solid Films* 287 (1996), S. 154–163
- [77] HACKER, E. ; LAUTH, H. ; MEYER, J. ; WEISSBRODT, P. ; WOLF, R. ; ZSCHERPE, G. ; HEYER, H.: Structural influences on the laser damage resistance of optical oxide coatings for use at 1064 nm. In: *Thin Solid Films* 192 (1990), S. 27–39
- [78] LEHAN, J. P. ; MAO, Y. ; BOVARD, B. G. ; MACLEOD, H. A.: Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films. In: *Thin Solid Films* 203 (1991), S. 227–250
- [79] BAUMEISTER, P. ; ARNON, O.: Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near UV. In: *Applied Optics* 16 (1977), S. 439–444
- [80] DUPARRÉ, A.: Effect of film thickness and interface roughness correlation on the light scattering from amorphous and from columnar structured optical films. In: *Journal of Modern Optics* 38 (1991), S. 2413–2421
- [81] Scientific Computing International: *Film Wizard*. – Optikdesign-Software
- [82] JAKOBS, S. ; DUPARRÉ, A. ; TRUCKENBRODT, H.: Interfacial roughness and related scatter in ultraviolet optical coatings: a systematic experimental approach. In: *Applied Optics* 37 (1998), S. 1180–1193
- [83] GUENTHER, K. H.: Microstructure of vapor-deposited optical coatings. In: *Applied Optics* 23 (1984), S. 3806–3816
- [84] FEIGL, T.: *Untersuchungen zur Rauheitsentwicklung optischer Oxidschichtsysteme mittels Rasterkraftmikroskopie*, FSU Jena, Diplomarbeit, 1995

- [85] GARCIA, R. ; PEREZ, R.: Dynamic atomic force microscopy methods. In: *Surface Science Reports* 47 (2002), S. 197–301
- [86] DINARDO, N. J.: *Nanoscale characterization of surfaces and interfaces*. VCH, 1994
- [87] RUPPE, C. ; DUPARRÉ, A.: Roughness analysis of optical films and substrates by atomic force microscopy. In: *Thin Solid Films* 288 (1996), S. 8–13
- [88] SCHRÜFER, E.: *Signalverarbeitung: numerische Verarbeitung digitaler Signale (2. Auflage)*. Carl Hanser Verlag, 1992
- [89] *ASTM E 2382-04: Guide to scanner and tip related artifacts in scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy*. 2004
- [90] DZIOMBA, T. ; KOENDERS, L. ; WILKENING, G. ; FLEMMING, M. ; DUPARRÉ, A.: Entwicklung einer Kalibrierrichtlinie für Rastersondenmikroskope. In: *Technisches Messen* 72 (2005), S. 295–307
- [91] FLEMMING, M. ; RODER, K. ; DUPARRÉ, A.: Scanning force microscopy for optical surface metrology. In: *Proc. SPIE* Bd. 5965, 2005, S. 90–99
- [92] BENNETT, J. M. ; DANCY, J. H.: Stylus profiling instrument for measuring statistical properties of smooth optical surfaces. In: *Applied Optics* 20 (1981), S. 1785–1802
- [93] REISS, G. ; VANCEA, J. ; WITTMANN, H. ; ZWECK, J. ; HOFFMANN, H.: Scanning tunneling microscopy on rough surfaces: tip-shape-limited resolution. In: *Journal of Applied Physics* 67 (1990), S. 1156–1159
- [94] CHURCH, E. L. ; TAKACS, P. Z.: Effects of the non-vanishing tip size in mechanical profile measurements. In: *Proc. SPIE* Bd. 1332, 1990, S. 504–514
- [95] WESTRA, K. L. ; THOMSON, D. J.: Atomic force microscope tip radius needed for accurate imaging of thin film surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 12 (1994), S. 3176–3181
- [96] WU, J. J.: Spectral analysis for the effect of stylus tip curvature on measuring rough profiles. In: *Wear* 230 (1999), S. 194–200
- [97] WU, J. J.: Spectral analysis for the effects of stylus tip curvature on measuring fractal profiles. In: *Measurement Science and Technology* 11 (2000), S. 1369–1376
- [98] WU, J. J.: Spectral analysis for the effects of stylus tip curvature on measuring isotropic rough surfaces. In: *Measurement Science and Technology* 13 (2002), S. 720–730
- [99] WESTRA, K. L. ; THOMSON, D. J.: Effect of tip shape on surface roughness measurements from atomic force microscopy images of thin films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 13 (1995), S. 344–349

- [100] AL-JUMAILY, G. A. ; WILSON, S. R. ; JUNGLING, K. C. ; MCNEIL, J. R. ; BENNETT, J. M.: Frequency response characteristics of a mechanical surface profilometer. In: *Optical Engineering* 26 (1987), S. 953–958
- [101] MARKIEWICZ, P. ; GOH, M. C.: Simulation of atomic force tip-sample/sample-tip reconstruction. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 13 (1995), S. 1115–1118
- [102] KLAPETEK, P. ; OHLIDAL, I.: Theoretical analysis of the atomic force microscope characterization of columnar thin films. In: *Ultramicroscopy* 94 (2003), S. 19–29
- [103] VILLARRUBIA, J. S.: Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction, and tip estimation. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 102 (1997), S. 425–454
- [104] DONGMO, L. S. ; VILLARRUBIA, J. S. ; JONES, S. N. ; RENEGAR, T. B. ; POSTEK, M. T. ; SONG, J. F.: Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy. In: *Ultramicroscopy* 85 (2000), S. 141–153
- [105] ODIN, C. ; AIMÉ, J. P. ; EL KAAKOUR, Z. ; BOUHACINA, T.: Tip's finite size effects on atomic force microscopy in contact mode: simple geometrical considerations for rapid estimation of apex radius and tip angle based on the study of polystyrene latex balls. In: *Surface Science* 137 (1994), S. 321–340
- [106] BYKOV, V. A. ; NOVIKOV, Y. A. ; V., Rakov A. ; M., Shikin S.: Defining the parameters of a cantilever tip AFM by reference structure. In: *Ultramicroscopy* 96 (2003), S. 175–180
- [107] SU, C. ; HUANG, L. ; KJOLLER, K. ; BABCOCK, K.: Studies of tip wear processes in tapping mode atomic force microscopy. In: *Ultramicroscopy* 97 (2003), S. 135–144
- [108] CZERKAS, S. ; DZIOMBA, T. ; BOSSE, H.: Comparison of different methods of SFM tip shape determination for various characterisation structures and types of tip. In: WILKENING, G. (Hrsg.) ; KOENDERS, L. (Hrsg.): *Nanoscale calibration standards and methods: Dimensional and related measurements in the micro- and nanometer range*. Wiley-VCH, 2005
- [109] RODER, K.: *Experimentelle und modellmäßige Untersuchungen zu rastersondenmikroskopischen Methoden für die Nanometrologie*, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH), Diplomarbeit, 2004
- [110] WILHELM, S. ; GRÖBLER, B. ; GLUCH, M. ; HEINZ, H. *Die konfokale Laser Scanning Microscopie: Grundlagen*. Carl Zeiss Jena
- [111] KAPITZA, H.-G.: Konfokale Laserscan-Mikroskopie zur optischen Vermessung der Mikrotopographie von Oberflächen und Schichten. In: *Technisches Messen* 63 (1996), S. 136–141

- [112] JORDAN, H. J. ; WEGNER, M. ; TIZIANI, H.: Highly accurate non-contact characterization of engineering surfaces using confocal microscopy. In: *Measurement Science and Technology* 9 (1998), S. 1142–1151
- [113] ULMEANU, M. ; SERGHEI, A. ; MIHAILESCU, I. N. ; BUDAU, P. ; ENACHESCU, M.: C-Ni amorphous multilayers studied by atomic force microscopy. In: *Applied Surface Science* 165 (2000), S. 109–115
- [114] FANG, S. J. ; HAPLEPETE, S. ; CHEN, W. ; HELMS, C. R. ; EDWARDS, H.: Analyzing atomic force microscopy images using spectral methods. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), S. 5891–5898
- [115] DUMAS, P. ; BOUFFAKHREDDINE, B. ; AMRA, C. ; VATEL, O. ; ANDRE, E. ; GALINDO, R. ; SULVAN, F.: Quantitative microroughness analysis down to the nanometer scale. In: *Europhysics letters* 22 (1993), S. 717–
- [116] FENINAT, F. E. ; ELOUATIK, S. ; ELLIS, T. H. ; SACHER, E. ; STANGEL, I.: Quantitative assessment of surface roughness as measured by AFM: application to polished human dentin. In: *Applied Surface Science* 183 (2001), S. 205–215
- [117] KAMMEYER, K. D. ; KROSCHER, K.: *Digitale Signalverarbeitung: Filterung und Spektralanalyse mit MATLAB-Übungen*. B. G. Teubner, 1998
- [118] IFEACHOR, E. C. ; JERVIS, B. W.: *Digital signal processing: a practical approach*. Addison-Wesley, 1993
- [119] MITRA, S. K. ; KAISER, J. F.: *Handbook for digital signal processing*. Wiley-Interscience Publication, 1993
- [120] DUPARRÉ, A. ; GLIECH, S.: Quality assessment from supersmooth to rough surfaces by multiple wavelength light scattering measurement. In: *Proc. SPIE* Bd. 3141, 1997, S. 57–64
- [121] GLIECH, S. ; DUPARRÉ, A.: Apparatus for measuring integrated light scattering of optical components over an extended range of wavelength. In: *Proc. SPIE* Bd. 2775, 1996, S. 297–304
- [122] GLIECH, S.: *Entwicklung und Anwendung eines Messsystems zur Bestimmung des totalen Streulichts von optischen und technisch rauhen Oberflächen und Schichten*, TU Ilmenau, Diss., 2003
- [123] *ISO 13696: Optics and optical instruments: Test methods for radiation scattered by optical components*. 2002
- [124] MORIMOTO, T. ; SANADA, Y. ; TOMONAGA, H.: Functional wet chemical coatings for automotive glasses and CRTs. In: *Proceedings of the 3rd ICCG*, 2000, S. 233–249
- [125] HONG, B. S. ; HAN, J. H. ; KIM, S. T. ; CHO, Y. J. ; PARK, M. S. ; DOLUKHANYAN, T. ; SUNG, C.: Endurable water-repellent glass for automobiles. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), S. 274–278

- [126] HOZUMI, A. ; OSAMU, T.: Preparation of silicon oxide films having a water-repellent layer by multiple-step microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films* 334 (1998), S. 54–59
- [127] SASAKI, M. ; KIEDA, N. ; TAKAYAMA, K. ; TAKEDA, K. ; NAKAJIMA, A.: Processing and properties of transparent super-hydrophobic polymer film with low surface electric resistance. In: *Journal of Material Science* 39 (2004), S. 3717–3722
- [128] DataPhysics Instruments GmbH: *Kontaktwinkelmessgerät OCA20*. – Betriebsanleitung
- [129] CASSIE, A. B. D.: Contact angles. In: *Discussions of the Faraday Society* 3 (1948), S. 11–16
- [130] LAM, C. N. C. ; KO, R. H. Y. ; YU, L. M. Y. ; NG, A. ; LI, D. ; HAIR, M. L. ; NEUMANN, A. W.: Dynamic cycling contact angle measurements: study of advancing and receding contact angles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 243 (2001), S. 208–218
- [131] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 1995
- [132] BMBF-Verbundvorhaben NANOPHOB: *Selbst-regenerierende, ultraphobe Oberflächen mit geringen definierten optischen Streuverlusten*. – Förderkennzeichen: 13N8396
- [133] STEARNS, D. G. ; GAINES, D. P. ; SWEENEY, D. W. ; GULLIKSON, E. M.: Nonspecular x-ray scattering in a multilayer-coated imaging system. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), S. 1003–1028
- [134] MESSIER, R. ; YEHODA, J. E.: Geometry of thin-film morphology. In: *Journal of Applied Physics* 58 (1985), S. 3739–3745

Abkürzungsverzeichnis

ABC	PSD-Modellfunktion zur Beschreibung der intrinsischen Rauheitscharakteristik optischer Einfachschichten und Schichtsysteme
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
ARS	winkelaufgelöste Lichtstreuung (Angle Resolved Scattering)
AR-System	antireflektierendes (entspiegelndes) Interferenzschichtsystem
H	Interferenzschicht aus einem hochbrechenden Material
L	Interferenzschicht aus einem niedrigbrechenden Material
LSM	konfokales Laserscan-Mikroskop (Laser Scanning Microscope)
PSD	zweidimensionale isotrope spektrale Leistungsdichtefunktion (Power Spectral Density)
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
SI	Internationales Einheitensystem
STM	Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope)
TS	Totale Lichtstreuung (Total Scattering)
WLI	Weißlichtinterferometer

Kurzzeichenverzeichnis

A	Fläche
A_s	Amplitude eines monoharmonischen Oberflächenprofils
$A_s(f)$	Amplitudenspektrum einer stochastisch rauhen Oberfläche
A^*, B, C	Parameter der ABC-Modellfunktion zur Beschreibung der intrinsischen Rauheitscharakteristik optischer Einfachschichten und Schichtsysteme
d	geometrische Schichtdicke
D	lateralen Dimension von Oberflächenstrukturen
E_A	Adhäsionsarbeit
E_{Ob}	potentielle Energie von Phasenteilchen an einer Oberfläche
f	Betrag der Ortsfrequenz
f_b	Anteil der projizierten benetzten Oberflächenanteils bzgl. der projizierten Gesamtfläche bei heterogener Benetzung
f_{Linie}	Linienkraft
f_x, f_y	Ortsfrequenzkomponente in x- und y-Richtung auf einer Oberfläche
F	Parameter zur Definition der Frequenzauflösung eines Amplitudenspektrums
$I(\beta)$	Parameter zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens stochastisch rauher Oberflächen
L	Seitenlänge eines quadratischen Topografiemessfeldes
ΔL	lateralen Messpunkt Abstand bei der diskreten Messung eines Oberflächenprofils
M	Messpunktanzahl bei einer diskreten Messung eines Oberflächenprofils über die Strecke L
n	Brechungsindex
N	Anzahl an Einzelschichten in einem optischen Schichtsystem

Kurzzeichenverzeichnis

P_0	auf eine Probenoberfläche einfallende Lichtleistung
P_S	in einen Halbraum (in Transmissions- oder Reflexionsrichtung) gestreute Lichtleistung
$dP_S/d\Omega_S$	Intensität der in das Raumwinkelement $d\Omega_S$ gestreuten Lichtleistung
PSD, PSD_{ii}	Rauheitsspektrum einer Grenz- oder Oberfläche
PSD_{ij}	Kreuzkorrelationsspektrum zweier Grenzflächen
PSD_n	rauschäquivalente PSD (AFM-Rauschen in z-Richtung)
Q	optischer Faktor bei der Berechnung der Lichtstreuung
r	Rauheitsfaktor (Verhältnis von wahrer zu projizierter Oberfläche)
r_f	Rauheitsfaktor des benetzten Oberflächenanteils bei heterogener Benetzung
R_{AFM}	Krümmungsradius kolumnarer Schichtstrukturen
R_{Tip}	Radius einer AFM / STM-Messspitze
T	Transmissionsgrad
TS_f	Totale Lichtstreuung in Transmissionsrichtung
TS_b	Totale Lichtstreuung in Reflexionsrichtung
V	Volumen eines Flüssigkeitstropfens
V_{Start}	Startvolumen eines Flüssigkeitstropfens bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung
V_{Dosier}	Dosiervolumen bei einer dynamischen Kontaktwinkelmessung
$z(x, y)$	zweidimensionales Höhenprofil einer Oberfläche
α	Abgleit- / Abrollwinkel
β	Verhältnis von Amplitude zu Ortswellenlänge einer monoharmonischen Oberfläche
Θ_A	Fortschreitewinkel (Advancing Contact Angle)
Θ_{ac}	lokaler mikroskopischer Kontaktwinkel (Actual Contact Angle)
Θ_{ap}	makroskopischer Kontaktwinkel (Apparent Contact Angle)
Θ_{CB}	stabilster Kontaktwinkel bei heterogener Benetzung
Θ_R	Rückzugswinkel (Receding Contact Angle)
Θ_S	polarer Streuwinkel

Kurzzeichenverzeichnis

Θ_{stabil}	stabilster Kontaktwinkel
$\Theta_{statisch}$	statischer Kontaktwinkel
Θ_Y	Young-Kontaktwinkel (intrinsischer Kontaktwinkel)
Θ_W	stabilster Kontaktwinkel bei homogener Benetzung
λ	Lichtwellenlänge
λ_s	Ortswellenlänge
σ_{fest}	spezifische Oberflächenenergie eines Festkörpers
$\sigma_{fluessig}$	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
$\sigma_{fest-fluessig}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
σ_{rms}	rms-Rauheit (quadratischer Mittenrauheitswert)
τ	Korrelationslänge eines Oberflächenprofils
Φ_S	azimutaler Streuwinkel

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meiner Arbeitsgruppenleiterin, Frau Dr. Angela Duparré, für Ihre umfassende Unterstützung bei der Konzeption und Durchführung dieser Arbeit sowie für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Horst Truckenbrodt, meinem betreuenden Hochschullehrer seitens der Technischen Universität Ilmenau, danke ich herzlich für die zahlreichen wertvollen Hinweise zur Erstellung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den zahlreichen Mitarbeitern des Fraunhofer IOF Jena, die mich unterstützt haben. Hervorheben möchte ich meine Kollegen der Arbeitsgruppe Oberflächencharakterisierung: Dr. Stefan Gliech für die Programmierung der Simulationssoftware zur „virtuellen“ Beschichtung, Kristina Roder für die Mitarbeit bei der Charakterisierung der AFM-Messtechnik, Antje Kaless für Untersuchungen zur visuellen Streulichtbewertung, Nils Benkert für die Durchführung von Streulichtmessungen, Dr. Annette Hultaker für ihre Mithilfe bei den Designsimulationen sowie Sven Schröder und Jörg Steinert für wertvolle Diskussionen.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung Optische Systeme unter Leitung von Dr. Gunther Notni bedanke ich mich für das freundliche Arbeitsklima.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Verbundvorhabens „Selbst-regenerierende, ultraphobe Oberflächen mit geringen definierten optischen Streuverlusten“.

Schließlich möchte ich ganz besonders meiner Familie danken, die mich während der Zeit meines Studiums und der Promotion verständnisvoll unterstützt hat.

Thesen zur Dissertation

1. Für stochastisch raue Oberflächen lässt sich ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Rauheitscharakteristik und den Benetzungseigenschaften herstellen.
2. Aus der spektralen Leistungsdichtefunktion (PSD) kann ein Benetzungsparameter hergeleitet werden, der eine empirische Korrelation zum statischen Kontaktwinkel sowie zum Fortschreitewinkel aufweist.
3. Werte des Benetzungsparameters $I(\beta) \gtrsim 0,5$ stellen ein belastbares Kriterium für Ultrahydrophobie dar.
4. Auf der Basis von PSDs kann das Design von ultrahydrophoben optischen Beschichtungen mit applikationsspezifisch niedrigem Streulicht durchgeführt werden.
5. Für die visuelle Akzeptanz von Streulicht im Architekturglasbereich gilt hinsichtlich der totalen Streuung in Transmissionsrichtung eine Schwelle von $TS_f = (2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$, in Reflexionsrichtung eine Schwelle von $TS_b = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$.
6. 4-Schicht-Antireflexsysteme aus einem hoch- und einem niedrigbrechenden Material sind theoretisch geeignet, ultrahydrophobe Benetzungseigenschaften mit einem für Architekturglas geeigneten Lichtsteuniveau sowie Farbneutralität zu verbinden.
7. Werden die Ergebnisse des systematischen Rauheitsdesigns als Vorgabe für einen zielgerichteten Realisierungsprozess verwendet, kann eine Reduzierung technischer Fehlversuche bei der Schichtherstellung erreicht werden.
8. Die μm -Zellmembranstruktur des Lotusblatts liefert im Vergleich zu den überlagerten stochastischen sub- μm -Wachskristallstrukturen nur einen geringen Beitrag zur Erzeugung der ultrahydrophoben Eigenschaften.
9. Die Ultrahydrophobie des Kohlrabiblatts basiert ausschließlich auf stochastischen sub- μm -Wachskristallstrukturen, nicht auf der μm -Zellmembranstruktur.
10. Trotz Verfälschung der PSD einer Oberfläche durch den Einfluss der AFM-Messspitze, können signifikante Rauheitsinformationen bis zu Ortsfrequenzen $f = 1000 \mu\text{m}^{-1}$ gewonnen werden.
11. Der AFM-Messspitzeneinfluss führt bei Oberflächen mit einer qualitativ ähnlichen Rauheitscharakteristik zu einer ähnlichen relativen Verfälschung der PSD, infolge dessen die Relation der Rauheitscharakteristika bei einem Probenvergleich weitgehend erhalten bleibt.