

Synthese ultradünner Polymerfilme durch Adsorption reaktiver Monomere aus der Gasphase

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereiches Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von Fabian Pieper

Dortmund 2019

„Ehre sei den Ori.“

Stargate – Aus dem Buch des Ursprungs

Für meine Eltern Susanne und Peter Pieper

Diese Arbeit wurde vom 01.02.2015 bis zum 01.03.2018 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Professor Dr. Claus Czeslik

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage dem ich die Möglichkeit verdanke diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen und der mir mit hilfreichen Ratschlägen und Diskussionen über die letzten Jahre beistand leistete.

Im selben Zug möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis Rehage für die angenehme Atmosphäre, den Spaß, die investierte Zeit und Hilfe während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Ohne die übrigen Mitglieder des Arbeitskreises schmälern zu wollen seien hier besonders Elena Zwar, Ann-Kathrin Froin und Maureen Kott hervorgehoben, mit denen ich das große Vergnügen hatte auch im Privatleben gemeinsame Interessen finden zu können.

Weiterhin gilt mein Dank einer Vielzahl von Leuten für das Bedienen von komplexer Gerätschaft und durch das gekonnte Zusammenbauen meiner teils doch eher unübersichtlichen Skizzen. Besonders hervorgehoben sei hier Frau Monika Meuris, die mich bereits in meiner Masterarbeit begleitete und auch für diese Arbeit viel ihrer Fachkompetenz bereitstellte.

Ebenfalls an dieser Stelle vielen Dank an die Leute die es haben über sich ergehen lassen die hier vorliegenden 130 Seiten auf Herz und Nieren zu überprüfen und somit einen wichtigen Beitrag für diese Arbeit leisteten.

Meiner Familie danke ich für die Bereitstellung von unfassbar viel Geduld mit mir, meiner Person und dieser Arbeit, sowie ihrer Bereitschaft immer für mich da zu sein.

Der letzte Dank geht an meine Mitbewohnerin Simone Stolz, die sich während der Zusammenstellung dieser Arbeit viel über Physik, Mathe und etwaige Herleitungen anhören durfte und tapfer durchgehalten hat.

Ein Ehrendank geht an Oscar Troplowitz für die Erfindung des Klebebands.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
1. Introduction and Motivation	3
2. Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Nanotechnologie und Erzeugung nanoskalierter Systeme	5
2.1.1 Nanotechnologie	6
2.1.2 Anwendungen, Möglichkeiten und Risiken	7
2.1.3 Ultradünne Filme	8
2.1.4 Mikrokapseln	9
2.1.5 Top-Down und Bottom-Up Verfahren	10
2.1.6 Synthese ultradünner Filme an Grenz- und Oberflächen	11
2.2 Erzeugung von ultradünnen Silanfilmen an der Flüssig-/Gas-Grenzfläche	12
2.2.1 Die Flüssig-/Gas-Grenzfläche	12
2.2.2 Wasser und grenzflächenaktive Moleküle	15
2.2.3 Grenzflächenaktive Moleküle	18
2.2.4 Silizium als Grundlage	19
2.2.5 Octadecyltrichlorsilan	21
2.3 Adsorption von Silanmonomeren an flüssigen Oberflächen	23
2.3.1 Adsorptionsisothermen	23
2.3.2 Adsorptionsvorgang von Silanen aus der Gasphase	25
2.3.3 Perkolationsstheorie	27
2.4 Verwendete Methoden zur Filmanalyse	30
2.4.1 Rheologie	30
2.4.1.1 Rheologische Größen	32
2.4.1.2 Zweidimensionale Scherrheologie an ultradünnen Schichten	35
2.4.2 Ellipsometrie	39
2.4.3 Mikroskopie	42
2.4.3.1 Lichtmikroskopie	42
2.4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	43
2.4.3.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	44
2.4.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	45
2.4.3.4 Brewsterwinkelmikroskopie (BAM)	46
2.4.3.5 Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten	47
2.4 Zusammenfassung	49
3. Durchführung und Methodik	50
3.1 Grundsystem zur Synthese ultradünner Schichten	51

3.1.1	Aufbau am Brewsterwinkelmikroskop	52
3.1.2	Verwendung der Siliziumwafer	53
3.1.3	Ellipsometrie	54
3.1.4	Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie	55
3.1.5	Verwendung der Lichtmikroskopie und Polymerisation an ultradünnen Schichten	56
3.2	Grundaufbau in der Rheologie	57
3.3	Dreidimensionale Mikrobällons	60
3.3.1	Verwendung der Tensiometrie	61
3.4	Dreidimensionale Verkapselung von Wassertropfen aus der Gasphase	62
3.5	Dreidimensionale Seifenblasenverkapselung	63
4.	Ergebnisse	64
4.1	Zweidimensionale ultradünne Filme	65
4.1.1	Anfängliche Problemstellung	66
4.1.2	Erste Filmsynthese und weitere Planung	68
4.1.3	Verlauf der Filmbildung von Octadecyltrichlorsilan	69
4.1.3.1	Beobachtung der Filmbildung	69
4.1.3.2	Beobachtung der Filmbildung (Rheologie)	72
4.1.4	Apparative Einstellungen	76
4.1.4.1	Einfluss des Probenvolumens auf die Schichtdicke	76
4.1.4.2	Verschiebung des Phasengleichgewichtes	80
4.1.4.3	Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit	82
4.1.4.4	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	86
4.1.4.5	Der Verlustfaktor am Sol-Gel Übergang	87
4.1.5	Eigenschaften der ultradünnen Filme	88
4.1.5.1	Aufbau der rheologischen Messungen	88
4.1.5.2	Erreichen der Monoschicht	89
4.1.5.3	Rheologische Eigenschaften der OTS-Filme in Abhängigkeit der Schichtdicke	91
4.1.5.4	Variation der Liganden	96
4.1.6	Funktionalisierung der OTS-Filme	99
4.1.6.1	Copolymerisation von OTS und OMDS	99
4.1.6.2	Magnetische ultradünne Filme	100
4.1.6.3	Oberflächenaktive Moleküle	103
4.1.6.4	Immobilisierung von wässrigen Lösungen auf Oberflächen	105
4.1.7	Zusammenfassung: Ultradünne „zweidimensionale“ Silanschichten	108

4.2 Dreidimensionale Strukturen	110
4.2.1 Die Synthese von Mikroballons in einer Wasserphase	110
4.2.1.1 Vorstellung des Grundsystems	110
4.2.1.2 Erhöhung der quantitativen Kapselausbeute	112
4.2.1.3 Optimierter Aufbau	114
4.2.1.4 Ergebnisse	115
4.2.2 Gasphasenpolymerisation an dreidimensionalen Strukturen	119
4.2.2.1 Seifenblasenpolymerisation	119
4.2.2.2 Ergebnisse	120
4.2.3.1 Synthese von Silankapseln mit flüssigem Kern	121
4.2.3.2 Ergebnisse	123
4.2.4 Zusammenfassung: Dreidimensionale Systeme	125
5. Zusammenfassung und Ausblick	126
5. Summary and Outlook	129
6. Literaturverzeichnis	132
7. Anhang	137

1. Einleitung und Motivation

Die Synthese ultradünner Filme aus der Gasphase

Der Trend der Technologie in der heutigen Welt geht in Richtung immer kleinerer Systeme und intelligenter Materialien. Dabei wird versucht über Nanobeschichtungen teure Beschichtungsmaterialien einzusparen, größeninduzierte Funktionalitäten von nanoskalierten Systemen auszunutzen oder neuartige Zusatzstoffe in Form von Additiven für die verschiedensten Anwendungsgebiete zu generieren. Auch die Elektronik versucht die Entwicklung von der Mikroelektronik zu nanoskalierten Systemen. Diese Promotionsarbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung von ultradünnen Schichten durch einen dem chemischen Dünnschichtverfahren ähnlichen Ansatz. Das im Laufe der Arbeit entwickelte und verwendete Bottom-up-Verfahren erlaubte das Erzeugen ultradünner Schichten durch das Verdampfen reaktiver Monomere und deren anschließende Polymerisation auf einer Wasseroberfläche nach erfolgter Adsorption aus der Gasphase. Dazu wurde die Fähigkeit von Silanen, in Kontakt mit einer Wasseroberfläche, durch Autopolymerisation ein stabiles Polymernetzwerk auszubilden genutzt. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der Erzeugung einer idealen monomolekularen Schicht. Als Hauptmonomer wurde das in der Halbleiterindustrie verwendete Octadecyltrichlorsilan eingesetzt. Das Monomer wurde getrennt von der Wasserphase verdampft und mit einem Trägergas über die Wasseroberfläche geleitet. Auf diese Weise wurde die Wasseroberfläche durch das Monomer abgeschirmt und mit der Zeit ein ultradünner Film generiert, der durch Polymerisation ein permanentes Netzwerk ausbildete. So entstanden im Verlauf dieser Promotionsarbeit zahlreiche Filme mit verschiedenen Schichtdicken, bestehend aus verschiedenen Silanen, die anschließen durch die Verwendung verschiedener mikroskopischer Methoden, der Ellipsometrie und der Rheologie genauer untersucht wurden. In späteren Experimenten konnten die erzeugten ultradünnen Filme durch den Einsatz anderer oberflächenaktiver Stoffe, Copolymerisation und magnetische Nanopartikel weiter funktionalisiert werden. Durch eingehende Analyse von Adsorption, Polymerisation und Materialeigenschaften konnten so Einblicke in den Verlauf der Anlagerung und der Filmbildung erhalten werden. Mit diesem Wissen konnten anschließend durch Monomerwahl und Temperaturkontrolle maßgeschneiderte Filme mit definierten Materialeigenschaften und Dicken generieren werden.

Neben dem optimierten System zur Herstellung von Filmen auf einer zweidimensionalen Oberfläche, wurden zusätzlich Systeme zur Herstellung von dreidimensionalen Polymerstrukturen, in Form von Mikrokapseln und Mikrobällons, entwickelt. Die erhaltenen Sphären wurden mithilfe der Tensiometrie untersucht und mit den ultradünnen Filmen verglichen. Auf diese Weise konnten im Verlauf der Arbeit Sphären mit fast beliebigem flüssigem oder gasförmigem Kern, in großer Zahl generiert, werden.

1. Introduction and Motivation

The synthesis of ultrathin films by gas-phase adsorption of reactive monomers

The trend in modern technology is towards ever smaller systems and intelligent materials. Nanopatterns are used to save expensive coating materials, exploit size-induced functionalities of nano-scaled systems or to generate novel additives for a wide range of applications. Electronics are also trying to develop from microelectronics to nanoscale systems. The properties of ultrathin films or layers with the thickness of just a few nanometers may deviate from the features of bulk-sized materials based on size induced functionalities. This enables a large variety of new capabilities in modern technology, making nano-scaled substances an interesting field for scientific research and industrial applications. However, obtaining these homogenous nano-layers is still a challenge of modern times. The bottom-up process developed and used during this work allowed the generation of ultrathin layers by evaporation of reactive monomers and their subsequent polymerization on a water surface after adsorption from the gas phase. For this purpose, the ability of silanes, to form a stable polymer network via autopolymerisation was used. The focus of this work was on the generation of an ideal monomolecular layer. The main monomer used was octadecyltrichlorosilane which is used in the semiconductor industry. The monomer was evaporated separately from the water phase and passed over the water surface with a carrier gas.

In this way, the water surface was screened by the monomer and over time an ultrathin film was generated which formed a permanent network through polymerization. Thus, in the course of this dissertation, numerous films with different layer thicknesses, consisting of different silanes, were developed, which were then examined in more detail by the use of various microscopic methods, ellipsometry and rheology. In later experiments, the generated ultrathin films could be further functionalized by the use of other surfactants, copolymerization and magnetic nanoparticles. In-depth analysis of adsorption, polymerization, and material properties provided insight into the course of attachment and film formation. Using this knowledge, tailored films with defined material properties and thicknesses could then be generated by monomer selection and temperature control.

In addition to the optimized system for producing films on a two-dimensional surface, systems for the production of three-dimensional polymer structures, in the form of microcapsules and microballoons, were also developed. The resulting spheres were examined by tensiometry and compared with the ultrathin films. In this way, spheres with almost any liquid or gaseous nucleus could be generated in large numbers in the course of the work.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Nanotechnologie und Erzeugung nanoskalierter Systeme

2.1.1 Nanotechnologie ^[59,61]

Nanotechnologie allgemein ist ein Sammelbegriff für alle Nanoforschungsgebiete, wie Nanophysik, Nanomedizin oder Nanochemie. Diese und viele andere Bereiche beschäftigen sich mit der Erforschung, Herstellung oder Anwendung von Materialien, die in wenigstens einer Dimension eine Länge von einem einzelnen Atom, bis zu einhundert Nanometer aufweisen. Die Nanotechnologie ist eines der verheißungsvollsten Forschungsgebiete der Neuzeit und verspricht nahezu unendliche Möglichkeiten und Problemlösungen für Technologie, Medizin, Umwelt, Ökonomie, Wissenschaft und Industrie ^[1]. Der Begriff Nanotechnologie wurde bereits im Jahre 1974 geprägt, auch wenn das Interesse an diesem Forschungsgebiet bereits früher bestand ^[2,3,4]. In den letzten Jahren sind die auf Nanostrukturen basierende Technik sowie die Herstellung nanoskalierter Systeme, ein stetig wachsendes Forschungsthema von großem industriellem Interesse geworden. Dabei wird angenommen, dass die direkte und indirekte Anwendung von Nanotechnologie die nächste technische Revolution darstellt ^[1]. Die direkte Anwendung derartiger Systeme umfasst bspw. die Injektion von neuartigen Kontrastmitteln oder mit Medikamenten beladene Nanokapseln in der Medizin, den Aufbau energieerzeugender Nanoreaktoren oder sogar den Aufbau programmierbarer Materie ^[1,5]. Auch selbstorganisierende monomolekulare Schichten (SAM), mit denen Oberflächeneigenschaften modifiziert oder größere Systeme maßgeschneidert aufgebaut werden können, sind dabei in den Fokus der Materialforschung gelangt ^[6]. Als indirekte Anwendung gilt der Aufbau von großen funktionalen Strukturen, wie zum Beispiel Computer oder Photovoltaik, aus vielen kleinen nanoskalierten Systemen. Auch der schlussendliche Übergang von der bisherigen Mikroelektronik hin zur Nanoelektronik ist für alle Bereiche der Industrie von großem Interesse ^[7]. Eine Vielzahl neuartiger Materialien, wie Kohlenstoffnanoröhren, wird durch die stetig wachsende Forschung zugänglich. Nanotechnologie ist mittlerweile ein so vielversprechender Forschungszweig, dass ganze Bücher den Auswirkungen dieses Gebietes, auch auf die Börse, gewidmet sind ^[7]. Nanotechnologische Systeme sind klar als die Zukunft der Industrie, Technologie und des alltäglichen Lebens anzusehen.

Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit dem Bereich der Nanochemie. Also dem Design, der Synthese und der Analyse von maßgeschneiderten, sehr kleinen Materialien, die als Bausteine mit speziellen Eigenschaften Verwendung finden ^[8]. Dabei steht die Synthese ultradünner Systeme aus der Gasphase sowie die Weiterentwicklung und Verwendung der dabei gesammelten Erkenntnisse im Vordergrund. Für einen besseren Überblick werden in den folgenden Abschnitten die bisherigen Anwendungsmöglichkeiten sowie Risiken der Nanotechnologie vorgestellt.

2.1.2 Anwendungen, Möglichkeiten und Risiken ^[56,59,61,62]

Die Vorteile der Nanochemie liegen klar auf der Hand. Erstmals ist es durch die hohe Genauigkeit, die diese Technologie mit sich bringt, möglich unterschiedlichste Materialien auf molekularer Ebene speziell für ihre Anwendungszwecke zu designen. Sei es auf das Molekül genau beschaffene Oberflächen für Fließprozesse oder exakt gefertigte Linsen für die Mikroskopie. Die Größe der Oberfläche von Nanomaterialien bezogen auf das Gesamtvolumen des Materials ermöglicht zudem verbesserte Abläufe für Anwendungsgebiete, wie die Oberflächenchemie oder katalytische Prozesse. Das direkte Design maßgeschneiderter Systeme sowie das Ausnutzen der speziellen Eigenschaften von nanoskalierten Materialien führen zu einer Abnahme der weltweiten Müllproduktion und bieten zudem eine hohe Wirtschaftlichkeit. Auch der bereits erwähnte Sprung von der bisher angewandten Mikroelektronik hin zur Nanoelektronik hat das Potential den Alltag der Menschheit weiter zu revolutionieren ^[6,7]. Ziel dieses Übergangs ist es immer leistungsfähigere Komponenten zu geringeren Kosten zu schaffen. Das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ist jedoch nicht nur für Industrie und Technik von Interesse, sondern ebenso für die Grundlagenforschung der Chemie, da nanoskalierte Systeme oft andere Eigenschaften aufweisen als große dreidimensionale Strukturen desselben Materials. Den Eigenschaften dieser Strukturen liegt der Bereich der Quantenchemie zugrunde. Neben diesen neuartigen Effekten ist natürlich auch die Erforschung der Organisation von Materie auf molekularer Ebene für alle Forschungsgebiete von großem Interesse. Die Nanotechnologie bietet somit vielfältige Möglichkeiten zur Grundlagenforschung und erweiterten Erforschung von bisher nicht erschließbaren Materialeigenschaften.

Generell zeigen nanoskalierende Materialien vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten, benötigen aber noch einiges an zusätzlicher Forschungsarbeit und Gefahrenanalyse. Obwohl Nanomaterialien im Fokus von Industrie und Forschung liegen, ist über mögliche schädliche Auswirkungen kaum etwas bekannt ^[9,10]. Für den Umgang, die Arbeitssicherheit und für mögliche Umwelteinflüsse sind diese Kenntnisse jedoch unabdingbar. Eine Vielzahl von Forschungsgruppen beschäftigt sich daher aktuell mit den potentiellen Risiken dieser neuen Technologie ^[5]. So stehen Nanopartikel, die über die Atemwege aufgenommen werden, im Verdacht sich in den Alveolen des menschlichen Körpers anzulagern, dort zu verbleiben und den Sauerstoffaustausch zwischen Lungenbläschen und Blut einzuschränken ^[5,11]. Ein gutes Beispiel für ein zunächst hoch gelobtes und zur Anwendung gebrachtes Material mikroskopischer Größe, mit schädlichen Auswirkungen auf die Lunge, ist Asbest. Zudem stehen wasserlösliche Nanopartikel im Verdacht die menschliche Haut durchdringen und sich in den biologischen Zellen ablagern zu können ^[9]. Beim Umgang und der Herstellung nanoskalierter Materialien ist also immer Vorsicht geboten.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1.3 Ultradünne Filme ^[59,61,62]

Ultradünne Filme sind Feststoffschichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis hin zu einem Mikrometer. Sie werden in der Industrie zur Beschichtung von Materialien eingesetzt und sind aufgrund von Materialökonomie, den größeninduzierten Eigenschaften, sowie ihrer Anpassbarkeit von hohem wirtschaftlichem Interesse ^[9]. Für gewöhnlich werden ultradünne Schichten auf eine Oberfläche gebracht, um dem beschichteten Material einen spezifischen Oberflächeneffekt anzueignen. So können empfindliche Stoffe durch eine wasserabweisende Beschichtung vor Witterung geschützt oder sonst dielektrische Materialien als Leiter verwendet werden. Auch eine Verbesserung der Resistenz gegenüber mechanischer Schädigung durch Aufbringen harter Beschichtungsmaterialien ist möglich. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Korrosionsschutz von Materialien im Flugzeugbau. Hier stehen die benötigten Materialeigenschaften der Flugzeugteile im Vordergrund, wodurch die Resistenz der Teile gegenüber Witterungseinflüssen zunächst vernachlässigt und anschließend über Oberflächenbeschichtung korrigiert wird ^[12]. Dabei induzieren vornehmlich die außenliegenden Atome der Beschichtung die erwünschten Oberflächeneffekte. Zur Applikation neuer Eigenschaften ist daher zumeist eine einatomige (monomolekulare) Oberflächenbeschichtung ausreichend. Zudem sind möglichst monomolekulare Filme erstrebenswert, da sie sonst kostspielige, aber besser geeignete, Materialien für eine mögliche Verwendung attraktiver werden lassen.

Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke verlaufen Ladungstransporte in ultradünnen Halbleiterschichten störungsfreier ab. Dies macht die Schichten auch für Halbleiterindustrie und Mikroelektronik interessant, wo sie bereits verwendet werden. So ebnet nanoskalierte Materialien und ultradünne Filme den Weg zur flexiblen, tragbaren Elektronik ^[12]. Auch bei dem generellen Trend der Neuzeit zu so genannten „Smart Materials“ finden ultradünne Schichten Verwendung. „Smart Materials“ bezeichnet intelligente Werkstoffe, die selbstständig in der Lage sind auf Umwelteinflüsse zu reagieren. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von Titandioxid als Schicht für selbstreinigende Photovoltaik ^[12].

Bisher erfolgt die Beschichtung mit dünnen Schichten über eine Reihe von Dünnschichtverfahren die sich in physikalische Verfahren (PVD) und chemische Verfahren (CVD) unterteilen lassen. Der Unterschied liegt dabei in der Art der Adsorption. Bei den PVD wird die Schicht aufgedampft, während bei den CVD eine chemische Reaktion zwischen der beschichtenden Oberfläche und dem Beschichtungsmaterial stattfindet ^[13]. Analog zu den chemischen Verfahren soll in dieser Arbeit die Herstellung von ultradünnen Schichten durch Gasphasenadsorption und anschließende Reaktion an einer Oberfläche erfolgen.

2.1.4 Mikrokapseln

Ein weiteres Gebiet sehr kleiner Materialien ist die Synthese von Mikro- oder Nanokapseln. Allgemein werden mit „Verkapselung“ Herstellungsverfahren bezeichnet, bei denen ein Wirkstoff in Form eines Feststoffs, einer Flüssigkeit oder eines Gases mit einer festen Hülle umschlossen wird und so eine Kapsel mit einem Durchmesser von mehr (Mikrokapseln), oder weniger (Nanokapseln) als einem Mikrometer entsteht. Abhängig von den verwendeten Wand- und Kernmaterialien ergibt sich für die erzeugten Sphären ein breites Anwendungsspektrum ^[14]. So findet Mikroverkapselung bspw. Verwendung in der Pharmazie, der Kosmetik, sowie in Lebensmittel- und Materialwissenschaften, wo die erzeugten Mikrokapseln in Schmierstoffen, als Flammschutzmittel oder als optische Aufheller eingesetzt werden. In der bioorganischen Synthese sind Mikrosphären das am häufigsten verwendete Material für die Herstellung langkettiger Biomoleküle an einer Festkörperoberfläche (SPOS) ^[15]. Abbildung 2.1.1 zeigt eine im Verlauf dieser Dissertation hergestellte Silansphäre mit wässrigem Kern.

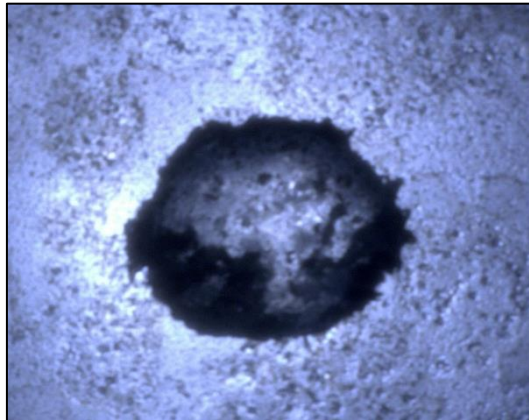


Abbildung 2.1.1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Silankapsel (OTS) mit flüssigem Kern.

Eine besondere Form von Mikrokapseln sind die Mikrobällons. Dies sind kleine, gasgefüllte Hohlkugeln. Wie auch andere Kapselsysteme können sie als einfache Transport- oder Lagermöglichkeiten für Chemikalien Verwendung finden. Bisweilen werden die luftgefüllten Glaskapseln als Füllstoff für Spachtel-, oder Formmassen verwendet. Die zuverlässige Herstellung von Sphären, die mit einem beliebigen Gas gefüllt sind, stellt dabei noch immer eine große Herausforderung dar. Eine einfache Synthese inerte Mikrobällons mit beliebig austauschbarer Gasfüllung könnte das Verwendungsgebiet deutlich erweitern und sie sogar für diagnostische Anwendungen im menschlichen Körper interessant werden lassen.

Mikrobällons bzw. eine Methodik zur zuverlässigen Herstellung von Mikrobällons mit beliebiger Gasfüllung durch Gasphasenadsorption in einer flüssigen Phase sowie Kapselsynthese aus der Gasphase sind, neben dem Hauptziel, als Nebenprodukte dieser Arbeit entstanden.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1.5 Top-Down und Bottom-Up Verfahren ^[59,60,61]

Die eigentliche Herausforderung ist die Herstellung der vorgestellten, maßgeschneiderten Systeme, die meist nur aus einer einzelnen Schicht oder Kette von Atomen bestehen. Generell lassen sich die bisherigen Ansätze zum Aufbau von Nanomaterialien in zwei grundlegende Gruppen einteilen, den chemischen und den mechanischen Ansatz.

Im Fachbereich der Technik und Elektronik werden Nanostrukturen meist durch das Abtragen größerer Materialien zu immer kleiner werdenden Strukturen (Top-Down-Verfahren) hergestellt ^[16]. Dies wird bspw. durch Mahlprozesse oder Elektronenstrahlolithographie realisiert ^[17].

Im Fachbereich der Chemie hingegen und somit auch in dieser Arbeit, erfolgt der Aufbau meist durch die direkte Synthese nanoskaliger Systeme durch selbstorganisierende Materie (Bottom-Up-Verfahren). Hierzu gibt es eine Vielzahl verschiedenster Vorgehensweisen, wie die selbständige Organisation von Molekülen in Lösung oder das Elektrosplennen. Die meisten Verfahren dieser Gruppe haben gemein, dass sie entweder die Wechselwirkungen der Moleküle unter sich oder die Reaktion der kleinsten Materie auf einen äußeren Stimulus ausnutzen. Eine gute Kenntnis von molekularen Eigenschaften des verwendeten Systems wird also vorausgesetzt.

In dieser Arbeit wurde versucht mit Hilfe des Bottom-Up-Verfahrens ultradünne Schichten durch Gasphasenadsorption von Monomeren an einer Wassergrenzfläche zu erzeugen und zu charakterisieren. Hier sind neben den Eigenschaften der verwendeten Materialien auch Art, Struktur und Eigenschaften der Grenzfläche entscheidend, an der die Synthese stattfinden soll. Die Grundlagen zu dem weiteren Vorgehen werden in den folgenden Kapiteln weiter erläutert.

2.1.6 Synthese ultradünner Filme an Grenz- und Oberflächen

Im Allgemeinen wird als Grenzfläche die Berührungsfläche von zwei aneinander angrenzenden Phasen bezeichnet. Die genauere Unterscheidung erfolgt durch die Benennung der Aggregatzustände der angrenzenden Räume. So existieren Flüssig/Gas-, Fest/Gas-, Flüssig/Flüssig-, Fest/Flüssig- und Fest/Fest-Grenzflächen^[19]. Die Abgrenzung zwischen den Räumen ist dabei keineswegs als reine zweidimensionale Trennlinie zu betrachten, sondern viel mehr als eine Grenzphase zu verstehen, an der die benachbarten Räume langsam ineinander übergehen. An diesen Punkten des Raumüberganges herrschen besondere energetische Bedingungen, die sich von denen der angrenzenden Phasen unterscheiden. Ultradünne Schichten lassen sich durch Bottom-Up-Verfahren an solchen definierten Grenz- und Oberflächen durch Adsorption von selbstorganisierenden Molekülen aufbauen. Dabei wird die spezifische Interaktion zwischen dem gewählten molekularen Baustein (Sorptiv) und der Oberfläche des Sorptionsmittels ausgenutzt. Analog zum CVD werden Oberflächen- und Sorptiveigenschaften zur Schichterzeugung so gewählt, dass sich die verwendeten Molekülbausteine aufgrund attraktiver Wechselwirkungen aus der Gasphase an die freien Sorptionsplätze der Oberfläche setzen^[18]. Diese Anreicherung eines Stoffes aus einer Flüssigkeit oder der Gasphase an eine Oberfläche wird auch als Adsorption bezeichnet. Im Idealfall kann eine Desorption der selbstorganisierenden Teilchen durch eine Folgereaktion mit der Grenzphase oder anderen adsorbierten Molekülen verhindert werden. Auf diese Weise entsteht durch die Anlagerung nach und nach ein dünner Film, der keine weitere Anlagerung überzähliger Moleküle zulässt.

Die Kenntnis der strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Grenzfläche sind dabei zwingend notwendig, da sie sowohl über die möglichen Sorptionspartner Auskunft geben, als auch die spätere Filmstruktur mitdefinieren. Für die vorliegende Arbeit ist vornehmlich das Verständnis der Wasser/Argon-Grenzfläche von Bedeutung und wird daher in Hinblick auf chemische und physikalische Besonderheiten im weiteren Verlauf genauer vorgestellt. Im folgenden Kapitel soll zunächst allgemein auf die Eigenschaften von Oberflächen flüssiger Phasen eingegangen und verschiedene Begrifflichkeiten definiert werden.

2.2 Erzeugung von ultradünnen Silanfilmen an der Flüssig-/Gas-Grenzfläche

2.2.1 Die Flüssig-/Gas-Grenzfläche ^[18,19,20]

Die spezifischen Eigenschaften von Molekülen in der Flüssig-/Gas-Grenzphase unterscheiden sich von den Eigenschaften der Moleküle in der Volumenphase. Bedingt durch vorliegende Wechselwirkungen mit der Umgebung sind die Moleküle an der Grenzfläche anderen Kräften ausgesetzt als die innen liegenden, wodurch sich ein anderer energetischer Zustand ergibt. Abbildung 2.2.1 zeigt die verfügbaren, vektoriellen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Lage der Moleküle in der Phase.

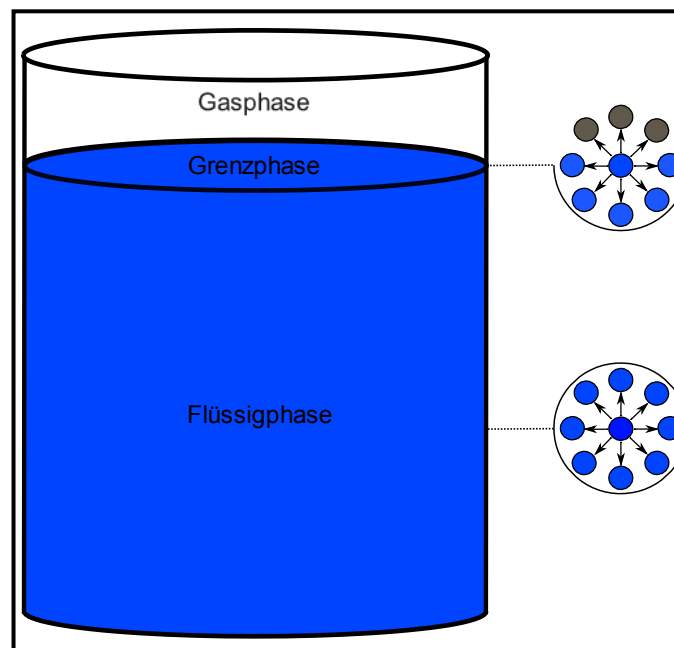


Abbildung 2.2.1: Verfügbare Wechselwirkungen der Wassermoleküle abhängig von ihrer Lage in der Wasserphase ^[23].

Bei vektorieller Betrachtung wird anschaulich, dass die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander in der Volumenphase in alle Raumrichtungen ausgeglichen sind. An der Grenzphase gibt es, aufgrund von schwächerer Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Gas, eine vektorielle Abhängigkeit der wirkenden Kräfte in Richtung der Flüssigkeit. Dieser besondere energetische Zustand sorgt für einen beständigen „Zug“ an den Molekülen in Richtung der Volumenphase. Die Grenzfläche wird also verkleinert. Dieses Phänomen ist Ursache für den Aufbau von Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten. Je ausgeprägter dabei die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der flüssigen Phase sind, desto größer ist auch der Zug in die Volumenphase und somit die auftretende Spannung. Tendenziell besitzen daher polare Flüssigkeiten aufgrund der höheren, intermolekularen Wechselwirkung eine höhere Oberflächenspannung als unpolare Flüssigkeiten.

2. Theoretischer Hintergrund

Allgemein ist der energetische Zustand einer Oberfläche von der Temperatur T und der Druckdifferenz Δp zwischen der inneren Phase und dem anliegenden äußeren Druck abhängig. Bei steigender Temperatur wird die Bewegungsenergie der Moleküle groß gegenüber den intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch die Oberflächenspannung sinkt. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom inneren Druck eines kugelförmigen Tropfens oder einer Gasblase in einer Flüssigkeit wird durch die Young-Laplace-Gleichung (G 2.21) beschrieben.

$$\Delta p = \frac{2\sigma_o}{r} \quad (\text{G 2.21})$$

Dabei sei r der Radius des Tropfens, σ_o die Oberflächenspannung und Δp der Druckunterschied zwischen innerer und äußerer Phase. Sollte der innere Druck der Flüssigkeit größer werden als der äußere anliegende Druck zerfließt der Tropfen. Bedingt durch den, im Vorfeld erklärten, besonderen Zustand der Moleküle an der Grenzphase ist es notwendig für die Betrachtung des energetischen Zustandes der flüssigen Phase neben der Temperatur T und dem Druck p auch die Kontaktfläche A zu berücksichtigen ^[20]. Für die freie Enthalpie G_E des Systems gilt somit:

$$G_E = f(T, p, A) \quad (\text{G 2.22})$$

Die differentielle Form der Gleichung zeigt die Änderung der Enthalpie dG_E in Abhängigkeit von der Änderung der Temperatur dT , der Änderung des Drucks dp und der Änderung der Grenzfläche dA .

$$dG_E = \left(\frac{\partial G_E}{\partial T}\right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G_E}{\partial p}\right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G_E}{\partial A}\right)_{T,p} dA \quad (\text{G 2.23})$$

Wird das vollständige Differential der Funktion bei isobaren und isothermen Bedingungen betrachtet ($T, p = \text{konst.}$), so gilt für die Änderung der freien Enthalpie dG_E :

$$dG_E = \left(\frac{\partial G_E}{\partial A}\right)_{p,T} dA \quad (\text{G 2.24})$$

Diese Änderung der freien Enthalpie durch Änderung der Oberfläche bei konstantem Druck und Temperatur entspricht der Oberflächenspannung und hat die Dimension Arbeit pro Fläche.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_E}{\partial A}\right)_{p,T} \quad (\text{G 2.25})$$

Die Oberflächenspannung ist also die Arbeit, die geleistet werden muss, um die Oberfläche um einen bestimmten Wert zu vergrößern, also Moleküle aus der inneren Volumenphase an die äußere Grenzphase zu bringen. Die Temperatur und Druckabhängigkeit der Oberfläche sind wichtig, um spätere Eigenschaften der ultradünnen Filme und der erzeugten Mikrobällons in Abhängigkeit zu den Eigenschaften der Grenzphase erklären zu können.

2. Theoretischer Hintergrund

Ziel dieser Arbeit ist es durch Gasphasenadsorption einen ultradünnen Film an einer solchen Flüssig/Gas-Grenzfläche, genauer einer Wasser-/Argon-Grenzfläche, zu erzeugen. Beide Phasenräume stehen dabei in beständiger Wechselwirkung miteinander, wobei sich mit der Zeit ein thermodynamisches Gleichgewicht ausgebildet. Die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen ist wichtig für den weiteren Verlauf dieser Arbeit und soll in diesem Abschnitt kurz erläutert werden.

In Abhängigkeit vom Dampfdruck der flüssigen Phase steigen Moleküle von der Grenzfläche der Subphase in die Gasphase auf. Die Oberflächenspannung und der äußere Druck wirken dem entgegen. Bei Standardbedingungen hat Wasser, aufgrund seiner hohen intermolekularen Wechselwirkungen, einen Dampfdruck von $p = 23,39$ hPa bei einer Oberflächenspannung von $\sigma = 72,5$ mN/m ^[21]. Gleichzeitig adsorbieren und desorbieren Gasmoleküle auf der flüssigen Oberfläche. Argon reagiert als Edelgas nicht mit dem Wasser, ist bei Standardbedingungen von 20 °C und 1 bar aber mit bis zu 62 mg/L in der Wasserphase löslich ^[22]. Diese Effekte erreichen nach einiger Zeit einen Gleichgewichtszustand. Das in Wasser gelöste Argon hat keinen Einfluss auf die angestrebte Oberflächenreaktion. Bedingt durch die schwache Natur der Physisorption, aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen der polaren Wasseroberfläche und dem unpolaren, inerten Edelgas, blockieren die Argonmoleküle keine Adsorptionsplätze. Zudem nehmen weder das in der Wasserphase gelöste noch das adsorbierte Argon nennenswerten Einfluss auf die Struktur der Wasseroberfläche.

Die Struktur des auf einer Phase gebildeten Films ist nicht nur von den Eigenschaften des gewählten Monomers abhängig, sondern auch von den Eigenschaften und der Struktur der Oberfläche, in diesem Fall also von Wasser. Argon hat, wie im Vorfeld erläutert, keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion oder die Filmstruktur. Diese Erkenntnis rückt Eigenschaften und Beschaffenheit der Subphase weiter in den Vordergrund. Daher ist der nächste Abschnitt dem besseren Verständnis der Wasserphase gewidmet.

2.2.2 Wasser und grenzflächenaktive Moleküle ^[18,20,23,61,62]

Wie bereits dargestellt ist für das gesetzte Ziel, eine Methode zur Herstellung ultradünner Schichten zu entwickeln, nicht nur das Verständnis des Filmmaterials, sondern auch ein besseres Verständnis der Eigenschaften der Oberfläche erforderlich. Im Fall der vorliegenden Arbeit wurde vornehmlich reines, destilliertes Wasser als flüssige Reaktionsphase verwendet. An der Wasser-/Luft- (bzw. Argon)-Grenzfläche soll die Filmbildung stattfinden, wodurch die Oberflächeneigenschaften der Wasserphase maßgeblich sind für die spätere Oberflächenstruktur der sich bildenden Filme. Die allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasser sind zudem für einen späteren apparativen Aufbau und dessen Optimierung von Bedeutung. Aufgrund dieser zentralen Relevanz der Wasserphase sollen in diesem Abschnitt die Eigenschaften selbiger genauer erläutert werden.

Auf molekularer Ebene ist Wasser eine polare, binäre Verbindung aus Sauerstoff und Wasserstoff, die in einer gewinkelten Struktur (Bindungswinkel $109,28^\circ$) vorliegt. Aufgrund des hohen Elektronegativitätsunterschieds zwischen den Bindungspartnern ($\chi(\text{O}) = 3,5$, $\chi(\text{H}) = 2,1$) sind die bindenden Elektronen nicht gleichmäßig zwischen den Atomen verteilt, sondern befinden sich am elektronegativerem Sauerstoffatom, was Wasser zu einem Molekül mit starken polaren Eigenschaften werden lässt. Durch die bestehenden Partialladungen der einzelnen Atome besitzt Wasser ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Ein solcher elektrischer Dipol besteht aus zwei elektrischen Ladungen $+q$ und $-q$ die sich im Abstand l voneinander befinden. Er kann durch einen Vektor $\vec{\mu}$ beschrieben werden, dessen Betrag ql ist und als elektrisches Dipolmoment bezeichnet wird.

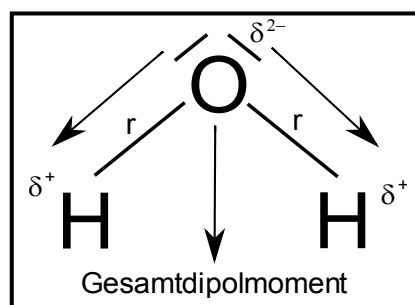


Abbildung 2.2.2: Wassermolekül mit vektorieller Darstellung des Dipolmoments, sowie der Partialladungen δ .

Durch den Betrag des Vektors wird ersichtlich, dass die Einheit des Dipolmoments in Coulomb Meter angegeben wird. Zu Ehren von Peter Debye wird jedoch eher die Einheit Debye (D) mit $1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ verwendet, dessen Maßsystem in einem Bereich von 1 bis 10 liegt. Die Dipolmomente kleiner Moleküle liegen typischerweise in der Größenordnung von 1 D. Bei Standardbedingungen besitzt Wasser ein für kleine Moleküle erhöhtes Dipolmoment von $1,85 \text{ D}$ ^[26].

2. Theoretischer Hintergrund

Dies hat zur Folge, dass sich nebeneinander befindliche Moleküle, aufgrund der Elektrostatik, zueinander orientieren (Abbildung 2.2.3). Aus den partiell ausgebildeten Ladungen erfolgt so die Wasserstoffbrückenbindung des Wassers.

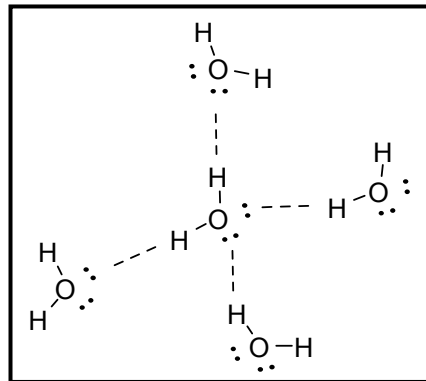


Abbildung 2.2.3: Tetraedrische Wasserstruktur mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindung.

Wie in Abbildung 2.2.3 gezeigt, orientieren sich die Wasserstoffatome zu den mit freien Elektronen besetzten Orbitalen der Sauerstoffatome, wobei sich je ein Wasserstoffatom zu je einem freien Elektronenpaar eines anderen Wassermoleküls ausrichtet. Unter idealen Bedingungen ergibt sich für ein einzelnes Wassermolekül eine Koordinationszahl von 4, wodurch Wassermoleküle untereinander tetraederartige Strukturen ausbilden. Das übergeordnete Strukturmodell des Wassers, nach M. F. Chaplin, wird als fluktuierendes Molekülnetzwerk aus Clustern, bestehenden aus je 280 miteinander verbundenen Wassermolekülen beschrieben, die in lokaler Ikosaedersymmetrie vorliegen. Die typische Länge dieser Wasserstoffbrückenbindungen beträgt 0,18 nm, ihre Stärke liegt bei 23 kJ/mol. Auch unpolare Moleküle ziehen sich, aufgrund momentaner kurzlebiger Dipolmomente, an. Diese Wechselwirkungen sind jedoch viel schwächer ausgebildet als bei Wasser. So besitzt Wasser eine, für die eigentlich kleine Molekülgröße, hohe Standardverdampfungsenthalpie von +40,7 kJ/mol, also die Wärmemenge die nötig ist, um eine bestimmte Menge Wasser vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand zu bringen. Die Standardverdampfungsenthalpie von unpolaren Stoffe wie bspw. Methan (CH₄) liegt mit 8,18 kJ/mol weit unter dem Wert von Wasser, was in diesem Fall dafür sorgt, dass Wasser bei Raumtemperatur flüssig ist und Methan gasförmig. Wasser besitzt also zusätzlich zu den normalen van-der-Waals Wechselwirkungen weitere starke Wechselwirkungen, die auf das permanente Dipolmoment und die Orientierung der Wassermoleküle zurück zu führen sind. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Wasserphase und können somit im weiteren Verlauf dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Erklärung auftretender Phänomene liefern. Neben der aus den Brückenbindungen entstehenden Kohäsion und dem flüssigen Zustand bei Normalbedingungen weist Wasser zudem eine sehr spezifische Dichteanomalie auf, die für aquatische Organismen von größter Wichtigkeit ist.

2. Theoretischer Hintergrund

Die Ordnung der dreidimensionalen Struktur von Wasser ist eine Funktion der Temperatur und bestimmt somit die Dichte in Abhängigkeit selbiger. Abbildung 2.2.4 zeigt den Dichteverlauf der Wasserphase.

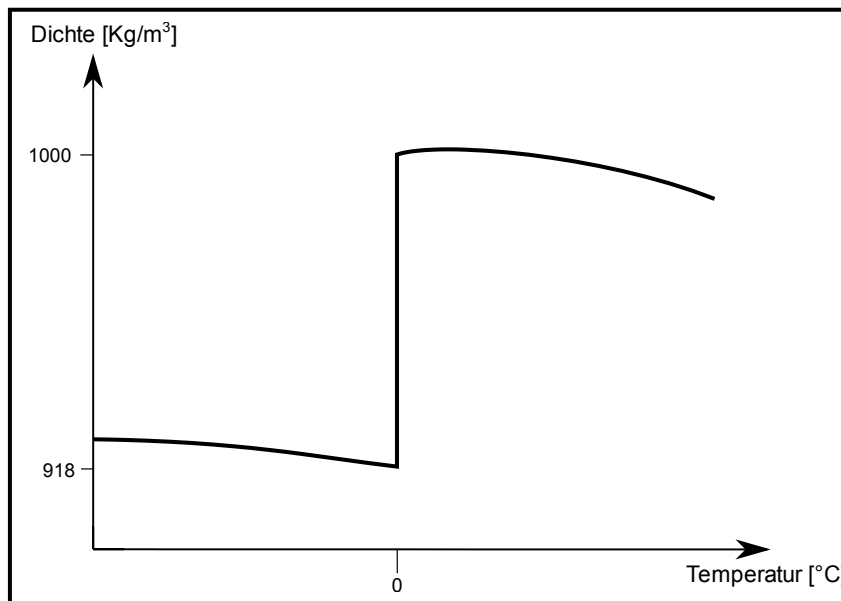


Abbildung 2.2.4: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Dichtediagramm zeigt, dass das Volumen der Wasserphase beim Schmelzen abnimmt. Die höchste Dichte besitzt Wasser bei $3,98^{\circ}\text{C}$. Anschaulich bedeutet dies, dass die bereits erwähnten Wassercluster bei etwa $3,98^{\circ}\text{C}$ ihren kleinsten Volumenbedarf aufweisen und die Dichte von Wasser ansteigt. Die in Eis ausgebildeten Kristallstrukturen besitzen einen höheren Platzbedarf als die Wassercluster im flüssigen Zustand. Daher nimmt die Dichte am Schmelzpunkt sprunghaft zu.

Neben den direkten Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Wassers hat der Elektronegativitätsunterschied zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zudem zur Folge, dass durch Ladungsstabilisierung die positiv polarisierten Wasserstoffatome leichter abgespalten werden können, wodurch Hydroxid-Anionen gebildet werden. Dies ist zum einen elementar für die Säure-Base-Reaktionen des Wassers, zum Anderen ermöglicht es die Reaktion mit den später aufgeführten Silanen, aus denen die ultradünnen Filme mithilfe eines dichten Polymernetzwerks aufgebaut werden sollen.

Die starke Polarität der Wassermoleküle und die damit verbundene Orientierung im Raum beeinflusst auch die Lösungsmiteigenschaften des Wassers. Die polaren Wechselwirkungen machen es zu einem attraktiven Lösungsmittel für andere polare Verbindungen. Gleichzeitig sind unpolare Verbindungen, wie lange organische Ketten, nicht in Wasser löslich und es kommt zur Phasentrennung.

2. Theoretischer Hintergrund

2.2.3 Grenzflächenaktive Moleküle [18,27,60,61,62]

Wie im vorhergegangenen Abschnitt erläutert, ist Wasser aufgrund seines permanenten Dipolmoments ein polares Lösungsmittel. Durch die Orientierung und Polarität der Wassermoleküle kann Wasser gut andere polare Stoffe in sich lösen, während hydrophobe, unpolare Stoffe gar nicht oder nur schlecht in Wasser gelöst werden können. Einige Moleküle besitzen sowohl polare (hydrophile), als auch unpolare (hydrophobe) Eigenschaften gleichzeitig. Werden diese sogenannten Amphiphile mit einer Wasseroberfläche in Berührung gebracht, so ordnen sie sich zunächst so auf der Oberfläche an, dass der hydrophile Teil in die Wasserphase hineinreicht und der hydrophobe Teil über der Wasseroberfläche hinausragt. Abbildung 2.3.5 zeigt ein Beispieltensid mit einer hydrophilen anionischen Kopfgruppe und einer hydrophoben Schwanzgruppe, die aus einem langkettigen, unpolaren, organischen Resten aufgebaut ist.

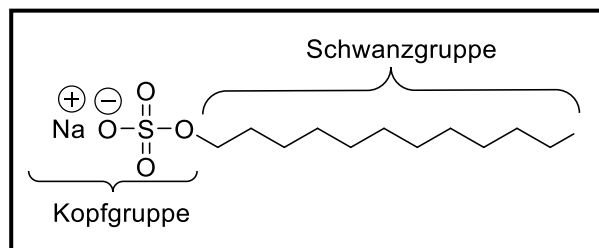


Abbildung 2.2.5: Tensid Natriumlaurylsulfat (C₁₂H₂₅NaO₄S) mit anionischer Kopf- und unpolarer Schwanzgruppe.

Der polare Teil des Moleküls kann entweder anionisch (Beispiel: Sulfatgruppe), kationisch (Beispiel: quartäre Ammoniumgruppe), zwitterionisch (beide Gruppen hintereinander) oder nichtionisch (Beispiel: Alkoholgruppe) aufgebaut sein. Bei Besetzung der Wasseroberfläche mit amphiphilen Stoffen wird der Zusammenhalt der Wassermoleküle gestört und die Oberflächenspannung des Wassers fällt bei zunehmender Besetzung ab. Ist die maximale Besetzung der Oberfläche erreicht werden überzählige Amphiphile in die Subphase verdrängt, wo sie sich ab einer kritischen Konzentration (cmc) zu Mizellen zusammenschließen.

Solange ausreichend Platz vorhanden ist, reichern sich die amphiphilen Moleküle an der Oberfläche an. Durch diesen Effekt können durch Bottom-Up-Verfahren, ultradünne Schichten durch Adsorption grenzflächenaktiver Moleküle aus der Gasphase hergestellt werden. Bei passender Amphiphilwahl kann der entstehende Film anschließend zu einem zweidimensionalen monomolekularen Polymernetzwerk polymerisiert werden. Die genaueren Eigenschaften und die Art der verwendeten Amphiphile werden in den folgenden Abschnitten genauer erläutert.

2.2.4 Silizium als Grundlage ^[4,28,29,30,31]

Zunächst soll die molekulare Grundlage für das Filmmodell vorgestellt werden. Der Film soll sowohl funktionale Eigenschaften besitzen, als auch ein bereits gut untersuchtes System darstellen, was das eigentliche Ziel, die Entwicklung einer neuartigen Methodik, erleichtert, da auf Forschungsdaten zurückgegriffen werden kann. Das System soll zudem anwendungsbezogen aufgebaut werden. Daher wird bei der Entwicklung Wert auf die Grundsätze der Grünen Chemie gelegt. Aus diesen Gründen wurde die bereits in der Halbleitertechnik verwendete Stoffklasse der Silane gewählt.

In der Erdhülle ist Silizium nach Sauerstoff das zweithäufigst vorkommende Element. Als Element der vierten Hauptgruppe und dritten Periode ist es ein klassisches Halbmetall mit Halbleitereigenschaften. Durch thermische Anregung können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband verschoben werden, wodurch eine elektrische Leitung durch das Silizium möglich ist. Dies ist der Grund aus dem Silizium gerade für die Solarzellentechnik und Mikroelektronik von besonderem Interesse ist. Häufig werden dabei Siliziumverbindungen wie Silane zur Weiterentwicklung der Mikroelektronik hin zur Molekularelektronik verwendet. Die Sauerstoffverbindungen des Siliziums werden als Kieselsäuren bezeichnet. Die einfachste, in der Natur vorkommende, ist die Orthokieselsäure ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Sie ist eine schwache Säure, die zur Kondensation neigt. Diese Eigenschaft zur Kondensation ermöglicht es der Orthokieselsäure bei basischen oder sauren Bedingungen unter Wasserabspaltung durch Polymerisation Silizium/Sauerstoffnetzwerke zu erzeugen. Durch einfachen Ligandenaustausch an der Kieselsäure kann die Polymerisation des Netzwerks zudem räumlich begrenzt werden. Entsprechend modifizierte Kieselsäuren sind Silanole (R_3SiOH), Silandiole ($\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$) und Silantriole ($\text{RSi}(\text{OH})_3$). Diese Verbindungen bilden in Abhängigkeit von ihrem Polymerisationsgrad dünnflüssige bis harzige, feste Substanzen. Abbildung 2.2.6 zeigt eine mögliche Polymerisation mit räumlicher Begrenzung, zwischen einem Silanol (links), Silantriol (mittig) und einem Silandiol (rechts).

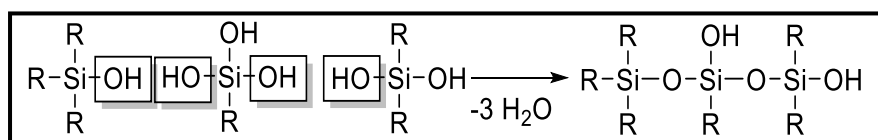


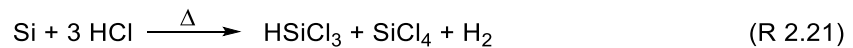
Abbildung 2.2.6: Polymerisation von Silantriol, Silandiol und Silanol ^[28].

Die Siliziumatome der Polymerform in einem reinen Si-O-Netzwerk, sind sp^3 -hybridisiert und liegen mit den angrenzenden Sauerstoffatomen in tetraedrischer Form vor. Durch mesomere Wechselwirkungen ist Sauerstoff in der Lage freie p-Elektronen zu den leeren Orbitalen des Siliziums zu verschieben. Diese zusätzlichen (p-p) oder (p-d) Bindungsanteile sorgen für eine außergewöhnlich hohe Bindungsenergie des Si-O-Netzwerks.

2. Theoretischer Hintergrund

Ein solches Si-O-Polymernetzwerk ist ungiftig, vielseitig modifizierbar, kann zur Verbesserung von Transistoren in der Halbleitertechnik verwendet werden und ist somit ein guter Kandidat einen anwendungsbezogenen ultradünnen Film zu erzeugen.

Wahl des Silans, Konzentration und Verfahren dürfen keine Mizellbildung zulassen und sollen, wie bereits beschrieben, eine unlösliche Monoschicht ausbilden können. Kieselsäure ist jedoch wasserlöslich. Dies würde dazu führen, dass Monomere in die Subphase diffundieren können, was eine dreidimensionale Polymerisation ermöglichen würde. Um die Diffusion zu unterbinden wird auf das bereits vorgestellte amphiphile System zurückgegriffen und eine der Hydroxidgruppen am Silizium durch einen langen organischen Rest ersetzt. So wird die Orthokieselsäure zu einem, für diese Arbeit nutzbarem, Tensid umfunktioniert. Organosiliziumverbindungen werden oft aus der Hydrosilylierung an Olefinen gewonnen. Die dazu verwendeten chlorierten Silane werden aus reinem Silizium erzeugt ^[32].



Die Chemie von Organosiliziumverbindungen ist ähnlich zu der von analogen Kohlenstoffverbindungen, wobei das Siliziumatom polarisierter vorliegt, als das Kohlenstoffatom, was nucleophile Substitutionen erleichtert ^[14]. In Kontakt mit Wasser hydrolysieren diese Organosilane schnell und unter der Abspaltung von Salzsäure zu dem bereits vorgestellten Silantriol ^[6].



Die so erzeugten Trihydroxyorganosilane bilden anschließend auf der Wasseroberfläche das erwünschte Polymernetzwerk. Abbildung 2.2.7 zeigt den Reaktionsverlauf unter sauren Bedingungen.

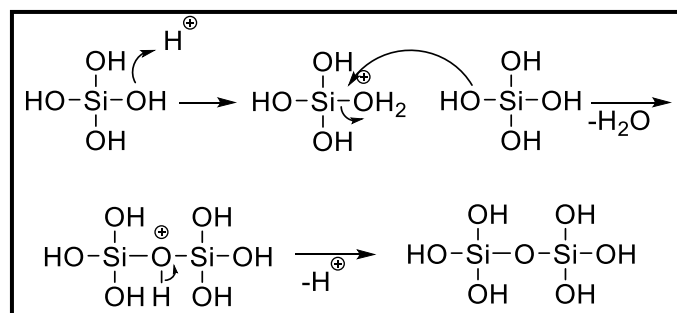


Abbildung 2.2.7: Polymerisation des Si-O-Netzwerks unter sauren Startbedingungen.

Chlorierte Silane sind ausgehend vom unsubstituierten Tetrachlorsilan (SiCl₄), hin zu langkettigen Organosilanen erhältlich.

2. Theoretischer Hintergrund

Da für diese Arbeit ein bereits gut untersuchtes System verwendet werden soll, wurde Octadecyltrichlorsilan ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) für die Erarbeitung und Optimierung des Grundsystems verwendet.

2.2.5 Octadecyltrichlorsilan

Abbildung 2.2.8 zeigt das als Grundmonomer dieser Doktorarbeit verwendete Octadecyltrichlorsilan (OTS).

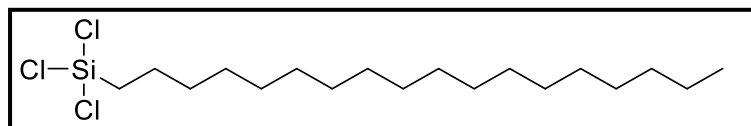


Abbildung 2.2.8: Octadecyltrichlorsilan ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$).

Octadecyltrichlorsilan ist bei Raumtemperatur eine durchsichtige Flüssigkeit und wird bereits in der Halbleiterindustrie dazu benutzt selbst organisierende ultradünne Filme an mit Siliziumdioxid besetzten Flächen zu erschaffen. Im Gegensatz zum abreagierten Polymer ist das Monomer aufgrund seiner Fähigkeit schnell, unter Abspaltung von Salzsäure, zu hydrolysieren, ätzend. OTS ist das zumeist genutzte oberflächenaktive Reagenz um selbstorganisierende Filme auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Oberflächen herzustellen und steht daher schon länger im Fokus der Forschung ^[33]. Zu den Anwendungsgebieten zählen unter anderem die Herstellung wasserabweisender Schichten oder chemischer Biosensoren ^[34,35,36]. OTS ist somit eine gute Referenz, um eine neuartige Methodik zur Erschaffung ultradünner Schichten zu entwickeln.

OTS besitzt eine polare Si-Cl, bzw. nichtionische Si-OH Kopfgruppe und einen unpolaren, aliphatischen Rest. Es hat typisch amphiphile Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser und erlaubt keinen Austausch mit der Subphase. In Kontakt mit einer Wasseroberfläche bildet OTS einen dichten Polymerfilm von guter mechanischer Stabilität aus. Dabei verbinden sich je drei Si-O-Einheiten zu einem hexagonalen Cluster. Zudem ist OTS in der Lage, bei Anwesenheit von Wasser auf einer Siliziumdioxidoberfläche eine stabile Si-O-Si-Verbindung mit den äußeren Silanol-Gruppen auszubilden ^[37]. Der typische Platzbedarf pro OTS-Monomer auf einer Wasseroberfläche liegt zwischen $0,24 \text{ nm}^2$ und $0,42 \text{ nm}^2$ ^[38,71]. Wird der Platzbedarf über- bzw. unterschritten kommt es zum Filmkollaps. Die organischen Ketten ragen in einem Bindungswinkel von $8\text{-}10^\circ$, mit einer Länge von $2,2 \text{ nm}$ bis $2,5 \text{ nm}$ auf ^[39]. Da die Polymerisation der Monomere nach der Anordnung die Kontaktwinkel verändert ist es schwer für OTS Netzwerke stetig reproduzierbare Werte zu erhalten. Zudem soll OTS aus der Gasphase an eine Wasseroberfläche gebracht und anschließend polymerisiert werden.

2. Theoretischer Hintergrund

Dabei wird Argon als Trägergas verwendet, in welchem die Monomere als Aerosol vorliegen. Der Kontaktwinkel und Molekülabstand nach der Anlagerung der OTS-Aerosole aus der Gasphase sind bislang noch völlig unbekannt. Abbildung 2.2.9 zeigt die Struktur eines gebildeten OTS-Netzwerks, in der hexagonalen Struktur, mit aufgerichteten organischen Ketten.

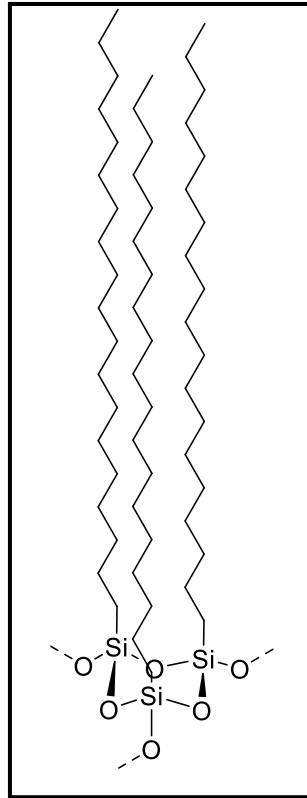


Abbildung 2.2.9: Hexagonale Struktur der Silancluster nach erfolgter Polymerisation ^[40].

Da der Kontaktwinkel von OTS nach erfolgter Adsorption und Polymerisation, wie bereits dargelegt, noch unbekannt ist, macht dies ein gutes Verständnis des allgemeinen Adsorptionsvorganges, als Teil der Methode und als auswertbaren Indikator bei der Optimierung, unumgänglich. Im folgenden Kapitel soll daher näher auf die Adsorption im Allgemeinen und auf den Spezialfall der Gasphasenadsorption eingegangen werden.

2.3 Adsorption von Silanmonomeren an flüssigen Oberflächen

2.3.1 Adsorptionsisothermen ^[19,20]

Die Art und Weise wie ein Stoff aus der Gasphase an eine Oberfläche adsorbieren kann sind vielfältig, aber elementar für die hier vorliegende Arbeit. Je nach vorherrschender Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat an der Phasengrenze wird zwischen zwei verschiedenen Arten der Adsorption unterschieden. Liegen lediglich Van-der-Waals-Kräfte vor, beruht die Adsorption vornehmlich auf physikalischen Wechselwirkungen. Diese Art der Adsorption wird kurz als Physisorption bezeichnet. Gleicht die Bindung hingegen mehr den Kräften nach einer chemischen Reaktion, so spricht man von Chemisorption. Ausmaß und Art der Adsorption hängen dabei von mehreren Faktoren ab. So kann das Adsorptiv nur dann aufgenommen werden, wenn die chemische Natur der Adsorptionspartner dies überhaupt zulässt. Der anzulagernde Stoff muss sich also im Spektrum der möglichen selektiven Adsorption des Adsorbats befinden. Ebenso sind die chemische Natur der Oberfläche, die Oberflächenentwicklung des Adsorbens und die Struktur der Oberfläche entscheidend sowie der Druck des Adsorptivs in der Gasphase und die Temperatur beider Phasen. Zudem können andere Adsorptionspartner die erwünschte Adsorption stören und verhindern. Durch Bestimmung der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen N in Bezug auf den vorherrschenden Druck der Teilchen in der Gasphase p können Adsorptionsisothermen erstellt werden, die den vorliegenden Adsorptionsvorgang beschreiben. Einige wichtige Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 2.3.1 aufgeführt und sollen nun, für einen besseren Überblick, kurz vorgestellt werden.

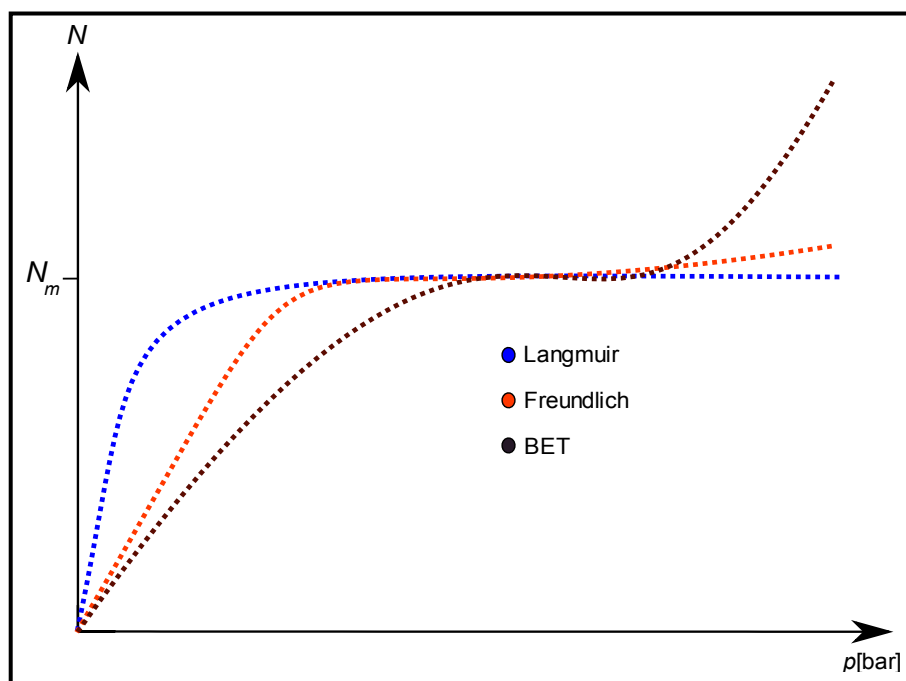


Abbildung 2.3.1: Verlauf der Adsorption mit zunehmender Zeit einer Langmuir- (blau), einer Freundlich- (orange) und einer BET- Isotherme (braun).

2. Theoretischer Hintergrund

Der Druck p (x-Achse) ist ein Maß für die Konzentration des für die Adsorption zur Verfügung stehenden Adsorptivs. N (y-Achse) ist die Zahl der bereits adsorbierten Moleküle an der gewählten Oberfläche. N_m beschreibt den Punkt, an dem sich exakt ein Molekül pro freiem Platz auf der Oberfläche befindet. Dieser Fall einer einatomigen Bedeckung wird als monomolekulare Schicht bezeichnet. Sie ist das spätere Versuchsziel dieser Arbeit.

Beschränkt sich die Adsorption auf die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht und ist weiterhin die Adsorptionsisotherme unabhängig von der Belegung, dann gilt die Langmuirsche Adsorptionsisotherme (blau). Die Adsorption bei kleiner Belegung θ ist dabei proportional zum Druck p des zu adsorbierenden Stoffes. Diese stark vereinfachten linearen Isothermen können gut im Bereich niedriger Konzentration verwendet werden. Bei steigender Belegung, nahe der Einzelbesetzung, nähert sich die Kurve der monomolekularen Schicht asymptotisch an. Der Verlauf einer solchen Isotherme kann, mit dem Verhältnis der unabhängigen Geschwindigkeiten für Adsorption a , Desorption a' und $b = \frac{a'}{a}$, mit der allgemeinen Gleichung 2.31 beschrieben werden.

$$N = \frac{N_m p}{b + p} \quad (\text{G 2.31})$$

Bei der Isotherme nach Langmuir werden alle Bindungsstellen als gleichwertig und einheitlich angesehen. Die Adsorption und Desorption an Adsorptionsplätzen ist unabhängig von der Belegung der umliegenden Plätze. Es findet keine Wechselwirkung zwischen sorbierten Teilchen statt.

Erfolgt die Adsorption über die monomolekulare Besetzung eines Systems hinaus, wird ein Mehrschichtsystem erhalten. Zusätzliche Moleküle lagern sich, aufgrund chemischer oder physikalischer Wechselwirkungen, an die erste Schicht an und bewirken ein zusätzliches Ansteigen der Isotherme. Ist die Adsorption dabei logarithmisch abhängig von der Belegung der Oberfläche, so wird eine Adsorptionsisotherme mit zwei systemspezifischen Konstanten α und m erhalten, wobei m gegen 1 konvergiert. Eine solche Isotherme wird als Freundlich-Isotherme (orange) bezeichnet und kann über die allgemeine Gleichung 2.32 beschrieben werden.

$$N = \alpha p^{\frac{1}{m}} \quad (\text{G 2.32})$$

In diesem Fall erfolgt die Adsorption zwar über den monomolekularen Fall hinaus, die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt aber mit steigender Beladung ab, da davon ausgegangen wird, dass die Adsorptionsenergie mit steigendem Bedeckungsgrad exponentiell abfällt. Die Beschreibung für ein mehrschichtiges System, dessen Beladung bis in das Unendliche ansteigen kann, entwickelten Brauner, Emmett und Teller 1938 ^[41].

2. Theoretischer Hintergrund

Diese, nach ihren Erfindern benannte, BET-Isotherme dient der Beschreibung von Polyadsorption und ermöglicht bspw. die Beschreibung der Gasadsorption an Festkörpern wie grobkörnigen Katalysatoren. Hier wird davon ausgegangen, dass jede neue vollständige Adsorptionsschicht sich wie eine neue Grenzfläche mit unabhängigen Adsorptionsplätzen verhält. BET-Isothermen können mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{p}{n(p^*-p)} = \frac{1}{n_m b'} + \frac{b'-1}{n_m b'} \frac{p}{p^*} \quad (2.33)$$

Wobei:

$$b' = e^{-(\Delta_{ad}H + \Delta_v H)/RT} \quad (2.34)$$

und p^* dem Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei einer Temperatur T entspricht. $\Delta_{ad}H$ steht für Adsorptionsenthalpie, $\Delta_v H$ für die Verdampfungsenthalpie.

Die gezeigten Adsorptionsisothermen sind alle sowohl von der Temperatur, als auch von dem vorherrschenden Partialdruck des Adsorbens abhängig. Generell verläuft die Adsorption bei hoher Temperatur langsamer, da die einzelnen Moleküle aufgrund ihrer erhöhten Energie leichter wieder desorbieren können. Dabei stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen ein. Ein erhöhter Partialdruck sorgt für eine Verschiebung des Gleichgewichts und somit für eine schnellere Adsorption. Über die Betrachtung und Auswertung von Adsorptionsisothermen können somit Rückschlüsse auf die Art eines Systems und verschiedene Adsorptionsmechanismen, wie dem Sättigungswert oder der ungefähren Lage der Monoschicht erfolgen. Wichtig für diese Arbeit ist vor allem die Adsorption von Silanaerosolen aus der Gasphase. Diese soll im folgenden Abschnitt genauer vorgestellt werden.

2.3.2 Adsorptionsvorgang von Silanen aus der Gasphase ^[20]

Wird ein Gas an einer Oberfläche adsorbiert, so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Adsorption der Gasmoleküle und ihrer Desorption aus. Da es sich bei den verwendeten Silanen um Flüssigkeiten handelt, die als Aerosol vorliegen, in Kontakt mit Wasser wieder auskondensieren und anschließend einen Feststofffilm bilden, ist die Adsorption nicht mehr abhängig von einer eventuellen Gleichgewichtseinstellung. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird dann ein rein statistischer Effekt der bei ausreichend vorhandenen Molekülen nur noch abhängig von der Zeit t ist. Je nachdem wie attraktiv die Wechselwirkungen der verfügbaren Adsorptionsplätze sind, wird in starke oder schwache Adsorption unterschieden. Hier dargestellt anhand der Langmuir-Isothermen zweier Systeme bei gleichem Dampfdruck des Silans in der Gasphase.

2. Theoretischer Hintergrund

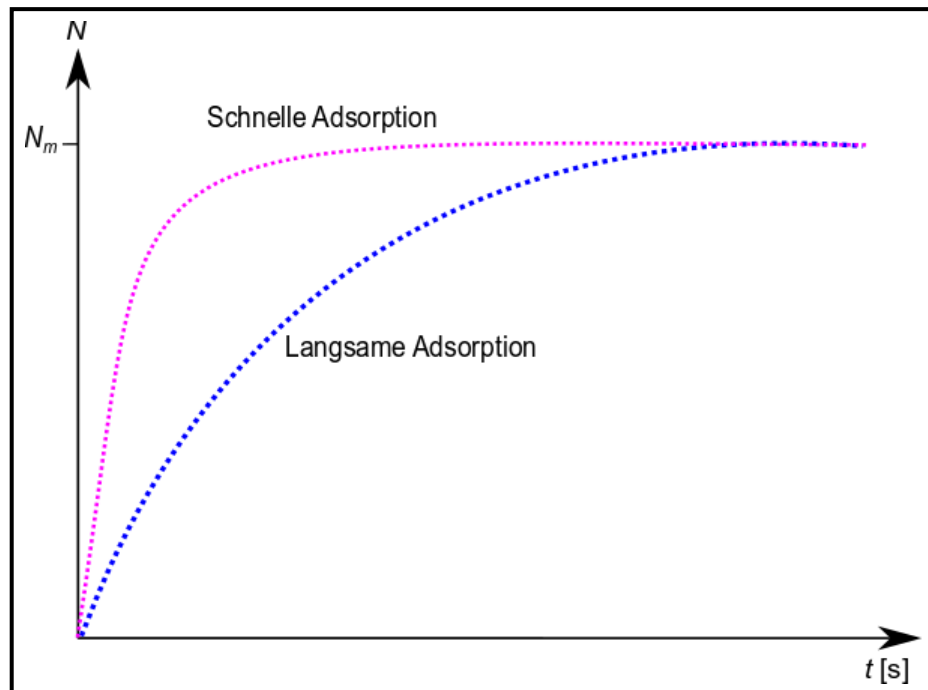


Abbildung 2.3.2: Verlauf zweier Langmuir-Isothermen bei starken Wechselwirkungen (lila) und schwachen Wechselwirkungen (blau), zwischen Adsorbens und Adsorptiv, bei gleichem Dampfdruck des Silans in der Gasphase.

Die Adsorptionsplätze sind auch bei steigender Belegung immer noch gleichwertig. Die Geschwindigkeit der Adsorption nimmt in der Nähe der Monoschicht aufgrund der sinkenden Wahrscheinlichkeit ab, mit der noch nicht adsorbierte Moleküle einen freien Adsorptionsplatz finden. Der Druck des Adsorptivs in der Gasphase bestimmt dabei die benötigte Zeit. Bei ausreichend großer Zeit t wird die gesamte Fläche besetzt.

Es wird erwartet, dass die erste Schicht OTS alle Adsorptionsplätze gleichmäßig belegt und alle übrigen Monomere aufgrund mangelnder verfügbarer Plätze oder attraktiver Wechselwirkungen mit den aufstehenden organischen Resten nicht über die erste Schicht hinaus absorbieren.

$$\lim_{\alpha' \rightarrow 0} \left(\frac{N_m p}{\alpha' + p} \right) \quad (\text{G 2.35})$$

Aufgrund der hohen Attraktivität der Wechselwirkung mit der Wasserphase und der beliebig einstellbaren Gasphasenkonzentration des Silans wird also eine schnelle Adsorption in Form einer Langmuir-Isotherme erwartet. Der Dampfdruck des Silans p , bei verschiedenen Temperaturen T kann, bei bekannter Verdampfungsenthalpie, über die Gleichung 2.36 nach Clausius-Clapeyron berechnet werden.

$$p_2 = p_1 \cdot e^{\Delta H_v \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (\text{G 2.36})$$

2. Theoretischer Hintergrund

Aus dem so erhaltenen Dampfdruck lässt sich anschließend über die Gleichung 2.37 die Anzahl der Silanmoleküle J berechnen, welche pro Zeiteinheit, von einer Flüssigkeitsoberfläche, in die Gasphase übergehen.

$$J = \alpha \frac{p_0(T)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{G 2.37})$$

Dabei ist M die molare Masse des Silans, R die ideale Gaskonstante, α der Vorfaktor und p_0 der Dampfdruck des Silans bei einer Temperatur T . Aus der Differenz zwischen der erhaltenen und der theoretisch möglichen Beladung kann anschließend der Verlustfaktor der Methode bestimmt werden. Die Statistik hinter der Gasphasenadsorption kann mit der Perkolationstheorie beschrieben und ausgewertet werden.

2.3.3 Perkolationstheorie ^[40,42]

Die Perkolationstheorie ist ein mathematisches Werkzeug zur statistischen Betrachtung der Ausbildung sogenannter Cluster bei zufälliger Besetzung einer Gitterstruktur. Sie wurde speziell entwickelt, um Polymerisationsprozesse zu beschreiben, kann aber auch als Werkzeug verwendet werden, um bspw. den Verlauf von Waldbränden zu beschreiben oder die Adsorption eines Aerosols an eine Wasseroberfläche. Da die Ausdehnung des Filmnetzwerks über den zweidimensionalen Fall hinaus nicht stattfinden soll, ist die zweidimensionale, vergleichsweise unkompliziertere Perkolationstheorie ausreichend für die statistische Beschreibung von Monomeradsorption und Filmbildung. Allgemein wird zwischen der Punkt- (oder Knoten-) und der Kantenperkolation unterschieden. Bei der Punktperkolation liegen die einzelnen Plätze des Gitters zunächst unbesetzt vor, wobei jeder Platz gleichwertig und unabhängig von der bisherigen Besetzung ist. Zudem sei das Gitter beliebig groß gewählt, um Randeffekte zu vermeiden. Die Felder des zweidimensionalen Gitters werden nach und nach mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p besetzt. Mit dem Fall der Punktperkolation kann der Adsorptionsprozess von OTS an eine Wasseroberfläche beschrieben werden. Hier sei die Wasseroberfläche die Gitterstruktur und jede Masche des Gitters ein für Gasmoleküle besetzbarer Platz. Die Maschengröße entspricht dabei dem Platzbedarf eines Silanmonomers (0,24 – 0,42 nm²). Für die statistische Betrachtung verhält sich die Gasphasenadsorption von OTS an eine Wasseroberfläche wie eine Langmuir-Isotherme. Da alle Plätze nur einmal besetzt werden können, wird maximal eine monomolekulare Schicht ausgebildet. OTS adsorbiert mit der Wahrscheinlichkeit p_w an einem freien Gitterplatz, wobei p_w in diesem Fall abhängig ist von der Octadecyltrichlorsilankonzentration in der Gasphase. Über eine unendliche Zeit würden so alle verfügbaren Plätze besetzt werden. Bei der Kantenperkolation liegen die Gitterplätze bereits belegt vor.

2. Theoretischer Hintergrund

Die besetzten Plätze können sich, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p , zueinander öffnen. Mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-p_w$ wird eine geöffnete Verbindung zwischen besetzten Flächen, wieder geschlossen. Anschaulich kann dies als Fall einer komplett mit OTS besetzten Wasseroberfläche angesehen werden. Die hydrolysierten OTS-Monomere beginnen dann mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit durch chemische Reaktion, Verbindungen zu benachbarten Gitterplätzen aufzubauen.

Die Anhäufung der besetzten oder verbundenen benachbarten Flächen wird Cluster genannt. Beide vorgestellten Modelle verfügen über eine sogenannte Perkolationsschwelle p_c . Diese sei definiert als ein Wert von p_w bei der mindestens ein Cluster eine ausreichende Größe erreicht hat, um sich von einer Seite des Systems zu der gegenüberliegenden zu erstrecken. Abbildung 2.3.3 zeigt beispielhaft beide Modelle nebeneinander abgebildet. Die rot eingegrenzten Bereiche aus benachbarten, verbundenen oder besetzten Flächen sind Cluster. Beide abgebildeten Systeme befinden sich unter der Perkolationsschwelle.

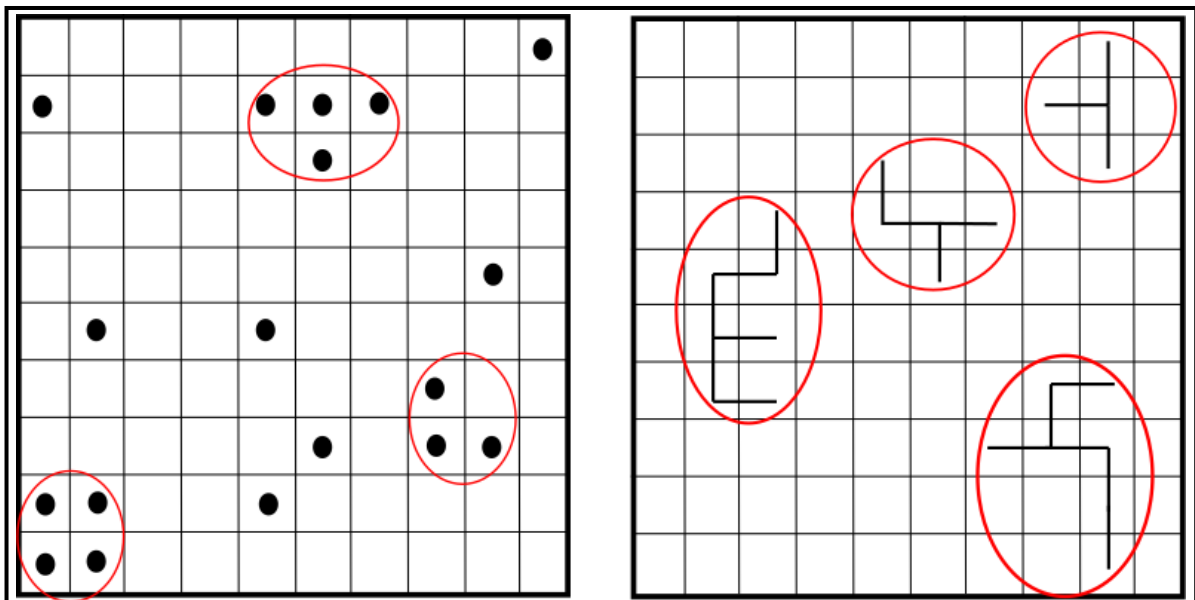


Abbildung 2.3.3: Punktperkolation (links) und Kantenperkolation (rechts) mit je entsprechend ausgebildeten Clustern (rot), vor der Perkolationsschwelle des Systems.

Wie bereits erläutert ist die Punktperkolation als die Adsorption und die Kantenperkolation als die Polymerisation der OTS-Monomere zu verstehen. In der Realität laufen die beiden Prozesse jedoch nicht nacheinander ab. Der Adsorptionsvorgang ist langsam gegenüber der Polymerisationsreaktion. Es kann davon ausgegangen werden, dass jedes gebildete OTS-Cluster sofort polymerisiert. Somit ist die Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Daher wird erwartet, dass die Filmbildung nach der Punktperkolation verläuft und die Kantenperkolation zunächst vernachlässigt werden kann.

2. Theoretischer Hintergrund

Die Besetzung der Oberfläche kann dabei durch verschiedene Indikatoren, wie die Analyse der Oberflächenspannung, Änderung des pH-Wertes in der Subphase oder Beobachtung der Oberfläche mithilfe der Mikroskopie erfolgen.

Im Falle dieser Arbeit erfolgt die direkte Beobachtung der Filmbildung mithilfe der Rheologie. Die hier vorgestellte Perkolations-theorie ist ein wichtiger Indikator für eine Abschätzung der Besetzung. So liegt am Punkt des Sol-Gel-Übergangs der betrachteten Filmbildung abhängig von der zur verwendenden Theorie ein prozentualer Besetzungswert vor. Dieser liegt für die Punktperkolation bei $p_c^{Punkt} = 69,89\%$ und für den Fall einer Kantenperkolation bei $p_c^{Kante} = 65,3\%$.

Das Messprinzip der Rheologie wird im folgenden Kapitel genauer vorgestellt und erläutert.

2.4 Verwendete Methoden zur Filmanalyse

2.4.1 Rheologie ^[19,43,44,45,64]

Bedingt durch die sich immer weiterentwickelnde chemische Industrie und die Entwicklung neuartiger Moleküle mit unbekanntem Fließeigenschaften zu Beginn des 19ten Jahrhunderts, führte Eugene Bingham den Begriff der Rheologie ein ^[43]. Der Name Rheologie ist eine Zusammensetzung der griechischen Wörter *rhein* und *logos* die sich ins Deutsche zu „Fließen“ und „Lehre“ übersetzen lassen. Sie bezeichnet also die Fließlehre, die sich mit dem Fließ- und Verformungsverhalten von Stoffen beschäftigt. Die Rheologie erfreut sich dabei großer Beliebtheit in der Materialforschung und -prüfung. Sie wird hauptsächlich in der Kunststofftechnik verwendet, findet aber auch in der Lebensmittelproduktion oder der Medizin Anschluss. Auch die rheologischen Eigenschaften von nanoskalierten Makromolekülen können durch entsprechende Experimente ermittelt und der Filmbildungsprozess direkt überwacht werden.

Dazu wird die zu untersuchende Materie einer mechanischen Kraft ausgesetzt, um über die Reaktion des Systems auf die Stoffeigenschaften schließen zu können. Die Kraft F , die dabei senkrecht auf eine Fläche A wirkt, ist definiert als die mechanische Spannung σ mit:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{G 2.41})$$

Die Richtung der Spannung ist dabei abhängig von der wirkenden Kraft und der Flächennormalen von A . Eine solche, senkrecht zur Fläche, wirkende Spannung wird als Normalspannung bezeichnet. Da die wirkende Kraft nicht immer senkrecht auf der Fläche steht, werden F und A auch als Vektoren angegeben oder σ mit Indizes versehen, die die Richtung von Kraft j und Flächennormalen i angeben.

$$\sigma_{ij} = \frac{F_j}{A} \quad (\text{G 2.42})$$

Zur mathematischen Betrachtung des Verformungszustandes des zu untersuchenden Körpers wird dieser zunächst in eine Vielzahl von dreidimensionalen kleinen Würfeln, mit sechs gleichgroßen Seiten, unterteilt. Diese sogenannten Elementarwürfel sind in Bezug auf verformende Kräfte perfekte Volumenelemente. So können an jede Würfelfläche verschiedene Kräfte angelegt und die Materie beliebig verformt werden. Die Gesamtverformung des Würfels kann durch eine Matrix angegeben werden, die alle resultierenden Spannungen enthält. Diese Matrix wird als Spannungstensor bezeichnet. Der Verformungszustand des Körpers kann, durch die Angabe der Verformungszustände aller Elementarwürfel, eindeutig festgelegt werden.

2. Theoretischer Hintergrund

Die Abbildung 2.4.1 zeigt einen solchen Elementarwürfel in einem dreidimensionalen Koordinatensystem und dem dazugehörigen Spannungstensor.

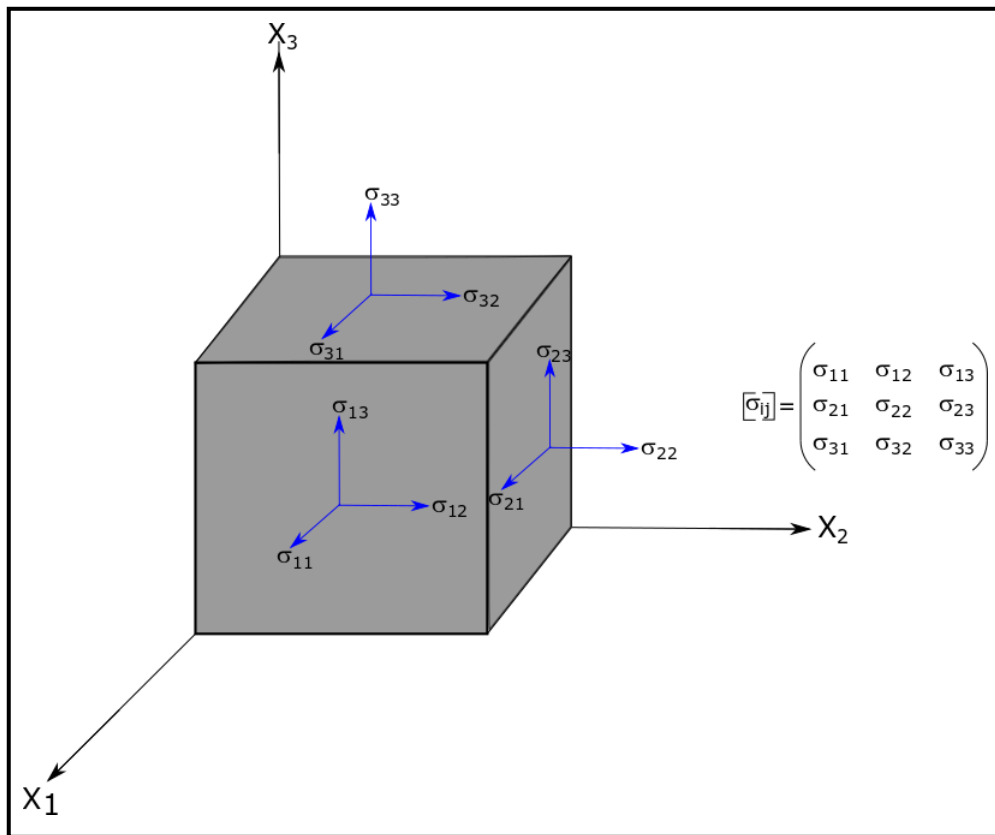


Abbildung 2.4.1: Elementarwürfel im dreidimensionalen Koordinatensystem mit zugehörigem Spannungstensor ^[44].

Auf jede Würfel­fläche i wirkt dabei eine Spannung σ in Richtung j . Ebene und Richtung werden zur Beschreibung der anliegenden Spannung als Indizes von σ verwendet. Auf einen dreidimensionalen Würfel können so eine senkrecht zur Fläche stehende Normalspannung (σ_{ij}) mit $i = j$ und mehrere Scherspannungen (σ_{ij}) wirken. Die Richtung der Scherspannungen kann zwar beliebig gewählt werden, jedoch ist es mathematisch sinnvoller, sie in zwei Komponenten parallel zu den Koordinatenachsen zu zerlegen. Um die Verteilung der aus einer wirkenden Kraft resultierenden Spannung über das gesamte System zu berechnen, wird der Spannungstensor $[\sigma_{ij}]$ verwendet.

Durch die Antwort des Systems auf die anliegende Kraft lassen sich materialspezifische, rheologische Eigenschaften berechnen. Einige dieser rheologischen Grundgrößen sollen im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

2. Theoretischer Hintergrund

2.4.1.1 Rheologische Größen ^[19,43,44,45,64]

Die grundlegenden rheologischen Größen lassen sich mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells erläutern. Abbildung 2.4.2 zeigt zwei Schichten einer Probe, die in einem Abstand h zueinander vorliegen. Die obere Platte ist einer Kraft F in Scherrichtung ausgesetzt, was eine Verschiebung der Platte um die Strecke x mit einer Geschwindigkeit v_x bewirkt.

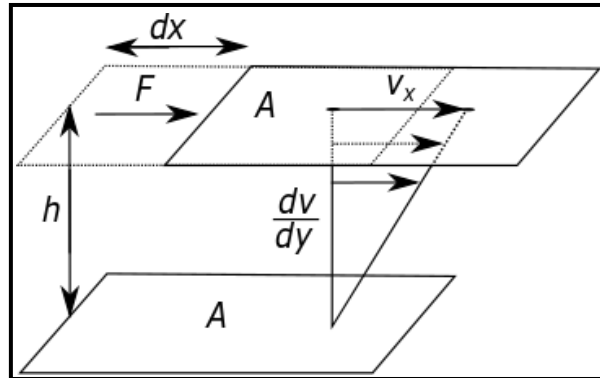


Abbildung 2.4.2: Zwei-Platten Modell.

In Abhängigkeit von den Fließeigenschaften der Probe bildet sich dabei ein Geschwindigkeitsgradient $\frac{dv}{dy}$, ausgehend von der oberen Platte nach unten hin, aus. Dieser Gradient wird als Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bezeichnet. Sie ist über den gesamten Abstand h konstant und kann mit Gleichung 2.43 beschrieben werden.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{v_x}{h} \quad (\text{G 2.43})$$

Aus dem Zusammenhang der Schergeschwindigkeit und der Scherspannung σ kann anschließend die Viskosität des Systems berechnet werden.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{G 2.44})$$

Die Viskosität gilt als Maß für die Zähflüssigkeit. Sie beschreibt, wie schnell sich Flüssigkeitsschichten innerhalb einer Probe aneinander vorbei bewegen können. Die Viskosität ist somit ein Proportionalitätsfaktor zwischen vorliegender Schubspannung und der Geschwindigkeit der Platten. Aus der eventuellen Änderung der Viskosität bei steigender Scherrate lassen sich Rückschlüsse auf die Art der vorliegenden Flüssigkeit ziehen. Abbildung 2.4.3 zeigt Beispiele für viskoses Verhalten verschiedener Fluide in Bezug auf eine ansteigende Scherrate. Bleibt die Viskosität bei steigender Scherrate konstant, so liegt ideal viskoses Verhalten vor (rote Kurve). Eine Flüssigkeit mit dieser Eigenschaft wird auch als Newton'sche Flüssigkeit bezeichnet. Eine ansteigende Scherrate hat hier keine Auswirkung auf die Wechselwirkung der Flüssigkeitsteilchen untereinander.

2. Theoretischer Hintergrund

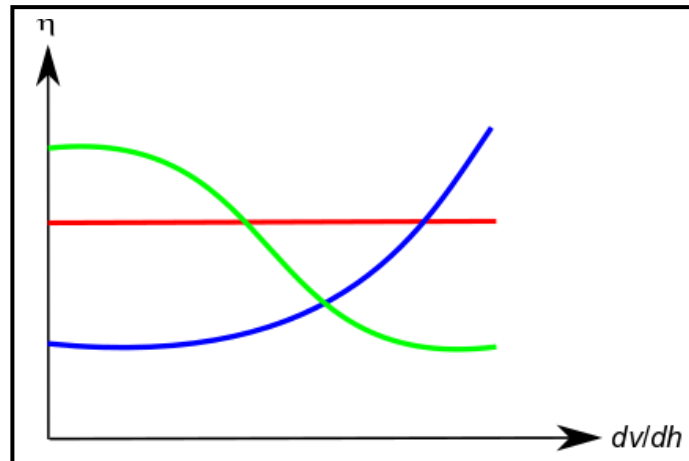


Abbildung 2.4.3: Viskoses Verhalten verschiedener Flüssigkeiten ^[44].

Die Kurven in blau und grün stellen Abweichungen vom idealen Verhalten dar. Die grüne Kurve beschreibt das Verhalten einer struktursensitiven Flüssigkeit. Die Viskosität nimmt in diesem Fall bei steigender Scherrate ab. Dies liegt an einer Neuordnung des Systems in Fließrichtung. Dabei bilden sich bei kleiner und bei hoher Scherrate zwei Plateauwerte, die sogenannten Newton'schen Plateaus, aus. Das Plateau bei kleiner Scherrate ist der ungeordnete, natürliche Zustand des Systems. Bei hohen Scherkräften entsteht am Punkt der maximalen Ausrichtung ein zweites Plateauwert. Ein gutes Beispiel für ein solches Verhalten sind langkettige Polymere in einer verdünnten Lösung, die sich bei steigender Scherrate in Flussrichtung ausrichten. Die blaue Kurve zeigt das dilatante Verhalten einer Flüssigkeit. Dilatanz ist die Eigenschaft einer Probe bei ansteigender Scherrate, durch Strukturänderung, eine höhere Viskosität auszubilden. Dies geschieht durch eine erhöhte Wechselwirkung der Teilchen untereinander, zum Beispiel durch Verhakung. Dilatantes Verhalten bildet bei steigender Scherrate kein zweites Newton'sches Plateau aus. Die Viskosität steigt beliebig an, wodurch es bei hochkonzentrierten Suspensionen auch zu einem scherinduzierten Phasenübergang kommen kann.

Während die Verschiebung von zwei Platten in einer Flüssigkeit durch den Geschwindigkeitsgradienten charakterisiert wird, lassen sich die Eigenschaften eines Festkörpers durch einen Verschiebungsgradienten beschreiben. Eine weitere wichtige rheologische Größe ist dabei die Scherdeformation γ . Sie gibt an wie stark eine Materialprobe durch die anliegende Kraft deformiert wird und kann anhand des Zwei-Platten-Modells, mit dem Verlauf der Verschiebung über den Abstand $\frac{dx}{dh}$, definiert werden. Analog zur Schergeschwindigkeit ist die Deformation also ein Verschiebungs- oder Verformungsgradient.

$$\gamma = \frac{dx}{dh} = \frac{x}{h} \quad (\text{G 2.45})$$

Aus der prozentualen Verformung lässt sich der Schubmodul G ermitteln. Dieser sei definiert als der Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Deformation.

2. Theoretischer Hintergrund

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (\text{G 2.46})$$

Der gewöhnliche Schubmodul G wird unter zeitlich konstanten, stationären Scherbedingungen ermittelt. Bei instationären Scherbedingungen wird der komplexe Schubmodul G^* verwendet. Dieser lässt sich über den Phasenverschiebungswinkel (Verlustwinkel) δ zwischen der Scherdeformation γ und der resultierenden Schubspannungsfunktion τ ermitteln. Der komplexe Schubmodul wird somit auch bei rheologischen Messungen einer Filmbildung herangezogen und steht in Zusammenhang mit dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' . Der Speichermodul G' repräsentiert die elastischen Eigenschaften eines Systems. Er steht für die Energie, die durch ein Netzwerk während eines Scherprozess aufgenommen werden kann. Die gespeicherte Energie wirkt anschließend als Triebfeder für eine vollständige oder teilweise Rückdeformation. Der Verlustmodul G'' repräsentiert die viskosen Eigenschaften eines Systems. Er steht für die Energie, die bei der Kraftübertragung an die Umgebung verloren geht oder bei der Veränderung der Materialstruktur verbraucht wird. Die Abhängigkeit zwischen komplexen Schub-, Speicher-, und Verlustmodul lässt sich mithilfe der Gleichung

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (\text{G 2.47})$$

vektoriell darstellen.

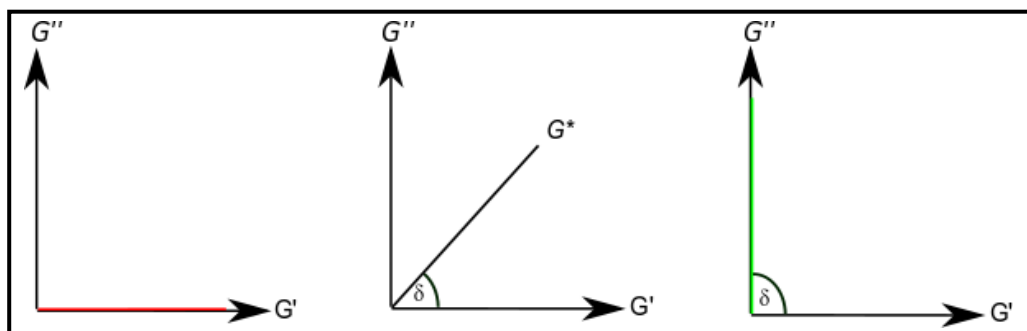


Abbildung 2.4.4: Von links nach rechts: Ideal-elastischer, viskoelastischer, ideal-viskoser Fall.

Die drei abgebildeten Beispiele stellen jeweils den vektoriellen Verlauf eines ideal-elastischen, eines viskoelastischen und den ideal-viskosen Systems dar. Der Verlauf der roten Linie (links) stellt den ideal-elastischen Fall dar. Der untersuchte Körper verfügt ausschließlich über Festkörpereigenschaften. Der Schubmodul entspricht dem Speichermodul des Systems ($G^* = G'$). Die gesamte Energie kann reversibel aufgenommen werden. Der abgebildete mittlere Fall zeigt einen viskoelastischen Zustand eines Systems. Es existieren sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften gleichzeitig. Der Zusammenhang zwischen den beiden Werten ist durch den Verlustwinkel δ angegeben.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{G 2.48})$$

2. Theoretischer Hintergrund

Die grüne Linie (rechts) zeigt den ideal-viskosen Fall. Es liegt ein rein viskoses System, das keinerlei Krafteinwirkung aufnehmen kann, vor. Die gesamte Energie geht in Wärme oder irreversibler Translationsenergie verloren. Der komplexe Schubmodul entspricht dem Verlustmodul ($G^* = G''$), wobei der Kontaktwinkel maximal wird. Über den Verlauf von Speicher- und Verlustmodul kann über eine Zeit t die Filmbildung eines Stoffes an einer Oberfläche untersucht werden. Hierzu wird die zweidimensionale Scherrheologie verwendet.

2.4.1.2 Zweidimensionale Scherrheologie an ultradünnen Schichten ^[19,43,44,45,46]

Für die direkte Beobachtung der Filmbildung einer ultradünnen Schicht auf einer Wasseroberfläche kann ein Rotationsrheometer verwendet werden. Dabei wird der Messstempel des Rheometers an die Oberfläche gebracht, an welcher der Film gebildet werden soll. Die Schicht baut sich anschließend, von der atomaren zur makromolekularen Ebene, um den Stempel herum auf.

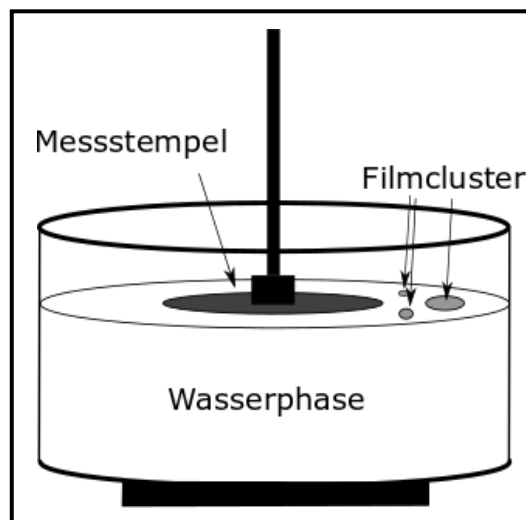


Abbildung 2.4.5: An Wasseroberfläche angebrachte Messgeometrie bei laufender Filmbildung.

Da die Filmbildung nur an der Flüssigkeitsoberfläche stattfindet und kein Austausch mit der Subphase auftritt, ist eine zweidimensionale Betrachtung der rheologischen Eigenschaften ausreichend. Zur Überwachung der Moduln des Systems wird der äußere Zylinder gedreht (Couette System) und die Kraftübertragung über die Oberfläche auf den Stempel gemessen. Aus der Kraftübertragung lassen sich die zweidimensionalen Speicher- und Verlustmoduln μ' und μ'' ermitteln. Werden nun selbstorganisierende Moleküle auf die Wasseroberfläche aufgetragen, kann über die entstehenden Moduln der Verlauf der Filmbildung beobachtet werden.

Bei einem sogenannten Zeittest werden Rotationsfrequenz und Auslenkung (Deformation) des Zylinders konstant gehalten. Die Abbildung 2.4.6 zeigt den beispielhaften Verlauf der

2. Theoretischer Hintergrund

rheologischen Eigenschaften für die Bildung eines permanent vernetzten, viskoelastischen Netzwerks.

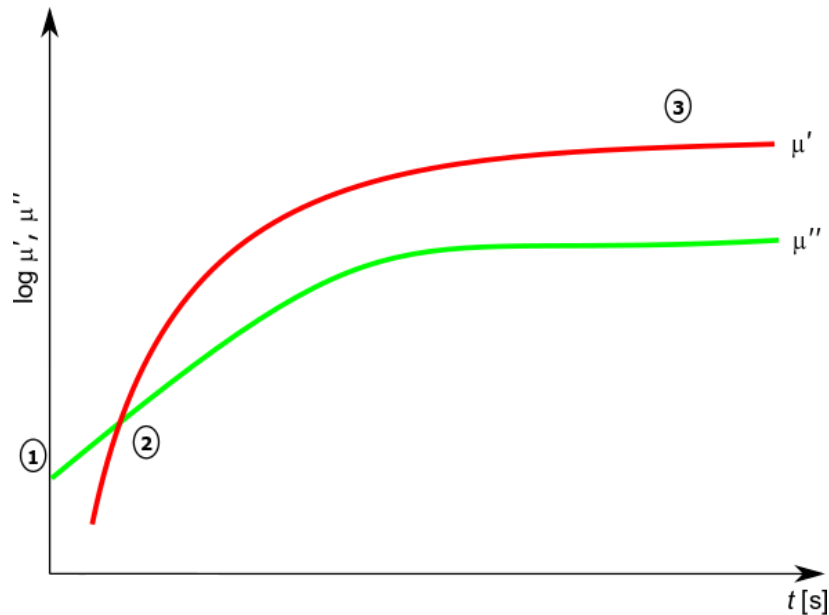


Abbildung 2.4.6: Schematisch dargestellter Zeittest eines sich bildenden Netzwerks.

Zu Beginn der Messung (1) überwiegen die viskosen Eigenschaften der Wasserphase und der unorganisierten Filmbausteine. Nach einiger Zeit, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Polymerisation, der Organisation und der Adsorption, werden die elastischen Eigenschaften des sich ausbildenden Films, sichtbar (rote Linie). Die Moleküle an der Oberfläche haben zu diesem Zeitpunkt ausreichend Cluster ausgebildet, dass eine Kraftübertragung über die Oberfläche stattfinden kann. Die Cluster liegen isoliert voneinander im Sol-Zustand vor. Der Punkt an dem sich die beiden Verläufe kreuzen wird als Gel-Punkt (2) bezeichnet. Der Gel-Punkt markiert den Moment des Übergangs des vermessenden Systems vom Sol- in den Gelzustand. Dies ist der Punkt an dem sich ein ausreichend großer makromolekularer Film gebildet hat, der sich über einen Großteil der Fläche erstreckt. Wie bereits erwähnt wird dieser Punkt im Fall der OTS-Filmbildung bei $p_c^{Punkt} = 69,89\%$ erwartet. Die elastischen Eigenschaften des Systems beginnen zu überwiegen. Bei einer monomolekularen Filmbildung erreichen beide Moduln, analog zu einer Adsorptionsisotherme, einen konstanten Wert, wenn 100% der Fläche bedeckt sind (3). Bei einer polymolekularen Adsorption würde in Abhängigkeit der Art der Adsorption der Speichermodul weiter ansteigen. Aus dem Maximalwert der roten Kurve kann am Ende der Messung der Speichermodul des vorliegenden Films abgelesen werden. Bei bekanntem μ' einer Monoschicht kann die Messung auch vorzeitig abgebrochen werden, um so das gewünschte Ergebnis zu erhalten. Aus diesem Wert kann bei bekannter Querkontraktionszahl ν der Young-Modul E bestimmt werden.

2. Theoretischer Hintergrund

Die Querkontraktionszahl (auch Poissonzahl), ist eine Materialkonstante, die Auskunft über die Volumenänderung eines Materials bei vorliegender Längenänderung Δl , gibt. Sie ist definiert als das Verhältnis der relativen Längenänderung $\Delta l/l$ zur relativen Änderung des Durchmessers $\Delta d/d$ eines Materials.

Bei konstanter Spannungseinwirkung und homogenen Materialeigenschaften gilt somit:

$$\nu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (\text{G 2.49})$$

Analog gibt der Elastizitätsmodul (Young-Modul) den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung, bei der Verformung eines festen Körpers, an. Für den Elastizitätsmodul gilt dann:

$$E = 2(1 + \nu)G' \quad (\text{G 2.410})$$

Der Elastizitätsmodul kann auch direkt bestimmt werden. Bei der rheologischen Vermessung ultradünner Schichten wird jedoch zunächst der Schubmodul bestimmt, da E aufgrund der auftretenden Verformung unter Eigengewicht sehr kleiner Schichten sehr störanfällig ist.

Nach abgeschlossener Filmbildung können über anschließende Deformationstests weitere Erkenntnisse über das Speicher- und Relaxationsverhalten der ultradünnen Filme gewonnen werden. Dazu wird bei konstanter Frequenz die Auslenkung des äußeren Zylinders, bis zu einem eventuellen Filmkollaps, gesteigert. Abbildung 2.4.7 zeigt den Deformationstest eines zuvor gebildeten permanent vernetzten, nicht regenerativen Films.

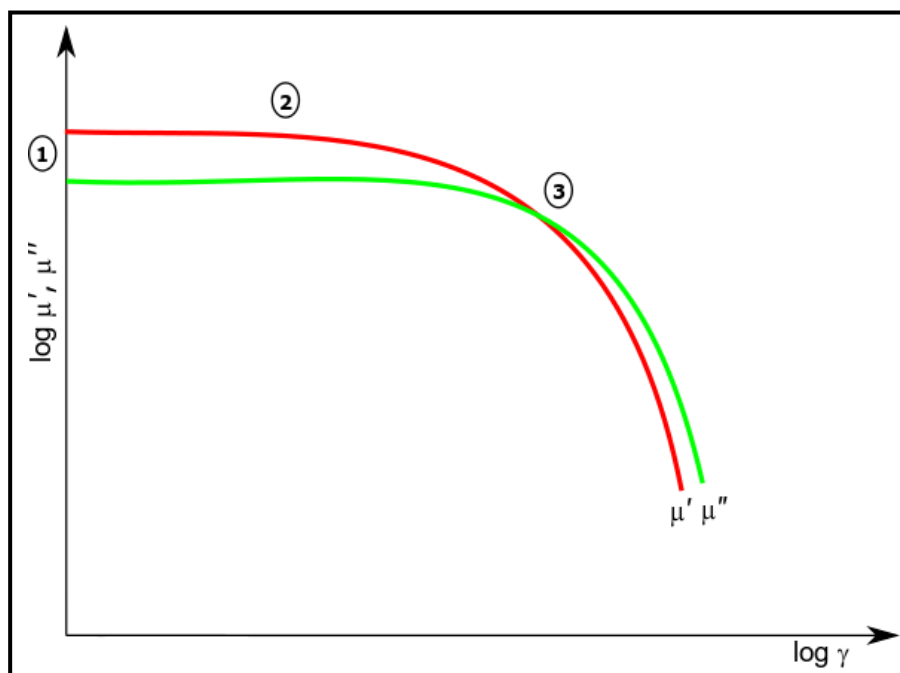


Abbildung 2.4.7: Schematische Darstellung eines Amplitudentests eines permanent vernetzten Polymerfilms.

2. Theoretischer Hintergrund

Zu Beginn des Amplitudentests (1) sind Speicher- und Verlustmodul nach der abgeschlossenen Filmbildung in der Ruhelage konstant. Bei kleiner Auslenkung ist die auftretende Deformation zunächst vollständig reversibel. Es gilt das Hook'sche Gesetz und der Speichermodul verläuft über einen linear-viskoelastischen Bereich (LVE Bereich) (2). Nach dem LVE-Bereich folgt der nicht-linear-viskoelastische Bereich. In diesem ist der Film noch nicht kollabiert, die entstandene Verformung ist jedoch nicht mehr reversibel (3). Der Speichermodul nimmt ab. Unterschreiten die elastischen Eigenschaften des Systems dabei die viskosen Eigenschaften ($\mu' < \mu''$) liegt die Probe nur noch als viskoelastische Flüssigkeit vor. Bei zu starker Deformation erfolgt der Bruch der Filmstruktur. Mit diesem Test kann eine genaue Analyse der Filmeigenschaften der ausgebildeten Schicht erfolgen.

Neben der Deformation kann bei einer konstanten Amplitude der Scherspannung analog die Frequenz der Oszillation variiert werden. Über die Moduln μ' und μ'' kann so das Filmverhalten bei immer schneller werdender Belastung untersucht werden. Durch einen solchen Frequenztest kann bei logarithmischer Auftragung des zweidimensionalen Speicher- und Verlustmodul gegen die logarithmierte Kreisfrequenz ω untersucht werden, ob das vorliegende Netzwerk permanent oder temporär vernetzt vorliegt.

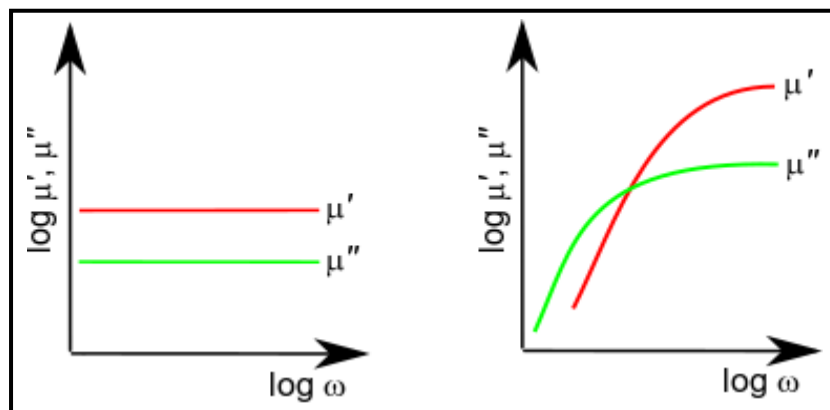


Abbildung 2.4.8: Schematisch dargestellte Frequenztests eines permanent vernetzten (links) und eines temporär vernetzten (rechts) Netzwerks.

Bei temporären Netzwerken findet die Relaxation durch Öffnung von Bindungsstellen statt, wodurch es zu einer Änderung der Moduln kommt. Ein permanentes, durchvernetztes Netzwerk kann die Spannung nicht abbauen, wodurch die Moduln konstant bleiben ^[47].

Durch die oben aufgeführten Tests können die Materialeigenschaften von ultradünnen Schichten ermittelt werden. Eine direkte Überprüfung der Filmdicke kann mithilfe der Rheologie jedoch nicht erfolgen. Um die Ausbildung einer monomolekularen Schicht zu bestätigen wurde daher auf die Ellipsometrie zurückgegriffen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.4.2 Ellipsometrie ^[20,49,50,51]

Ellipsometrie ist eine physikalische Messmethode mit der die Schichtdicke sowie optische Konstanten von dünnen Schichten bestimmt werden können. Bei dieser Methode wird polarisiertes Licht mit verschiedenen Wellenlängen aus verschiedenen Winkeln auf eine Probe eingestrahlt und die Änderung der Polarisierung der Lichtwelle nach der Wechselwirkung mit der Materie gemessen. Die Frequenz des eingestrahlenen Lichts liegt dabei zwischen dem ultravioletten und dem infraroten Bereich. Durch die Änderung des Polarisationszustandes von Streulicht an Proben lassen sich, neben der Schichtdicke, verschiedene Eigenschaften wie Kristallinität, Rauheit und andere Materialeigenschaften berechnen ^[48]. Für ein besseres Verständnis wird in diesem Abschnitt zunächst die mathematische Betrachtung der Ellipsometrie erläutert.

Licht kann als eine elektromagnetische Welle beschrieben werden, deren elektrisches und magnetisches Feld jeweils orthogonal zueinander und zu der Ausbreitungsrichtung des Lichts stehen ^[48]. Dabei gilt für den Verlauf der Feldstärke E_F einer linear polarisierten, ebenen Welle (Licht) mit der Feldamplitude E_0 , der Kreisfrequenz ω und dem Wellenvektor \vec{k} der Verlauf in Abhängigkeit vom Ortsvektor \vec{r} und der Zeit t :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \Delta_0) \quad (\text{G 2.411})$$

Δ_0 gibt die Phase des Lichts an. Polarisation bedeutet, dass die Scherwelle (oder Transversalwelle) des Lichts mit bekannter Schwingungsrichtung verläuft. Um Licht zu polarisieren können sogenannte Polarisationsfilter verwendet werden, die nur von Licht einer bestimmten Schwingungsrichtung passiert werden können. Der Polarisationszustand einer solchen Welle kann durch die Überlagerung zweier, orthogonal zueinander stehenden, linear polarisierter Wellen beschrieben werden, wobei E_{0p} die Amplitude der longitudinalen (parallelen) Welle und E_{0s} die Amplitude der transversalen (senkrechten) Welle ist.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0p} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z} + \Delta_p) \vec{p} + \vec{E}_{0s} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z} + \Delta_s) \vec{s} \quad (\text{G 2.412})$$

Im Falle der Ellipsometrie liegt das Licht in bekannter Ordnung und Phase vor und gilt somit entweder als linear, zirkulär, oder elliptisch polarisiert. Am häufigsten wird der namensgebende elliptische Fall verwendet. Der verwendete Wellenlängenbereich reicht vom ultravioletten bis in das infrarote Spektrum. Trifft eine solch polarisierte Welle auf Materie wird sie reflektiert, wobei sich der Polarisationszustand in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften der wechselwirkenden Materie ändert. Seltene Ausnahmen stellen optisch isotrope Materialien dar. Abbildung 2.4.9 zeigt ein anschauliches Beispiel für die Interaktion einer polarisierten Welle mit einer Materialprobe.

2. Theoretischer Hintergrund

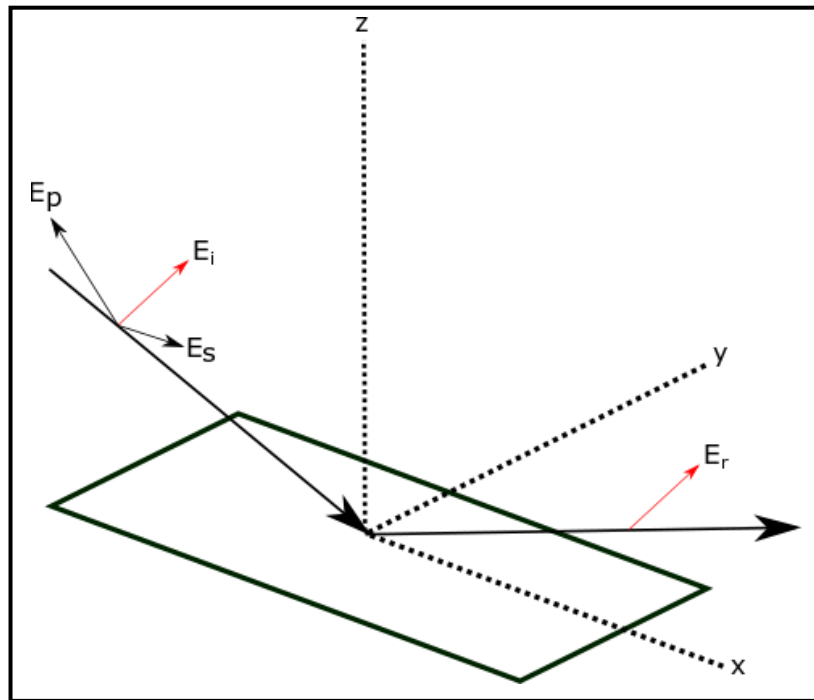


Abbildung 2.4.9: Mit Materie wechselwirkender Lichtstrahl und Verlauf der verschiedenen Feldvektoren.

E_i bezeichnet den Feldvektor der polarisierten Lichtwelle vor der Wechselwirkung mit der Materie. Er kann in die bereits vorgestellten Komponenten E_p und E_s zerlegt werden. Durch die Richtungsänderung von E_i nach Wechselwirkung mit der Probe ergibt sich so ein neuer Feldvektor E_r für die reflektierte Lichtwelle. Auch dieser Feldvektor kann wieder in die orthogonalen Wellen E_p und E_s zerlegt werden. Durch die vorhergegangene Richtungsänderung ergibt sich ein Phasen- und Amplitudenunterschied zwischen den parallelen und senkrechten Wellen vor und nach der Wechselwirkung mit der Probe. Diese Änderung kann durch die Reflexionskoeffizienten r_s und r_p beschrieben werden. Für diese gilt:

$$E_{r,p} = r_p \cdot E_{i,p} \quad (\text{G 2.413})$$

und

$$E_{r,s} = r_s \cdot E_{i,s} \quad (\text{G 2.414})$$

Die Änderung der Polarisation ist definiert durch die ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ , wobei $\tan(\Psi)$ dem Amplitudenunterschied und dem Betrag des komplexen Verhältnisses ρ , der Reflexionskoeffizienten r_s und r_p entspricht und Δ die Änderung der Phasendifferenz ist.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{\Delta i} \quad (\text{G 2.415})$$

ρ lässt sich vektoriell in einen Real- und Imaginärteil unterteilen und in Abhängigkeit von $\tan(\Psi)$ und Δi darstellen.

2. Theoretischer Hintergrund

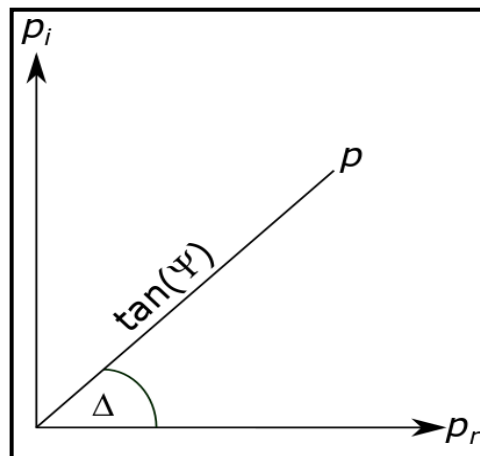


Abbildung 2.4.10: Vektorieller Zusammenhang zwischen ρ und $\tan(\psi)$.

Das Ellipsometer misst also den Unterschied zwischen Phase und Amplitude des ausgestrahlten und eingefangenen Lichts und ermittelt daraus das komplexe Verhältnis ρ . Anschließend berechnet ein Programm den daraus resultierenden Winkel Δ und den Betrag $\tan(\psi)$ von ρ . Die erhaltenen Werte für die beiden Parameter werden anschließend als Funktion der eingestrahnten Wellenlänge in Abhängigkeit des verwendeten Winkels aufgetragen. Da keine direkte Formel für die Auswertung der Graphen zur Verfügung steht, werden die erhaltenen Graphen anhand von Linienform- und Regressionsanalyse durch Modellsysteme aus einer Materialdatenbank ausgewertet. Die letztendliche Schichtdicke des Systems wird durch den bestmöglichen Fit der Modellsysteme mit den Funktionen der Parameter, erhalten. Mithilfe der Ellipsometrie können so zerstörungsfrei auch ultradünne Halbleitersysteme vermessen werden.

Mithilfe der Rheologie können Filmbildungsprozesse überwacht und durch ellipsometrische Messungen die letztendliche Schichtdicke bestimmt werden. Zur Methodenoptimierung und visuellen Abschätzung wurden zudem noch eine Vielzahl an mikroskopischen Methoden verwendet, die im nächsten Abschnitt genauer erläutert werden sollen.

2.4.3 Mikroskopie

Monomolekulare Filme und ultradünne Schichten sind für das bloße Auge naturgemäß nicht wahrnehmbar. Bedingt durch die Auflösungsgrenze stößt bei der Nanotechnologie auch die herkömmliche Lichtmikroskopie an ihre Grenzen. Daher wurde auf ein breites Spektrum von verschiedenen Mikroskopietechniken zurückgegriffen. Diese verschiedenen Möglichkeiten zur Observation der Filme sollen ein besseres Verständnis für die Schichten ermöglichen und bei Abschätzungen behilflich sein. Die verwendeten Mikroskope werden im Folgenden vorgestellt.

2.4.3.1 Lichtmikroskopie ^[20, 57,58]

Neben einer Vielzahl von lichtmikroskopischen Spezialmethoden wie Konfokalmikroskopie ist auch die Standardvariante dieser Methodik, die bereits zu Beginn des 16. Jahrhunderts entwickelt wurde, weiterhin ein bewährtes Mittel zum Vergrößern von Strukturen die für das menschliche Auge zu klein sind. Dabei verwendet die Lichtmikroskopie zur Vergrößerung ein Linsensystem, welches optische Krümmungseffekte ausnutzt. Die Probe wird mit einer Lichtquelle bestrahlt und das entstehende Bild über das Linsensystem vergrößert und für das menschliche Auge sichtbar gemacht. Mittlerweile gibt es eine große Zahl unterschiedlicher Auswahlmöglichkeiten, was die Probenbeleuchtung, Auflösung und optischen Kniffe bei der Probenvergrößerung betrifft. Dennoch bleibt die klassische Lichtmikroskopie, aufgrund der Abbe-Regel, auf eine Auflösung von etwa 0,2 μm begrenzt. Diese Regel besagt, dass abhängig von der Wellenlänge des zur Abbildung verwendeten Lichts zu nah beieinanderliegende Raumstrukturen nicht mehr als einzelne Objekte wahrgenommen bzw. abgebildet werden können. Es gibt somit eine rein physikalische Abbildungsbarriere. Ernst Abbe legte diesem Phänomen folgende Formel zugrunde:

$$d_A = \frac{\lambda}{n_x \cdot \sin \alpha} \quad (\text{G 2.416})$$

Dabei ist d_A die maximale Auflösung, bei einer Wellenlänge von λ , n_x der Brechungsindex einer eventuellen Immersionsflüssigkeit und α der halbe Öffnungswinkel des Objektivs.

Aufgrund dieser Begrenzung wurde für die Filmuntersuchung neben der Lichtmikroskopie hauptsächlich auf neuartige Methoden zurückgegriffen, deren Auflösung weit unter der Abbe-Grenze liegt.

2.4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) [59,60,61,63]

Die Geschichte der Rasterelektronenmikroskopie begann um das Jahr 1925, als entdeckt wurde, dass ein Magnetfeld, analog zur Linse bisheriger Lichtmikroskope, als Elektronenlinse verwendet werden kann. Das erste von Manfred von Ardenne gebaute Rasterelektronenmikroskop übertraf mit einer Auflösungsrate von 10 nm die traditionellen Mikroskope um Längen. Moderne REM erreichen mittlerweile eine Auflösung von bis zu 0,1 nm. Um eine bessere Übersicht über die allgemeine strukturelle Beschaffenheit der ultradünnen Filme zu erhalten, wurde die Rasterelektronenmikroskopie als observative Methode verwendet. Bei dieser Art von Mikroskopie werden aus einem Wolframdraht gelöste Elektronen durch ein elektrisches Feld, mit definierter Feldstärke, auf eine vorgelegte Probe beschleunigt und aus den detektierbaren Wechselwirkungen mit der Materie ein Bild erstellt. Der am Draht entstehende primäre Elektronenstrahl wird gebündelt, anschließend bei einer Feldstärke von 1-30 keV beschleunigt und über die Probe geführt. Abbildung 2.4.11 zeigt mögliche Antwortsignale der Probe.

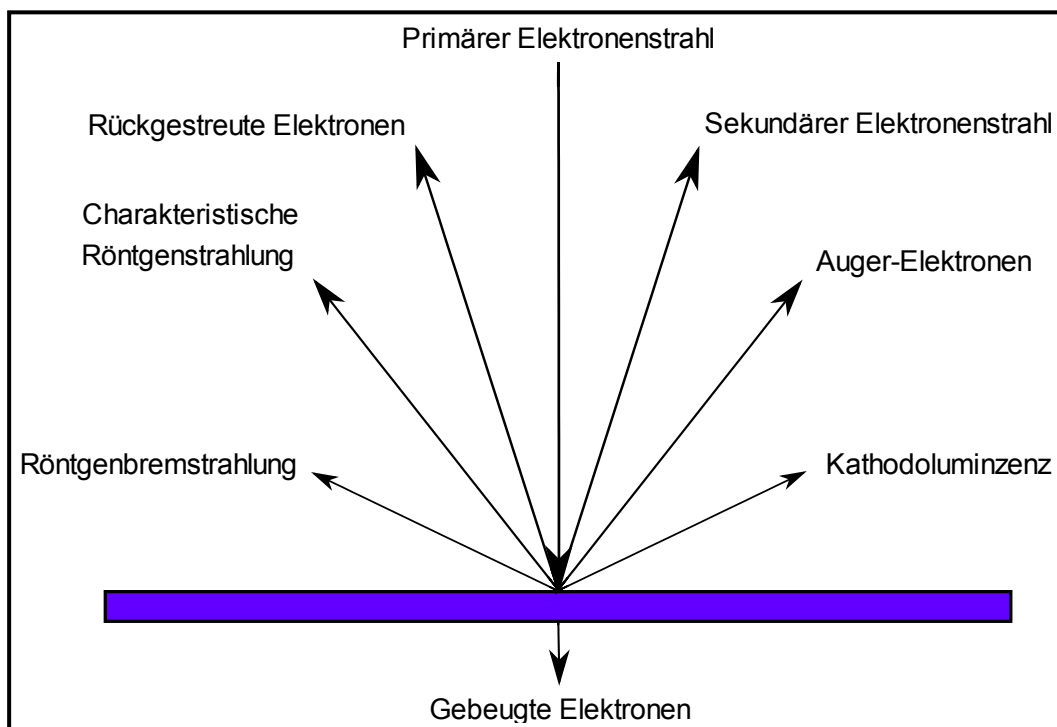


Abbildung 2.4.11: Mögliche detektierbare Reaktionen der Probenoberfläche auf den primären Elektronenstrahl [65].

Zur Bildgenerierung werden die sekundären Elektronen verwendet. Diese werden von den Atomen an der Oberfläche als Reaktion auf den primären Elektronenstrahl freigesetzt. Zwar dringt der primäre Elektronenstrahl aufgrund der erfahrenen Beschleunigung in das Material ein, jedoch gelangen die dort erzeugten sekundären Elektronen nicht bis an die Oberfläche. Die entstandenen Sekundärelektronen werden von einem seitlich zur Probe angebrachten Detektor aufgefangen. Dieser besteht aus einem elektrisch isolierten Szintillator und einem Photomultiplier.

2. Theoretischer Hintergrund

Der Szintillator wird durch die Wechselwirkungen mit den eintreffenden Elektronen angeregt und gibt diese Anregung in Form von Lichtblitzen an den Photomultiplier weiter, der diese verstärkt und in einen Spannungsimpuls umgewandelt, welcher wiederum zur Bildgebung verwendet wird.

Über die von der Probe zurückgestreuten primären Elektronen, können zudem Materialkontrastbilder erstellt werden. Die Intensität der Rückstreuung ist von der mittleren Ordnungszahl der Probe abhängig. Dabei streuen schwere Elemente stärker als leichte, was Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von observierten Materialbereichen zulässt. Bei ausreichender Anregung der Probenelemente durch den primären Elektronenstrahl emittieren diese, für das jeweilig betroffene Element, die charakteristische Röntgenstrahlung. Dieser Vorgang gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe und wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie bezeichnet.

2.4.3.2.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ^[59,60,61,63,65]

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie werden die Atome der Probe angeregt, wobei Elektronen aus den inneren Schalen des Probenatoms herausgeschlagen werden. Der dabei auftretende Zustand ist instabil. Der freie Platz auf der inneren Schale wird durch ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Atomorbital besetzt. Die Energiedifferenz wird durch die Emission eines charakteristischen Röntgenquants ausgeglichen.

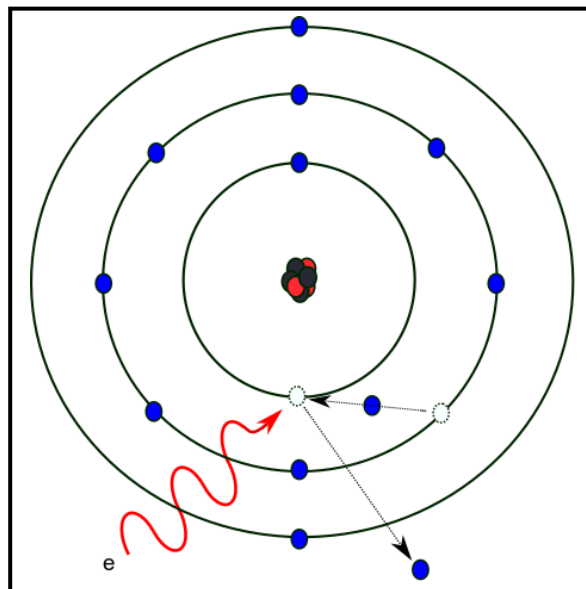


Abbildung 2.4.12: Funktionsweise der EDX. Elektron wird herausgeschlagen und durch ein energiereicheres ersetzt.

Die Röntgenquanten werden von einem Detektor aufgenommen, der die spezifische Energie der Strahlung misst.

2. Theoretischer Hintergrund

Anschließend rechnet ein Analyseprogramm auf das passende Element zurück. Die Anregung erfolgt durch Energieeinstellung der Elektronenkanone nur annähernd spezifisch. Es wird etwa mit der doppelten Energiemenge der zu erwartenden Röntgenstrahlung beschleunigt, wobei andere in der Probe vorhandene Elemente mit etwas schwächerer Intensität ebenfalls detektiert werden. Für ein sehr konkretes Verständnis der Oberflächenstruktur der erhaltenen Filme wurde zusätzlich die Rasterkraftmikroskopie verwendet.

2.4.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM) ^[66,67,68]

Während die Rasterelektronenmikroskopie auf das Abrastern einer Probe durch Elektronen setzt, verwendet die Rasterkraftmikroskopie mechanische Abtastung. Dabei wird eine nanoskopische Nadel über die Probenoberfläche geführt, wobei zwischen einer Vielzahl verschiedener Operationsmodi gewählt werden kann, die in Abhängigkeit der festgelegten Interaktion von Nadel und Materie benannt sind. Die Spitze der Nadel wird typischerweise durch Ätztechnik hergestellt und besitzt mit einem Spitzenradius von 5 bis 15 nm eine Größe von nur wenigen Atomgrößen. Die Spitze ist ein Teil einer größeren Messnadel, die als Cantilever bezeichnet wird. Diese ist mit einer Länge und Breite von mehreren Millimeter deutlich größer als die zum Abtasten hergestellte Spitze und dient sowohl zum Einspannen in das AFM, als auch als Reflexionsoberfläche für eine Laserdiode. Während der Messung wird die Nadel in einem Raster definierter Größe mit einer festgelegten Frequenz über einen im Vorfeld bestimmten Teil der Probe geführt. In Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur der Probe wird die Messnadel entsprechend ausgelenkt. Die Bewegungen der Nadel werden durch die Reflexion eines Lasers auf der Nadeloberfläche überwacht. Der allgemeine Aufbau eines Rasterkraftmikroskops wird in Kapitel 3 vorgestellt.

Die grundlegenden Anwendungsoptionen des Rasterkraftmikroskops sind dabei in bildgebende und spektroskopische Verfahren unterteilt. Die bildgebenden Messmethoden beruhen auf der Aufzeichnung der Probenstruktur durch das Abtasten der Nadel. Dies kann wahlweise durch mechanische Abtastung der Probe (Contact-Mode), oder die Änderung der Resonanzfrequenz einer schwingenden Nadel in Probennähe (Non-Contact-Mode) erfolgen. Bei der mechanischen Abtastung der Probe im „Contact-Mode“ ist die Auslenkung der Nadel abhängig von den zwischen der Oberfläche und der Spitze wirkenden atomaren Kräften. Dabei treten neben den kleinen Van-der-Waals Wechselwirkungen auch stärkere, kurzreichweitige Kräfte, wie zum Beispiel Coulomb-Wechselwirkungen auf. Durch punktweise Aufzeichnung der Nadelbewegung lässt sich so ein dreidimensionales Bild der Probenoberfläche generieren. Durch die bildgebenden und andere spektroskopischen Messoptionen können bspw. Aussagen über die Magnetstärke, Materialzusammensetzung, Adhäsionskräfte und Elastizität der Probe getroffen werden.

2.4.3.4 Brewsterwinkelmikroskopie (BAM)

Ähnlich wie bei der Ellipsometrie wird bei der Brewsterwinkelmikroskopie polarisiertes Licht auf eine Probenoberfläche gestrahlt. Zwar kann bei bekannten Brechungsindizes von Probe und Subphase auch durch diese Methodik die Schichtdicke einer Probe bestimmt werden. Eigentliches Ziel ist aber über optische Analyse gewählte Domänen sowie Änderungen in einer Filmstruktur zu beobachten. Dabei macht sich diese Form der Mikroskopie den sogenannten Brewsterwinkel zu nutze.

Das Brewsterwinkelmikroskop besteht typischer Weise aus einer Quelle für polarisiertes Licht, einem Probenbecken und einem Analysator der von der Probe reflektiertes Licht aufnimmt.

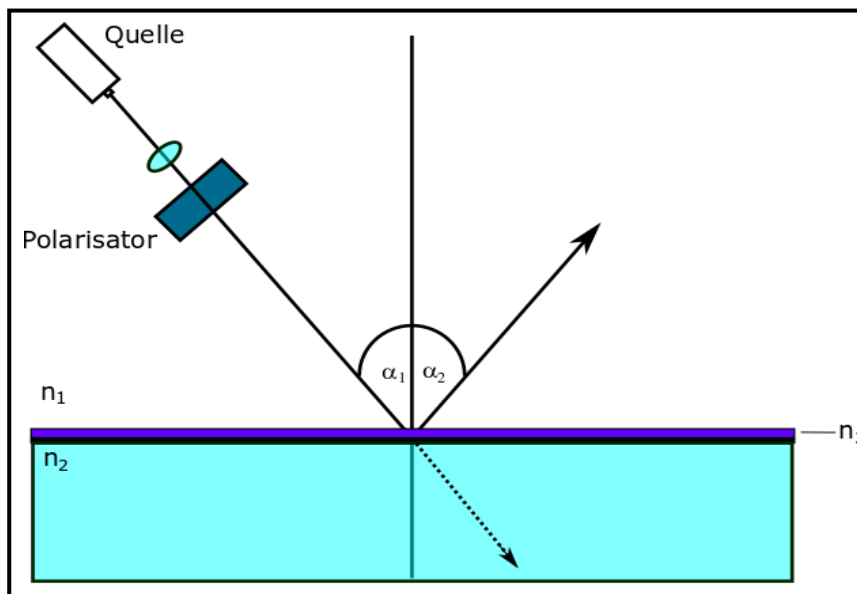


Abbildung 2.4.13: Funktionsprinzip eines Brewsterwinkelmikroskops.

Wird ein p-polarisierter Lichtstrahl unter dem Brewsterwinkel auf eine isotrope, flüssige Oberfläche gestrahlt, so wird der Strahl in das Medium vollständig gebrochen. Es liegt also keinerlei Reflexion vor und es gelangt kein Licht an den Analysator. Die Probenoberfläche erscheint demnach dunkel. Der einzustellende Brewsterwinkel φ kann anhand der Brechungsindizes n_x der an der Oberfläche aufeinandertreffenden Medien ermittelt werden. Die entsprechende Gleichung wurde von David Brewster aufgestellt ^[21].

$$\tan(\varphi) = \frac{n_1}{n_2} \quad (\text{G 2.417})$$

Der Winkel ist ebenso von der Temperatur und der eingesetzten Wellenlänge abhängig.

Wird nun ein ultradünner Film an der Oberfläche der Subphase aufgebracht, ändert sich das Verhältnis der Brechungsindizes und der Film reflektiert das polarisierte Licht. Das reflektierte Licht kann nun von einer Kamera eingefangen werden, wobei der gebildete reflektierende Film in der Bildgebung als helle, sich von der dunklen abhebenden Fläche dargestellt wird.

2.4.3.5 Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten

Neben ultradünnen Filmen wurden verschiedene Arten sphärischer Kapseln als Zusatzprojekt im Verlauf dieser Arbeit hergestellt. Um die mechanischen Eigenschaften der Kapseln vergleichen zu können und ein besseres Verständnis über die physikalisch-chemischen Eigenschaften zu gewinnen, wurde angestrebt den Elastizitätsmodul der Sphären zu bestimmen. Eine gut geeignete Methode besteht in der Deformation der Körper zwischen zwei parallelen Platten ^[52,53]. Bei diesem Experiment wird die für die Deformation benötigte Kraft F , in Abhängigkeit des Weges d , um den die Kapsel komprimiert wurde, aufgezeichnet.

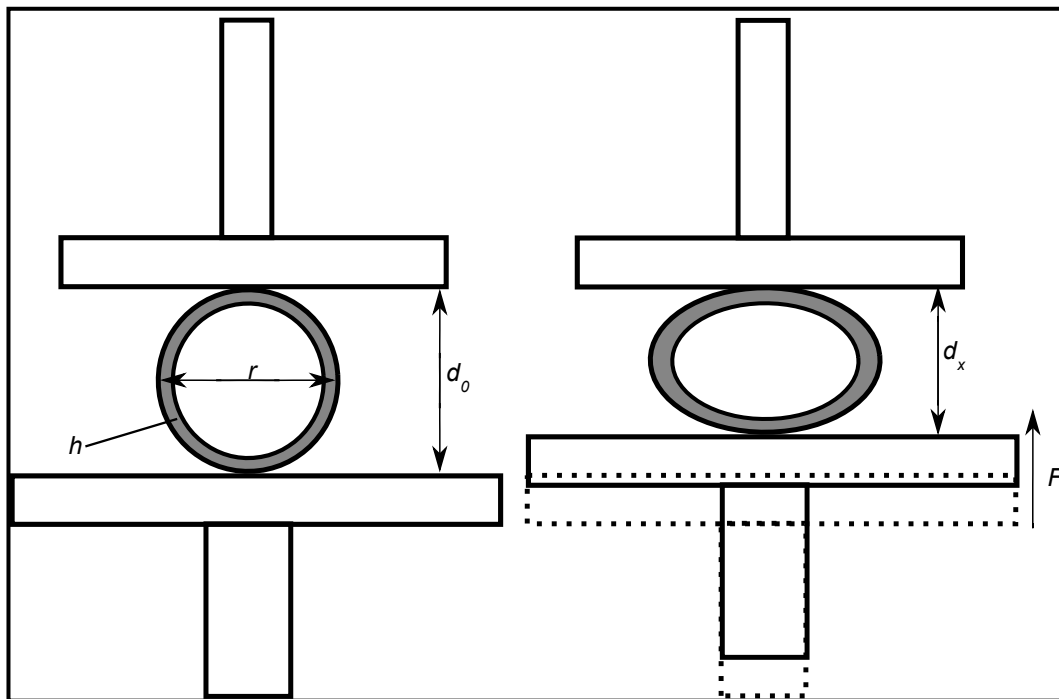


Abbildung 2.4.14: Mögliche detektierbare Reaktionen der Probenoberfläche auf den primären Elektronenstrahl.

Nach erfolgter Verformung können der zwei- und dreidimensionale Elastizitätsmodul einer elastischen, sphärischen Kapsel mit dünner Membran nach dem Modell von Reissner ausgewertet werden ^[54]. Dieses Modell verwendet lediglich den Bereich kleiner Verformung, an dem die benötigte Kraft linear zur Auslenkung ist. In diesem Bereich verhält sich das zu untersuchende Material nach dem Hooke'schen Gesetz. Für die Verformung einer Kapsel mit einer dünnen Membran hängt der Dehnungstensor von dem effektiven Spannungstensor und der Biegetensor vom Tensor der effektiven Momente ab ^[55]. Für die Dehnsteifigkeit k_{DS} des Systems gilt dann, in Abhängigkeit der Querkontraktionszahl ν , des Elastizitätsmoduls E und der Membrandicke h_m die Gleichung 2.418.

$$k_{DS} = \frac{Eh_m}{1-\nu^2} \quad (\text{G 2.418})$$

2. Theoretischer Hintergrund

Analog gilt für die Biegesteifigkeit des Systems Gleichung 2.419.

$$k_{BS} = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (\text{G 2.419})$$

Im Fall einer gleichmäßigen Ausdehnung der Kapsel können über diese Gleichungen und dem Verhältnis zwischen Deformationsweg und Kapselradius r , die auf die Fläche bezogenen Energien abgeschätzt werden. Im Fall punktförmiger Deformation gilt für den linearen Zusammenhang der Kraft und der Strecke d , nach Reissner der in Gleichung 2.420 dargestellte Zusammenhang.

$$d = \frac{\sqrt{3(1-\nu_2^2)}}{4} \frac{r \cdot F}{E_3 \cdot h^2} \quad (\text{G 2.420})$$

Um die Elastizitätsmoduln der Kapselhülle mit denen der ultradünnen Filme vergleichen zu können wurde in dieser Arbeit der zweidimensionale Elastizitätsmodul E_2 verwendet. Über den Zusammenhang zwischen drei- und zweidimensionalem E-Modul

$$E_2 = E_3 d_x \quad (\text{G 2.421})$$

wobei d_x der Schichtdicke entspricht, ergibt sich die Gleichung 2.335 ^[52].

$$d = \frac{\sqrt{3(1-\nu_2^2)}}{4} \frac{r \cdot F}{E_2 \cdot h} \quad (\text{G 2.422})$$

Auf diese Weise können im Bereich kleiner Verformungen Informationen über die elastischen Eigenschaften der Kapseln gewonnen und anschließend mit den erhaltenen Filmen verglichen werden.

2.4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von ultradünnen Filmen aus der Gasphase (Abschnitt 2.1.3). Dabei steht die Entwicklung einer entsprechenden Methodik, sowie die anschließende Filmanalyse im Vordergrund. Die Arbeit ist aufgrund des hohen Interesses an Nanotechnologie so Anwendungsbezogen wie möglich aufgebaut (Abschnitt 2.1.1). Ein Silanmonomer wurde als Filmbildner gewählt (Abschnitt 2.2.4). Das amphiphile Monomer soll verdampft und analog zum CVD an einer Wasseroberfläche adsorbiert werden, wo es anschließend, durch Autopolymerisation, eine dünne Polymerschicht ausbildet (Abschnitt 2.2.5). Die Filmbildung soll dabei direkt über die Rheologie überwacht werden (Abschnitt 2.4.1). Die Dicke der erhaltenen Filme soll anschließend ellipsometrisch ermittelt werden (Abschnitt 2.4.2). Zur sonstigen Analyse der Filme stehen eine Vielzahl von mikroskopischen Methoden (Abschnitt 2.4.3) zur Verfügung. Neben den ultradünnen Schichten entstanden auch Mikrokapseln als Nebenprodukt dieser Arbeit (Abschnitt 2.4.4)

Im folgenden Kapitel wird, für ein besseres Verständnis, die experimentelle Durchführung genauer vorgestellt und erläutert. Die spätere Entwicklung der Methodik ist in „Abschnitt 4 Ergebnisse“ ausführlich diskutiert.

3. Durchführung und Methodik

3. Durchführung und Methodik

Die Erzeugung und Untersuchung von zweidimensionalen, ultradünnen Schichten ist der Hauptbestandteil dieser Arbeit. Dazu wurden verschiedene Silanmonomere aus der Gasphase an eine Wasseroberfläche adsorbiert, wo sich anschließend der dünne Polymerfilm ausbildete. Auf dem Weg zur monomolekularen Schicht entstanden eine Vielzahl von apparativen Zwischenstufen und neuen Möglichkeiten die Erkenntnisse aus der Filmsynthese auch für andere interessante Applikationen zu nutzen. Dabei konnten neben den zweidimensionalen Filmen, auch Mikroballons und mit Flüssigkeit gefüllte Silankapseln hergestellt werden.

Da die erarbeiteten Grundmethoden zur Herstellung der zwei- und dreidimensionalen Systeme ausschlaggebend sind, für die Durchführung und Anwendung der Untersuchungsmethoden, werden zunächst die verwendeten apparativen Systeme vorgestellt. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier lediglich um die jeweiligen erarbeiteten Grundsysteme handelt. Eventuelle Optimierungen der Apparaturen sind ausführlich in Kapitel „4. Ergebnisse“ beschrieben.

Das für alle apparativen Variationen verwendete Grundsystem wurde ursprünglich zur Synthese der ultradünnen Schichten entwickelt und wird als Grundlage im nachfolgenden Abschnitt im Detail vorgestellt.

3.1 Grundsystem zur Synthese ultradünner Schichten

Abbildung 3.1.1 zeigt die erarbeitete Apparatur zur Erzeugung ultradünner Schichten auf einer Wasseroberfläche.

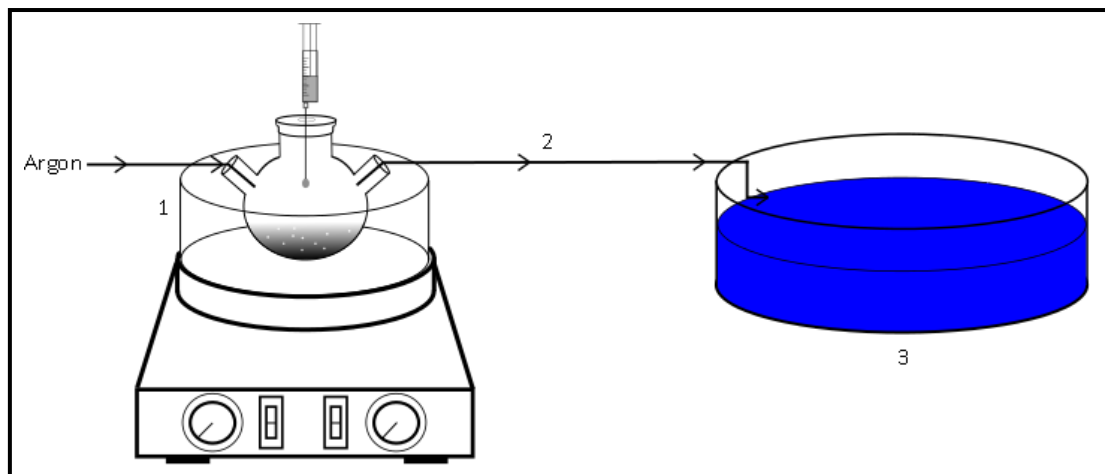


Abbildung 3.1.1: Grundversion des zur Grenzflächensynthese verwendeten apparativen Aufbaus.

Der vordere Abschnitt der Apparatur (1) bestand aus einem temperierbaren Sandbad auf einer Heizplatte, in welches ein 100 ml Dreihalskolben eingelassen war, der mit Argon durchströmt wurde. Durch ein Septum am oberen Teil des Kolbens konnte das Silanmonomer, über eine Plastikspritze in das Probengefäß hinzugegeben werden.

3. Durchführung und Methodik

Die Steuerung der Versuchstemperatur erfolgte über die Heizplatte, wobei ausschließlich das Probengefäß und nicht das Reaktionsgefäß beheizt wurde. Die erwünschte Versuchstemperatur wurde stets im Vorfeld der Silanzugabe erreicht. Die Spülung des apparativen Systems mit Argon erfolgte während des Aufheizens. Das zu verwendende Silan wurde anschließend, bei kontinuierlicher Flutung mit Argon, hinzugegeben. Die Spritze wurde direkt nach der Zugabe aus dem Septum entfernt und entsorgt. Als Argonquelle diente eine 300 mbar Argonbombe der Firma Messer. Der Vordruck der Apparatur wurde auf 1 mbar am Druckregler eingestellt. Die Durchflussgeschwindigkeit variierte, ebenso wie die Verdampfungstemperatur, je nach Versuchsreihe.

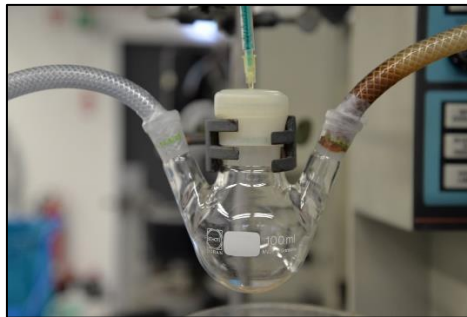


Abbildung 3.1.2: Reaktionsgefäß des Grundaufbaus.

Das verdampfende Monomer sollte vom Probengefäß aus von dem Argonstrom aufgenommen und über eine möglichst kurze Leitung (2) in das geschlossene Reaktionsgefäß (3) mit einer Wasserphase geleitet werden. Als Zuleitung für den Argonstrom, zwischen Reaktions- und Probengefäß, wurde ein inerter PVC-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,6 cm verwendet. Die Zuleitung wurde in den Schliff des Dreihalskolbens gelegt und dieser mit Paraffin und Panzerband abgedichtet (Abbildung 3.1.2).

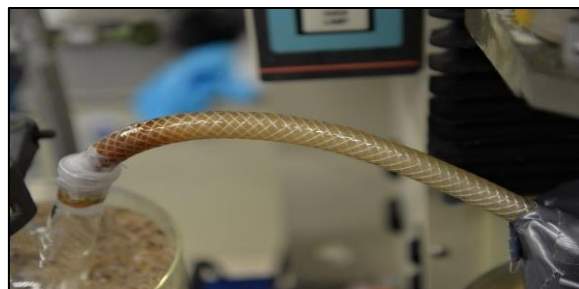


Abbildung 3.1.3: Verbindungsschlauch aus PVC.

Das Reaktionsgefäß (3) bestand aus einer vermessenen Kristallisationsschale oder einem rheometerkompatiblen Probengefäß. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Deckel nach oben hin verschlossen, aber nicht abgedichtet, wodurch überschüssiges Argon und Monomer entweichen konnten. Abbildung 3.1.4 zeigt das geschlossene Reaktionsgefäß auf der Rotationsplatte eines Rheometers befestigt.

3. Durchführung und Methodik

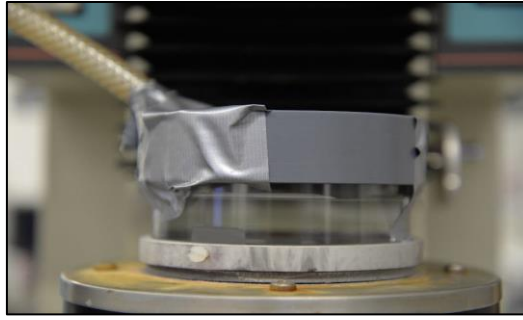


Abbildung 3.1.4: Reaktionsgefäß des Grundaufbaus am Rheometer.

Dieser Grundaufbau stellt den Kern der Filmsynthese dar. Von diesem System aus wird im Folgenden die allgemeine Durchführung an den verschiedenen Messapparaturen erläutert. Eventuelle Veränderungen des Grundaufbaus sind bei den entsprechenden Versuchsreihen in Abschnitt „4. Ergebnisse“ vermerkt.

Generell gilt für die Inbetriebnahme der Apparatur:

1. Reaktionsgefäß mit Wasser befüllen und fixieren
2. Reaktionsbehälter mit Probengefäß verbinden und abdecken
3. Probengefäß auf Betriebstemperatur bringen
4. Apparatur mit Argon spülen (etwa 60 s)
5. Durchflussgeschwindigkeit einstellen
6. Silan in Probengefäß geben
7. Spritze entfernen
8. Nach erfolgter Reaktion, Argon abstellen und Schlauch entfernen

3. Durchführung und Methodik

3.1.1 Aufbau am Brewsterwinkelmikroskop

Mit dem Brewsterwinkel-Mikroskop Nanofilm_ultrabam der Firma Accurion wurde die Filmbildung von ultradünnen Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche beobachtet. Dabei wurde versucht den Verlauf von Adsorption und anschließender Polymerisation aufzuklären.

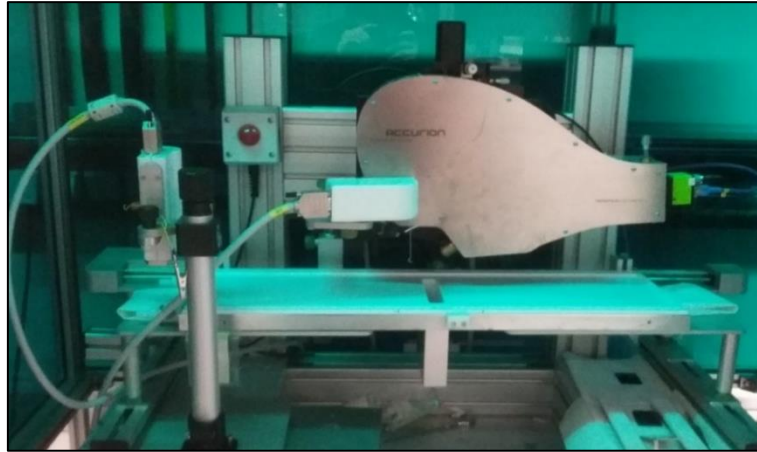


Abbildung 3.1.5: Brewsterwinkel-Mikroskop mit Langmuir-Trog.

Zu diesem Zweck wurde der Langmuir-Trog mit Wasser befüllt und der Grundaufbau für die Synthese der Silanfilme neben dem BAM aufgebaut. Da das Silan aus der Gasphase adsorbieren und der empfindliche Trog, Laser und Optik vor dem aggressiven Silanmonomer geschützt werden sollten, wurden freie Stellen des Trogs mit Panzerband abgeklebt und der Reaktionsbereich mit einer Plastikplane und einer Abluft versehen. Zusätzlich wurde der Zugang zum Laser verdeckt. Abbildung 3.1.6 zeigt den resultierenden Versuchsaufbau.

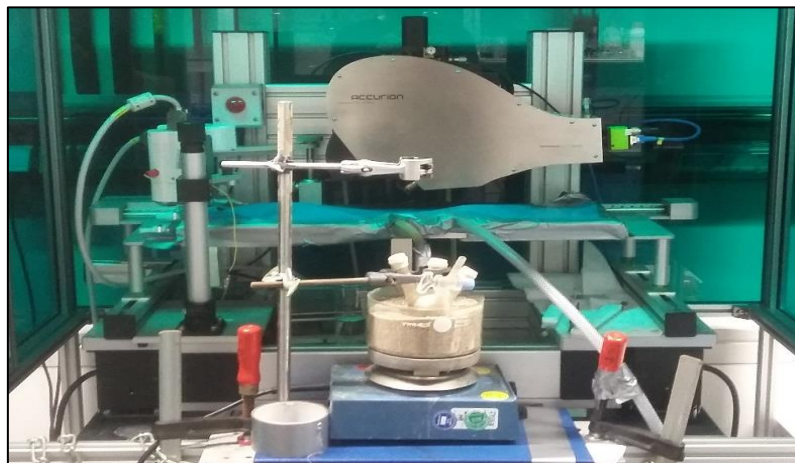


Abbildung 3.1.6: Versuchsaufbau zur Filmsynthese am Brewsterwinkel-Mikroskop.

Aufgrund der Schutzmaßnahmen war es nicht möglich während der Filmbildung zu messen. Daher wurde die Synthese in definierten Abständen für eine Bildaufnahme unterbrochen.

3. Durchführung und Methodik

Da der Versuchsaufbau keine Trogbarrriere zuließ, wurden Strömungen mit einer Glasplatte simuliert.

Als Lichtquelle wurde ein Diodenlaser, mit einer Wellenlänge von 630 nm, verwendet, das durch einen Polarisator p-polarisiert wurde und unter dem Brewsterwinkel ($53,1^\circ$) auf die Wasser/Luft Grenzfläche gelenkt. Das Funktionsprinzip eines Brewsterwinkel-Mikroskops ist Abschnitt 2.4.4 erläutert. Die Steuerung des Ultrabam erfolgte über die beigelegte Software der Firma Accurion und ermöglichte die Beobachtung und Aufzeichnung der Filmbilder bei einer Bildfrequenz 25-30 Bilder pro Sekunde.

3.1.2 Verwendung der Siliziumwafer

Die Observation der Filme während der Polymerisation oder nach abgeschlossener Bildung, erfolgte durch ein breites Spektrum mikroskopischer Methoden. Darunter Licht-, Brewsterwinkel-, Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie.

Für einige dieser Methoden musste der Silanfilm zunächst auf einem Siliziumwafer fixiert werden. Die Wafer hatten typischerweise Maße von 2,5 x 2,5 cm und wurden vor der Filmsynthese mit Ethanol und Wasser gereinigt und in der Wasserphase vorgelegt. Ein kleiner Metallwürfel mit Einkerbung hielt dabei den Wafer in der Wasserphase in aufrechter Position. Nach abgeschlossener Filmbildung wurde der Wafer mit einer Pinzette aus der Wasserphase heraus, senkrecht durch den neu entstandenen Film gezogen, wobei das polymerisierte Silan auf der Oberfläche der Siliziumplatte verblieb. Bei Filmen die zuvor mithilfe der Rheologie untersucht wurden, wurde vor der Entnahme des Wafers der Messstempel von der Oberfläche entfernt.

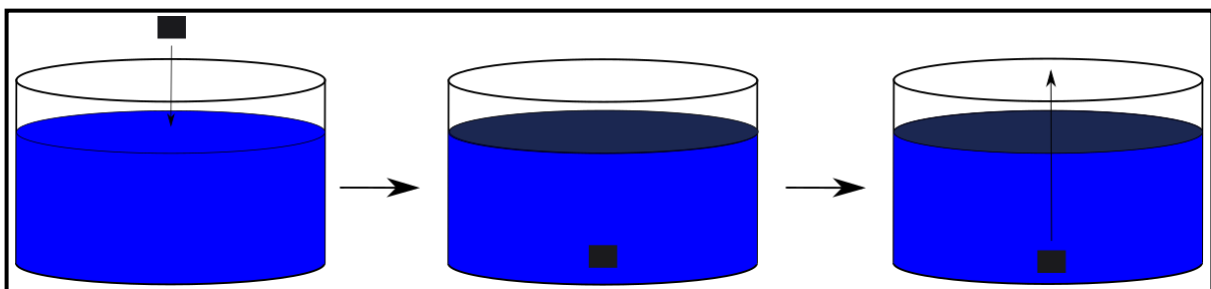


Abbildung 3.1.7: Platzierung des Siliziumwafers und anschließende Entnahme, nach abgeschlossener Filmbildung.

Die entnommenen Filmproben wurden Luftgetrocknet. Eine schnelle Trocknung im Trockenschrank zerstörte den fixierten Silanfilm.

3.1.3 Ellipsometrie

Eine der wichtigsten Methoden während dieser Arbeit war die Ellipsometrie. Mithilfe dieser physikalischen Methode wurden die Dicken der hergestellten Silanfilme bestimmt. Dazu wurde der Film zunächst, wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert, erstellt und anschließend auf einen Siliziumwafer (5 x 5 cm) appliziert. Anschließend wurde der Film luftgetrocknet. Der Arbeitskreis „Experimentelle Physik 2“ stellte das Ellipsometer „VASE“ der Firma J. A. Woollam zur Verfügung.

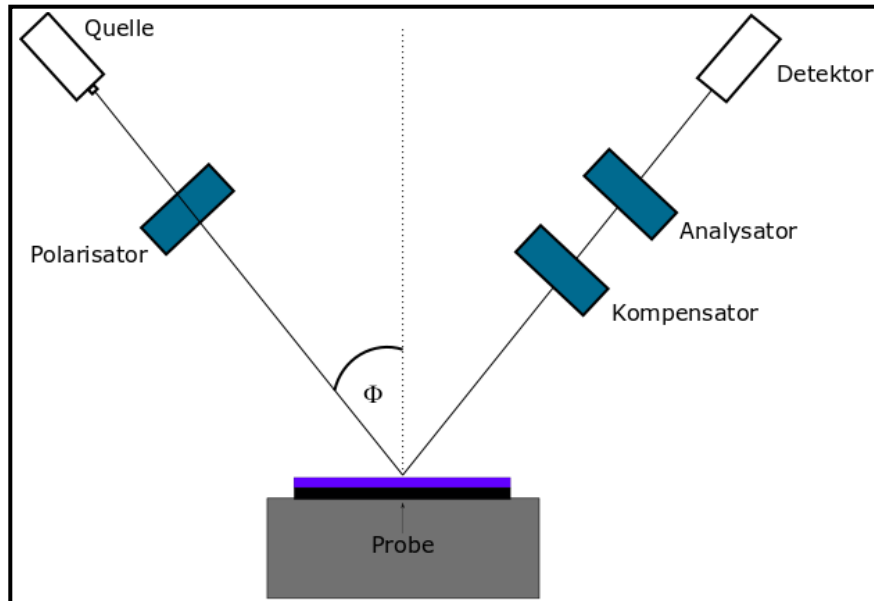


Abbildung 3.1.8: Grundlegender Aufbau eines Ellipsometers.

Vor jeder Messreihe wurde das Ellipsometer mit einer beiliegenden Probe, nach Handbuch, grob- und feinkalibriert. Nach erfolgter Kalibrierung wurde der Probenwafer mithilfe einer Vakuumpumpe am Messtisch festgesaugt. Zunächst erfolgte die Einstellung der Probenposition über Intensitätsmessungen des eingestrahlt Lichts. Anschließend wurde der Film bei einer Wellenlänge von 250 – 1000 nm, unter den Einfallswinkeln 65°, 70°, 75° und 80°, vermessen. Die mit der Steuerungssoftware erhaltenen Graphen wurden anschließend ausgewertet. Zu diesem Zweck wurde mit beiliegenden Daten ein passendes Modellsystem entwickelt und versucht dieses an die erhaltenen Werte anzugleichen. Als Grundschicht für das Filmmodel wurden die Werte eines reinen Siliziumwafers (Datei si_jaw) mit einer Dicke von einem Millimeter verwendet. Auf dem Wafer wurde anschließend eine SiO₂ Schicht (Datei: sio2_jaw) simuliert. Zum Start dieser Promotionsarbeit wurde versucht ein passendes System für die aufragenden organischen Ketten zu finden. Es hat sich dabei bewährt darauf zu verzichten und die Dicke der SiO₂ Schicht bis zum Fit hoch zu skalieren, da so die besten Übereinstimmungen erzielt werden konnten.

3.1.4 Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie

Zur Überprüfung ob eine geschlossene Filmstruktur vorlag und zur Ermittlung der charakteristischen Röntgenstrahlung wurde auf die Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen. Das Rasterelektronenmikroskop H-S4500 der Firma Hitachi High Technologies America wurde vom Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften der Technischen Universität Dortmund zur Verfügung gestellt und von Frau Monika Meuris bedient. Die genaue Funktionsweise ist in Abschnitt 2.4.3.2 erläutert.

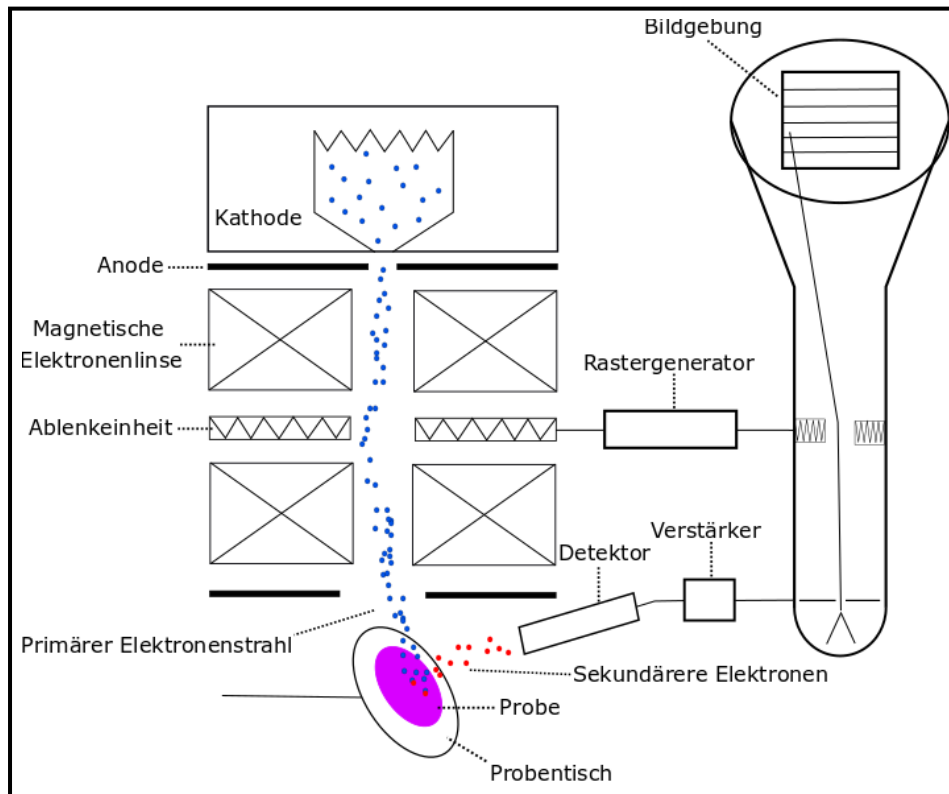


Abbildung 3.1.9: Grundlegender Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Um unter dem REM untersucht werden zu können wurde der Film zunächst, wie in Abbildung 3.1.7 gezeigt, auf einem Siliziumwafer fixiert. Anschließend wurde die Probe auf dem Probentisch befestigt und zur Angleichung der Atmosphäre in eine Vorkammer des REM gebracht. Der Umgebungsdruck der Vorkammer wurde dem Hochvakuum der Messkammer angeglichen und die Probe im Weg des Elektronenstrahls platziert. Die zur Bildaufnahme verwendete Beschleunigungsspannung im Hochvakuum betrug für gewöhnlich 1kV.

Die Beschleunigungsspannung der energiedispersive Röntgenspektroskopie variierte je nach angesteuertem Element. Dabei wurde üblicherweise der doppelte Betrag der charakteristischen Röntgenstrahlung verwendet.

3.1.5 Verwendung der Lichtmikroskopie und Polymerisation an ultradünnen Schichten

Die aus der Gasphase erzeugten ultradünnen Schichten waren größtenteils zu klein, als dass mithilfe der Lichtmikroskopie neue Erkenntnisse hätten gewonnen werden konnten. Sie wurde bei der Untersuchung der Polymerisation von ultradünnen Wasserschichten an Objektträgern und zur Untersuchung von hergestellten Mikrokapseln eingesetzt. Zur Vergrößerung wurde ein Digitalmikroskop der Firma Keyence aus der Modellreihe VHX-2000 verwendet. Die Kontrolle über das Lichtmikroskop erfolgte über eine dazugehörige Steuereinheit der gleichen Serie. Dabei wurde je nach Bedarf Ober- und Unterlicht gleichermaßen verwendet.

Zur Polymerisation an den zuvor erwähnten ultradünnen Wasserschichten wurde ein unbehandelter Objektträger, in das ansonsten ungefüllte Reaktionsgefäß (3) (Siehe Abbildung 3.1.1), gelegt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß analog zum Grundaufbau abgedeckt und mit dem Silanzugang des Probengefäßes verbunden.

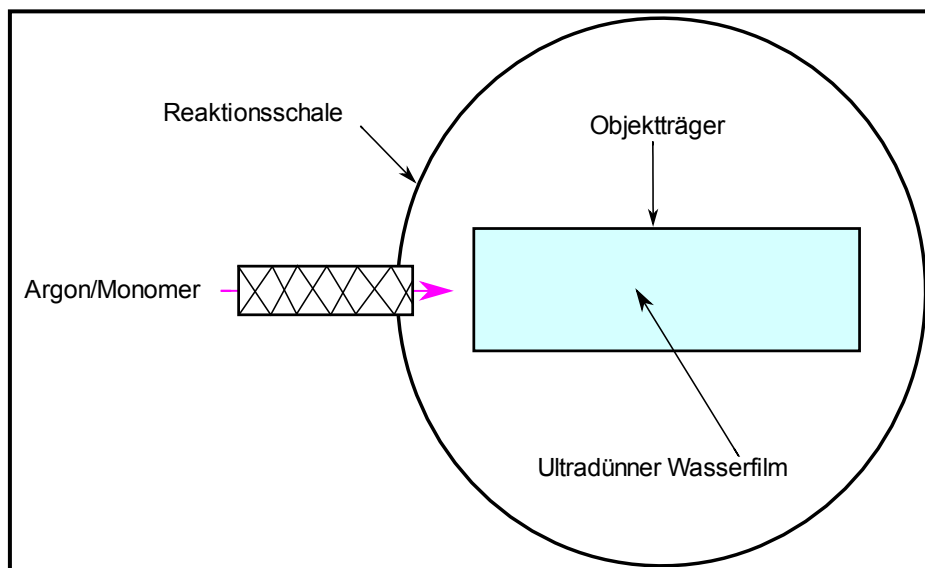


Abbildung 3.1.10: Versuchsaufbau für zur Polymerisation auf einer ultradünnen Wasserschicht.

3.2 Grundaufbau in der Rheologie

Die zweidimensionalen, rheologischen Eigenschaften der ultradünnen Filme, sowie der Verlauf der Filmbildung wurde mit einem Rotationsrheometer der Firma Rheometrics Scientific untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Grundsystem auf ein Scherrheometer appliziert (Abb. 3.2.1). Das Probengefäß (1), der dazugehörige Aufbau sowie der PVC-Schlauch (2) blieben dabei unverändert.

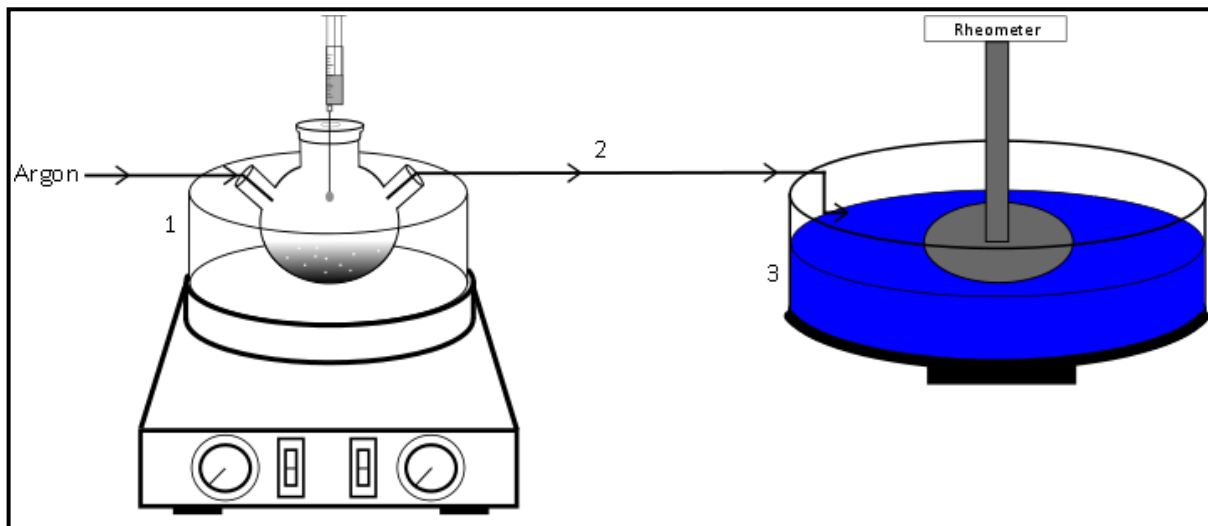


Abbildung 3.2.1: Grundaufbau zur Adsorption zweidimensionaler Silanfilme am Rheometer.

Das Reaktionsgefäß (3) wurde mit 80 ml Wasser befüllt und auf der Drehscheibe des Rheometers befestigt. Als Messgeometrie wurde ein Stempel auf der Wassergrenzfläche platziert. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß über den PVC-Schlauch wieder mit dem Probengefäß verbunden und mit einer Plastikabdeckung verschlossen, wobei darauf geachtet wurde, dass sich Abdeckung und Messstempel nicht berühren, da es ansonsten zu einer direkten Kraftübertragung zwischen dem äußeren Zylinder und der Messgeometrie kommt.

Die Inbetriebnahme der Apparatur ist analog zur Inbetriebnahme des Grundaufbaus in Abschnitt 3.1. Durchgeführte Zeittests erfolgten parallel zur Filmbildung und wurden zeitgleich mit der Zugabe des Silans gestartet. Der eventuelle Abbruch der Oberflächenreaktion erfolgte durch abstellen des Argonstroms und das Entfernen des PVC-Schlauchs vom Reaktionsgefäß. Die Durchführung von Deformationstests erfolgte ausschließlich nach erfolgter Filmbildung und Einstellung des Argonstroms. Die jeweilige Temperatur und das verwendete Probenvolumen sind in Abschnitt „4. Ergebnisse“ bei den entsprechenden Versuchsreihen angegeben.

Abbildung 3.2.2 zeigt das verwendete Rheometrics Fluid Spectrometer (RFS II). Bei dem RFS II handelt es sich um ein deformationsgesteuertes Rheometer. Die Vorgabe der Deformation erfolgte über einen Motor unter der Probenplatte, der durch eine Rotationsbewegung die bekannte Scherrate und Auslenkung vorgibt (Couette Prinzip).

3. Durchführung und Methodik



Abbildung 3.2.2: Rheometrics Fluid Spectrometer mit Reaktionsgefäß und Messtempel.

Eine silanisierte Glasschale stellte den äußeren Zylinder dar, ein Messtempel den inneren. Die Detektion erfolgte über einen Messwertaufnehmer der die Kraftübertragung vom äußeren Zylinder, über die vorliegende Probe, auf den unbeweglichen Messtempel detektierte.

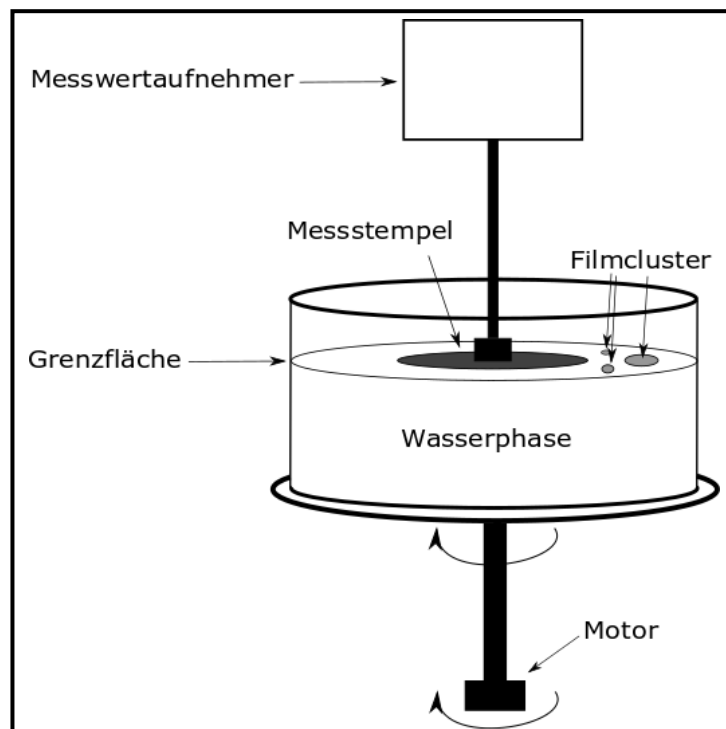


Abbildung 3.2.3: Grundlegender Aufbau und Messprinzip eines Rheometers.

3. Durchführung und Methodik

Wird der Probenisch mit konstanter Oszillationsfrequenz und Deformationsamplitude rotiert kann über einen Zeittest der Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei fortschreitender Zeit gemessen werden. Bei stattfindender Filmbildung ermöglicht dies direkte Rückschlüsse auf den Verlauf der Adsorption und Polymerisation. Nach abgeschlossener Filmbildung können bei bekannter, konstanter Oszillationsfrequenz Verlust- und Speichermodul der ultradünnen Schicht, sowie der linear-viskoelastische Bereich, über einen Deformationstest bestimmt werden. Dazu wurde der Film bis zum Kollaps einer immer größer werdenden Deformation ausgesetzt.

Diese Tests wurden verwendet um die Filmbildung, bzw. die Materialeigenschaften von verschiedenen Silanen zu beobachten und zu vergleichen. Die jeweiligen konstanten Parameter sind bei den entsprechenden Versuchsreihen angegeben. Die detaillierte Beschreibung rheologischer Messungen und ihrer Auswertungen ist in Abschnitt 2.4.1 nachzulesen.

3.3 Dreidimensionale Mikroballons

Mikroballons sind gasgefüllte Hohlkugeln und in diesem Fall ein Nebenprodukt der eigentlich angestrebten ultradünnen Filme. Der apparative Aufbau wurde vom Aufbau zur Filmsynthese abgeleitet. Zur Herstellung der Kapseln wurde ein hochkonzentriertes Gemisch bestehend aus Trägergas und Silanmonomer- durch eine Wasserphase geleitet. Dabei polymerisierte das Silan bei Kontakt mit der Wasserphase und das Trägergas wurde eingeschlossen. Der Grundaufbau für die apparativen Abschnitte (1) und (2) ist analog zum Grundaufbau für die Herstellung der zweidimensionalen ultradünnen Filme (Siehe Abschnitt 3.1). Lediglich die Zuleitung (2) musste aus praktikablen Gründen verlängert und das Probengefäß (3) auf 1 L vergrößert werden.

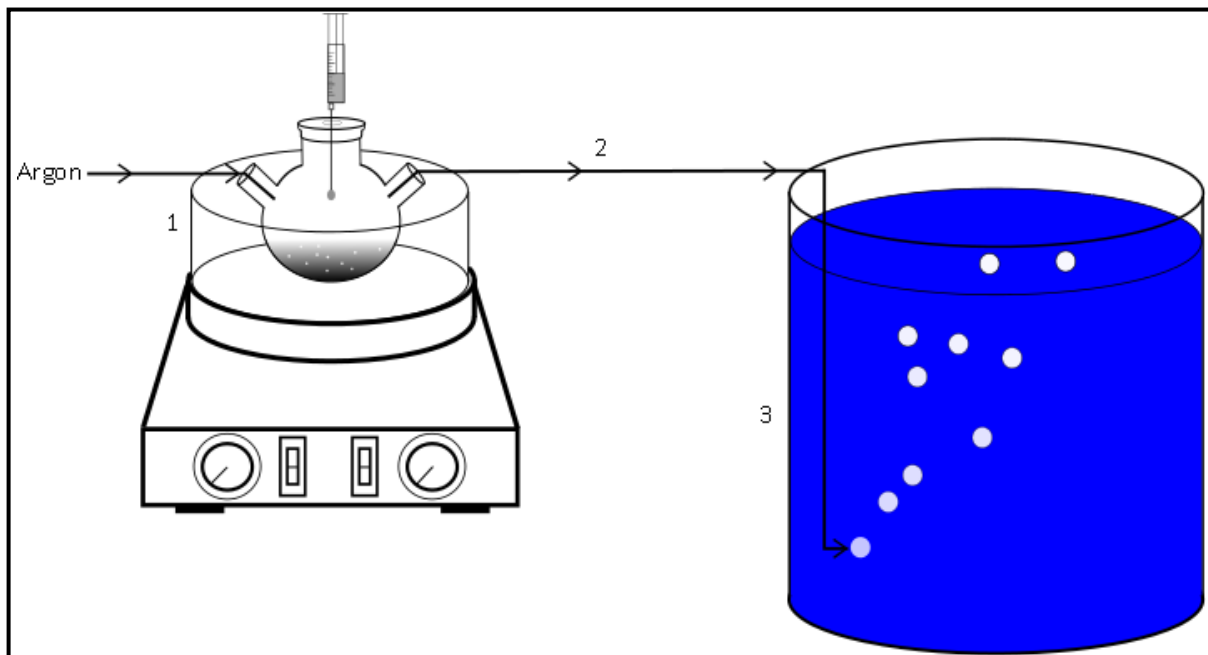


Abbildung 3.3.1: Grundaufbau für die Herstellung von Mikroballons in einer Wasserphase.

Das Ende der Zuleitung (2) wurde bei laufendem Argonstrom in das Wasserbad (3) eingelassen, um einen direkten Wassereintritt zu vermeiden. Die Eintauchtiefe des Schlauches betrug, zu Beginn der Versuchsreihe, 10 cm. Das Erhitzen des Probengefäßes erfolgte vor der Zugabe des Silans, wobei die Verdampfungstemperatur etwa 150% der eigentlichen Siedetemperatur des Wahlmonomers entspricht. Das Monomervolumen betrug für gewöhnlich 5 ml. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde die Schlauchöffnung durch Paraffin verschlossen, welches mit einer Schraubzwinde und Panzerband befestigt wurde.

Temperatur und Größe des Reaktionsgefäßes sowie das verwendete Wahlgas und der apparative Aufbau wichen während der Optimierung stark vom Grundaufbau ab. Die entsprechenden Modifikationen sind in Kapitel „4. Ergebnisse“ aufgelistet.

3. Durchführung und Methodik

3.3.1 Verwendung der Tensiometrie

Zur Untersuchung von Mikrobällons und mit Flüssigkeit gefüllten Kapseln wurde ein Tensiometer (DCAT 11) der Firma Dataphysics verwendet.



Abbildung 3.3.2: Tensiometer der Reihe DCAT (Dataphysics).

Die zu untersuchende Sphäre wurde mittig unter einem Stempel platziert. Für die Messung wurden folgende Einstellungen im Optionsmenü des Steuerprogramms SCAT vorgenommen:

Tabelle 3.1: Einstellung des Tensiometers zur Vermessung verschiedener Sphären.

Option	Wert
Motor Speed (Surf. Detection)	0,05 [mm/s]
Motor Speed (Surf. DetectionMeasurement)	0,02 [mm/s]
Surface Detection Threshold	1,00 [mg]
Immersion Depth	1,00 [mm]
Number of Cycles	1
Samples/Second	5,00 [Hz]

Nach sichtbarer Zerstörung der Kapsel wurde die Messung beendet und die erhaltenen Werte, wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, ausgewertet.

3.4 Dreidimensionale Verkapselung von Wassertropfen aus der Gasphase

Analog zum Grundaufbau wurden ultradünne Filme auch auf dreidimensionalen Körpern aufgetragen. Über die Polymerisation am rotierenden Tropfen konnten so Kapseln mit flüssigem Kern hergestellt werden.

Der dazugehörige apparative Aufbau war für die Teilbereiche (1) und (2) gleich zum Grundaufbau zur Synthese der ultradünnen Schichten auf einer zweidimensionalen Wasseroberfläche. Das Reaktionsgefäß (3) bestand aus einer Kristallisierschale die mit einem Schliff in der Mitte versehen und über Teflon-Spray mit einer hydrophoben Schicht überzogen wurde. Die so präparierte Schale wurde mit dem Schliff versehen, an einem Rotationsverdampfer befestigt und über das Vakuum angesaugt. Dabei wurde darauf geachtet, dass Boden und Wand der Schale einen 45° Winkel zum Laborboden aufwiesen.

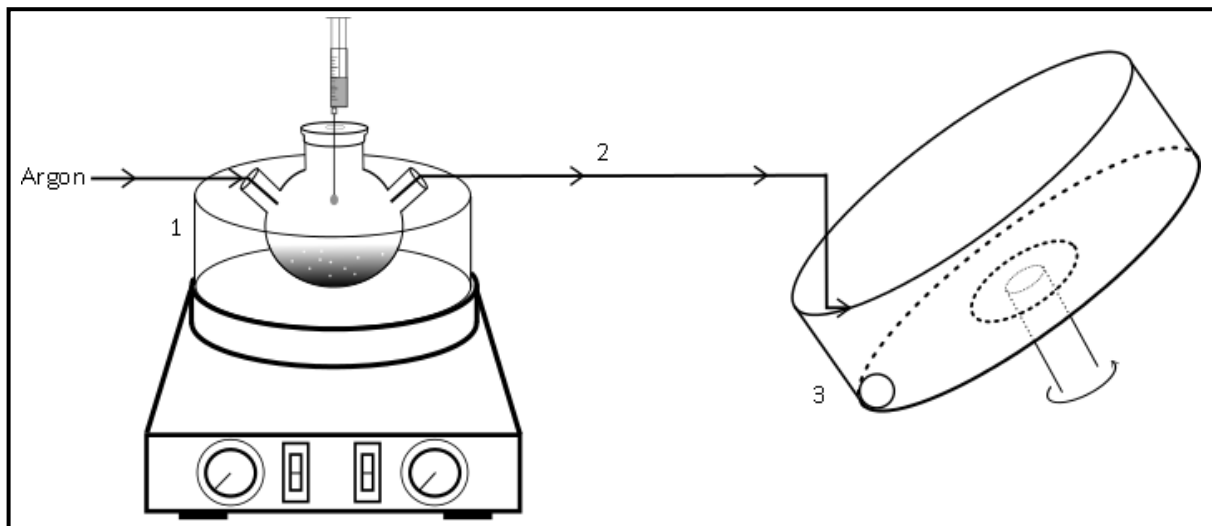


Abbildung 3.4.1: Grundaufbau für die Herstellung von Kapseln mit flüssigem Kern.

Die Schale wurde über den Rotationsverdampfer in eine gleichmäßige Drehbewegung und das Probengefäß auf Betriebstemperatur gebracht. Anschließend wurde ein kleiner Wassertropfen über eine feine Spritze auf die hydrophobe Oberfläche gebracht und überprüft ob dieser störungsfrei rotiert. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde dabei möglichst langsam eingestellt. Da der PVC-Schlauch nicht an der rotierenden Schale befestigt werden konnte, wurde er während der Versuchsreihe festgehalten. Anschließend wurde das Silan in das vorgeheizte Probengefäß gegeben. Das so entstehende Argon/Monomer-Gemisch wurde in die Schale geleitet, wo es zu Boden sank und sich auf dem Tropfen absetzte. Zum Abbruch des Vorgangs wurde der PVC-Schlauch entfernt und das Reaktionsgefäß kurz mit reinem Argon gespült.

3.5 Dreidimensionale Seifenblasverkapselung

Die Synthese von gasgefüllten Hohlkapseln wurde auch außerhalb der Wasserphase an schwebenden Blasen realisiert. Dazu wurden mit Leim angereicherte Seifenblasen in einen mit Schwefelhexafluorid gefüllten Acrylkasten vorgelegt und mit Silanmonomer beschichtet.

Der Aufbau des Probengefäßes (1) und die Zuleitung des Trägergases (2) waren analog zum in Abschnitt 3.1 vorgestellten Grundaufbau des Systems. Das Reaktionsgefäß (3) wurde durch einen Acrylglaskasten mit den Maßen 0,45 x 0,45 x 0,80 m ersetzt.

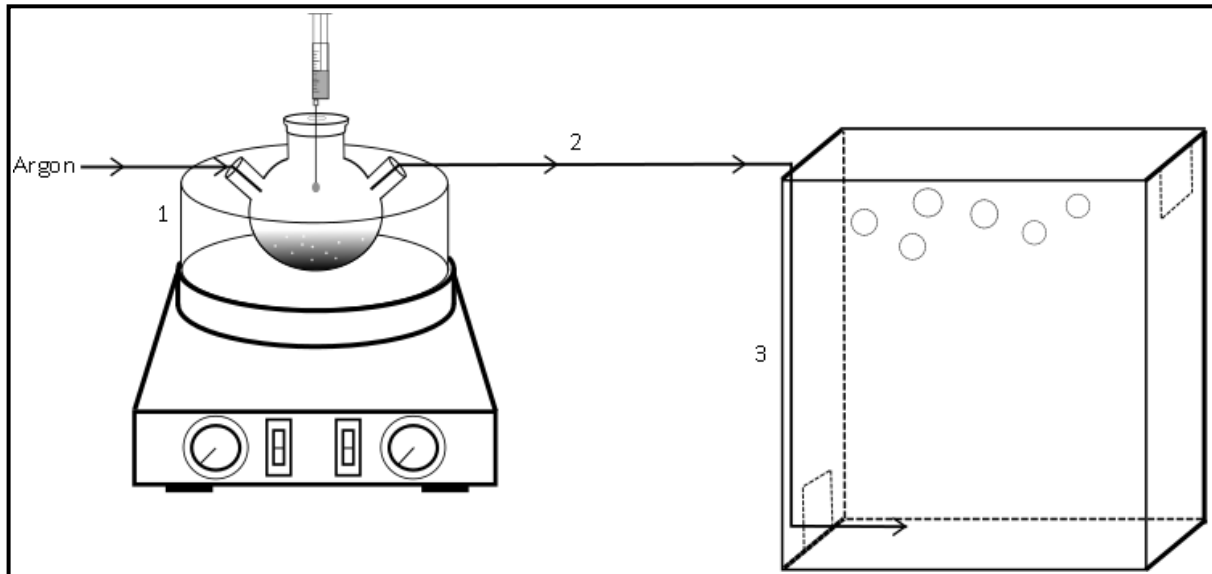


Abbildung 3.5.1: Grundaufbau für die Seifenblasverkapselung.

Im Vorfeld der Versuchsdurchführung wurde eine spezielle Seifenblasenlösung zur Erzeugung von stabilen Seifenblasen hergestellt, bestehend aus 15 ml destilliertes Wasser, 50 g pH-neutrale Seife (Penaten), 40 g Glucose, 4 g Spezialkleister der Firma Swing Decor und 15 ml Glycerol. Das Reaktionsgefäß wurde zu Versuchsbeginn mit Schwefelhexafluorid gefüllt. Anschließend wurden die Seifenblasen über eine Seifenblasenpistole der Firma Pustefix in den Kasten gegeben. Über einen Zugang in der Seifenblasenpistole konnten die Seifenblasen dabei mit einem beliebigen Gas gefüllt werden.

Nach der Bereitstellung der Seifenblasen wurde das Silanmonomer im Probengefäß verdampft und das Argon/Monomer-Gemisch in den Reaktionskasten geleitet. Zum Abbruch der Reaktion wurde der Argonzugang vom Reaktionsgefäß entfernt.

4. Ergebnisse

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse aus der Synthese ultradünner Filme und der entstandenen Meta-Systeme vorgestellt und anschließend diskutiert. Die Entwicklung und Optimierung einer zur CVD analogen Methodik sowie die Untersuchung der Filmentstehung und der Eigenschaften der Filme stehen dabei im Vordergrund der einzelnen Abschnitte. Als Grundlage dienen die in Kapitel 2 erläuterten theoretischen Hintergründe. Die apparativen Grundsysteme sind bereits in Kapitel 3 aufgeführt, werden hier aber im Kontext der Methodenentwicklung erneut ausführlicher diskutiert.

Die einzelnen Systeme, ultradünne Filme, Mikrobällons und mit Flüssigkeit gefüllte Kapseln, werden zunächst getrennt voneinander betrachtet und im späteren Verlauf miteinander verglichen. Da die übrigen Methoden und Ideen aus dem Aufbau und den Erkenntnissen der Synthese ultradünner Filme stammen, wird zunächst der zweidimensionale Ansatz vorgestellt.

4.1 Zweidimensionale ultradünne Filme

Wie bereits erläutert bestand das primäre Ziel dieser Arbeit in der Erzeugung ultradünner Schichten durch Monomeradsorption aus der Gasphase und anschließender Polymerisation. Letzten Endes wurde angestrebt eine monomolekulare, geschlossene Polymerschicht auf einer Wasserphase zu erzeugen und diese gegebenenfalls zu funktionalisieren. Um eine unkomplizierte Polymerisation zu ermöglichen und den Einsatz zusätzlicher Chemikalien als Starter zu vermeiden, wurden halogenierte Silane als Hauptmonomere verwendet. Diese sind in der Lage durch Hydrolyse und einer anschließenden Kondensationsreaktion, in Kontakt mit der Wasserphase, selbstständig ein Polymernetzwerk auszubilden. Als, bereits gut untersuchtes, Referenzmonomer mit vielfältigen Anwendungsgebieten, wurde Octadecyltrichlorsilan (OTS) verwendet. Nach erfolgter Untersuchung der ultradünnen OTS-Filme wurden die Liganden des Siliziumatoms einzeln variiert und die entsprechenden Einflüsse auf die Filmeigenschaften untersucht. Für die Gasphasenadsorption wurde im Verlauf der Arbeit eine laborgeeignete Methodik entwickelt und optimiert. Der daraus resultierende apparative Aufbau soll zunächst, zusammen mit aus ihm resultierenden Besonderheiten, im folgenden Abschnitt vorgestellt und erläutert werden. Anschließend werden die Eigenschaften der erhaltenen Filme vorgestellt und im Kontext von Liganden und Reaktionsbedingungen diskutiert.

4. Ergebnisse

4.1.1 Anfängliche Problemstellung

Die ursprüngliche Idee hinter der Gasphasenadsorption war es, ein System zu erschaffen, das in der Lage ist selbstständig eine monomolekulare Schicht auszubilden. Dabei soll das Silan aus der Gasphase an der Wasseroberfläche adsorbieren und diese für überzähliges Monomer unzugänglich machen. Die wasserinduzierte Polymerisation erzeugt so einen geschlossenen zweidimensionalen Film, wobei die über der Phase aufgerichteten organischen Ketten die reaktiven Kopfgruppen nach oben hin abschirmen. Die Unterschiede zur klassischen chemischen Gasphasenabscheidung sind die Adsorption an einem reinen flüssigen Medium sowie die fehlende Immobilisierung der Monomere an der Oberfläche. Durch die Änderung der Reaktionsoberfläche ergeben sich neue Herausforderungen und Problemstellungen für eine erfolgreiche Synthese.

So würde umgekehrte Adsorption von Wasser an Silan nicht zu einem monomolekularen Film, sondern zu einem einzelnen Polymerklumpen führen. Eine Herausforderung stellt daher der hohe Dampfdruckunterschied zwischen Wasser (2,33 kPa (20°C)) und OTS (0,67 kPa (20°C)) da^[21,72]. Werden zwei Behälter mit den jeweiligen Flüssigkeiten, in einem abgeschlossenen, trockenen Raum mit einer Argon-Atmosphäre nebeneinandergestellt, so lässt sich mit der Zeit beobachten wie lediglich das OTS im eigenen Behälter vollständig polymerisiert, während die Wasseroberfläche unberührt bleibt. Um dem entgegen zu wirken kann entweder der Dampfdruck des Silans erhöht oder der Dampfdruck des Wassers gesenkt werden. Zur Absenkung des Dampfdrucks verwendete Methoden, wie der Zusatz grenzflächenaktiver Moleküle oder Salz, würden allerdings auch die Struktur des Wassers beeinflussen. Da die Wasseroberfläche der entscheidende Strukturgeber für den ausgebildeten Silanfilm darstellt, soll in diesem Versuchsaufbau nur der Dampfdruck des verwendeten Silans angehoben werden. Bedingt durch die exponentielle Abhängigkeit lässt sich der Dampfdruck des Monomers am einfachsten über die Temperatur steuern. Um durch die Temperaturerhöhung die Oberflächenstruktur des Wassers nicht mit zu verändern, werden die beiden Gefäße räumlich getrennt und nur das Silan enthaltende Probengefäß über ein Sandbad erhitzt. Die dabei in die Gasphase gelangenden OTS-Moleküle werden mithilfe eines inerten Trägergases in Richtung der Wasserphase bewegt. Durch die attraktiven Wechselwirkungen der Wasseroberfläche und der Kopfgruppen der amphiphilen Silanmoleküle erfolgt so eine, zur CVD analoge, Gasphasenadsorption. Nach Kontakt mit der Wasserphase wird nicht adsorbiertes Silan mit dem Argonstrom in die Abluft transportiert, wodurch sich zwangsläufig ein Verlustfaktor ergibt, der im weiteren Verlauf berechnet werden wird.

Eine weitere mögliche Herausforderung ist die Unebenheit einer flüssigen Grenzphase. So handelt es sich bei der Wasser-/Argon-Grenze nicht um eine Grenzfläche, sondern eine Grenzphase.

4. Ergebnisse

Diese gegebene Unebenheit auf molekularer Ebene könnte sich störend auf eine reine zweidimensionale Schicht auswirken. Zudem könnten Argonstrom verstärkte Kapillarwellen einen dreidimensionalen Aufbau und eventuelle Faltenbildung begünstigen und so den Aufbau einer monomolekularen Schicht unmöglich machen. Die Verwendung einer flüssigen Grenzphase bringt viele neue Herausforderungen mit sich.

Abbildung 4.1.1 zeigt den aus diesen Überlegungen, resultierenden exemplarischen Versuchsaufbau. Die genaue Durchführung der Filmsynthese und fotografische Darstellungen der Apparatur, sind in Kapitel 3 („Durchführung“) zu finden.

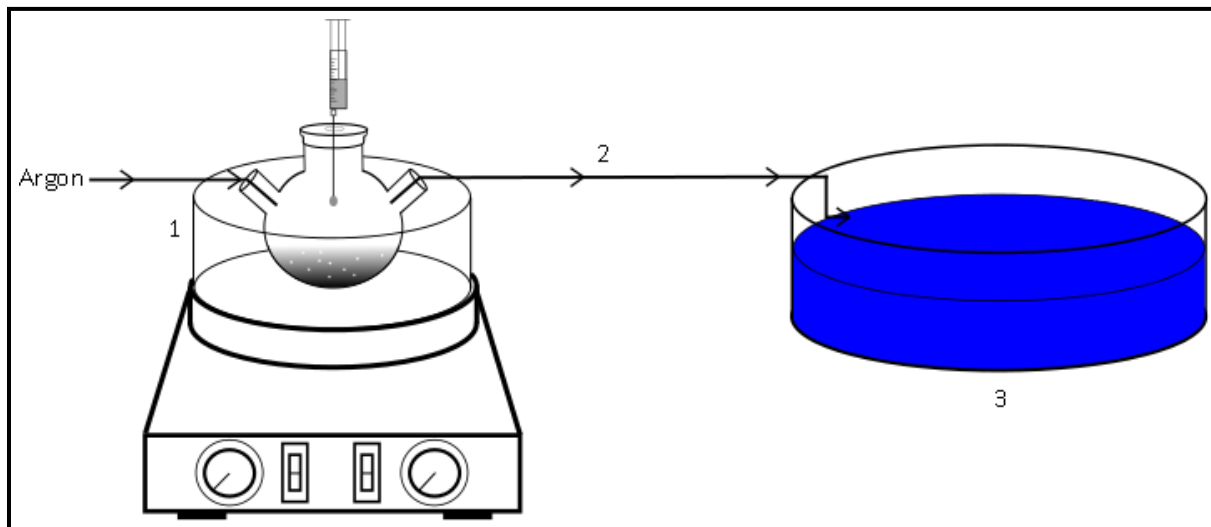


Abbildung 4.1.1: Grundaufbau zur Adsorption zweidimensionaler Silanfilme auf eine Wasseroberfläche.

Zunächst wurde durch ein Screening verschiedener Silanmonomere überprüft, ob mithilfe des erarbeiteten Aufbaus überhaupt eine Filmbildung zu beobachten ist. Dazu wurden die Silane für jeweils 2 Stunden, bei einer Verdampfungstemperatur, die 80% der jeweiligen Siedetemperatur des Silans entsprach, verdampft und über die unbesetzte Wasserphase geleitet. Im Grundaufbau selbst kann dabei zunächst nur visuell eingeschätzt werden ob nach einiger Zeit eine Polymerschicht entsteht. Nach erfolgter positiver Filmbildung durch Octadecyltrichlorsilan (OTS), Octadecylmethoxydichlorsilan (OMDS), Tetrachlorsilan (TCS) und Hexadecyltriethoxysilan (HTES), wurde die Filmbildung des gewählten Standards (OTS) genauer untersucht.

Die Ergebnisse zur ersten OTS Filmsynthese sowie die damit verbundene weitere Struktur dieser Promotionsarbeit werden im folgenden Abschnitt genauer vorgestellt.

4. Ergebnisse

4.1.2 Erste Filmsynthese und weitere Planung

Die Apparatur wie in Abschnitt 3.1 beschrieben aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Temperatur des Probenbehälters wurde auf 160 °C eingestellt. Anschließend wurde eine Minute mit Argon geflutet und 0,2 ml OTS in das Probengefäß gegeben. Der Argonstrom wurde dabei so klein wie durch den Druckregler eben möglich gehalten, um die Verweilzeit der Monomere im Reaktionsgefäß zu erhöhen. Vor Beginn der Synthese wurde ein Siliziumwafer am Boden des Reaktionsgefäßes bereitgelegt. Der mit Silanmonomeren angereicherte Argonstrom wurde anschließend für 2 Stunden über die Wasseroberfläche geleitet. Dabei durchlief ein konstantes, durch spätere gravimetrische Messungen nachgewiesenes, Silanstoffmengenvolumen von 81 μmol pro Sekunde die Gasphase des Reaktionsgefäßes. Nach etwa 80 min. bildete sich ein gleichmäßiger, sichtbarer, weißer Film an der Wasseroberfläche aus. Mit fortschreitender Versuchszeit gewann der Film deutlich an Dicke. Nach insgesamt 120 Minuten wurde die Reaktion durch Abstellen des Argonstroms abgebrochen. Nach abgeschlossener Reaktion und weiteren 20 Minuten Ruhezeit wurde der vorgelegte Wafer aus der Subphase vertikal durch den Film gezogen. Der auf den Wafer aufgezugene Film wurde anschließend mit Hilfe der Raster-Elektronen-Mikroskopie genauer untersucht. Abbildung 4.1.2 zeigt die 800fache Vergrößerung des erhaltenen Silanfilms. Die Filmsynthese war erfolgreich. Die Filmbilder zeigen jedoch einen mehrschichtigen Aufbau des Polymers.

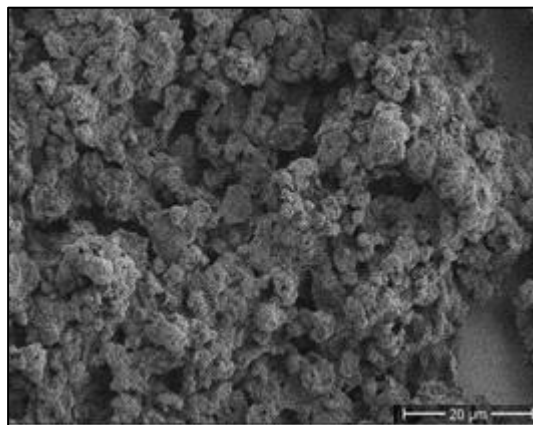


Abbildung 4.1.2: 800fache Vergrößerung der OTS-Multischicht.

Da für die Polykondensation von OTS Wasser benötigt wird, wurde an dieser Stelle davon ausgegangen, dass der Wassergehalt über der ersten Polymerschicht ausreichend für weitere Reaktionen war. Da durch das beständige Spülen mit trockenem Argon keine Moleküle in der Gasphase vorhanden waren, wurde angenommen, dass Wasser in der Lage ist durch den Silanfilm zu diffundieren und so die dreidimensionale Reaktion ermöglicht. Um das gesetzte Ziel einer monomolekularen Schicht zu erreichen wurde der Fokus zunächst auf ein besseres Verständnis der Filmbildung gelegt (Abschnitt 4.1.3).

4. Ergebnisse

Dazu wurde der Verlauf der Filmbildung mithilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie und der Rheologie untersucht. Zudem wurde das Verhalten der Filme am Gel-Punkt genauer betrachtet. Anschließend wurde versucht aus den ermittelten Daten eine gültige Adsorptionsisotherme aufzustellen. Im Folgenden wurde der Einfluss der apparativ einstellbaren Parameter auf Filmbildung und Filmeigenschaften untersucht (Abschnitt 4.1.4). Dabei wurden der Einfluss der Silankonzentration, der Einfluss der Temperatur im Reaktionsgefäß sowie der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Verweilzeit betrachtet. Zudem wurde ein Verlustfaktor errechnet. Aus den einzelnen Optimierungen in Bezug auf die Schichtdicke wurden anschließend sinnvolle apparative Parameter für die Synthese eines möglichst dünnen Silanfilms aufgestellt. Mithilfe der gesammelten Erkenntnisse wurde dann versucht einen monomolekularen Film durch Abbruch der Silanzufuhr zu erzeugen (Abschnitt 4.1.5).

Der Vergleich der Materialeigenschaften verschiedener OTS-Filme erfolgte hauptsächlich durch rheologische Amplituden- und Zeittests. Die Ergebnisse dieser Messungen sowie der Vergleich der Eigenschaften mit anderen Silanen, im Hinblick auf die Länge der organischen Ketten und der Schichtdicke, sind in den Abschnitten 4.1.5 und 6 aufgeführt.

Abschließend wurde eine mögliche Funktionalisierung der Filme überprüft (Abschnitt 4.1.7).

Die Ergebnisse zum Hauptteil dieser Promotionsarbeit sind abschließend im Abschnitt 4.1.8 „Diskussion“ zusammengefasst.

4. Ergebnisse

4.1.3 Verlauf der Filmbildung von Octadecyltrichlorsilan

4.1.3.1 Beobachtung der Filmbildung

Um den Vorgang der Filmbildung aus der Gasphase im Detail zu verstehen, wurde der Filmbildungsprozess zu verschiedenen Zeitpunkten mit einem Brewster-Winkel-Mikroskop untersucht. Dazu wurde die Apparatur wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben errichtet. Als Probenvolumen wurden 0,2 ml OTS gewählt und bei 160 °C verdampft. Dabei wurde der Verdampfungsprozess immer wieder unterbrochen und Bilder zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion aufgenommen. Da die gesamte Apparatur zu ihrem Schutz vor den hochaggressiven Silanmonomeren abgeklebt wurde, konnte der am BAM angeschlossene Langmuir-Trog nur ohne Schubbarriere verwendet werden. Mit einer Glasplatte wurde manuell versucht einen ähnlichen Effekt zu erzielen. Abbildung 4.1.3 zeigt eine BAM-Aufnahme der Wasseroberfläche zu Beginn der Synthese nach 5 Minuten.

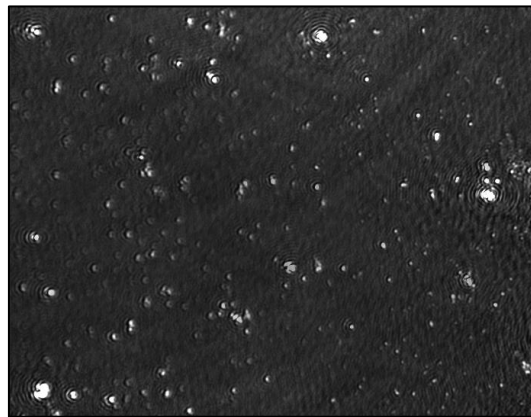


Abbildung 4.1.3: BAM-Aufnahme der Filmbildung mit OTS nach 5 Minuten Betriebszeit.

Das Silan lag nach 5 Minuten Betriebszeit zunächst statistisch verteilt vor, wobei eine große Zahl sichtbarer OTS-Zusammenlagerungen existierten. Es wurden zwei Theorien für die schnelle Clusterbildung aufgestellt. Zunächst wurde vermutet, dass die Zusammenlagerungen strömungsinduziert entstehen, wobei der beständige Argonstrom und die damit verbundene Bildung von Kapillarwellen, einen verstärkenden Effekt hätte. Des Weiteren wurde vermutet, dass die Cluster durch Zusammenlagerungen der Monomere in der Gasphase entstehen, welche beim Auftreffen auf die Wasseroberfläche unmittelbar polymerisieren. Eine Ausbildung von größeren Aerosolen bei hohen OTS-Konzentrationen in der Gasphase, wäre zudem eine mögliche Teilerklärung für den gefundenen dreidimensionalen Aufbau der Filme. Ein solcher Effekt wäre abhängig von der Gasphasenkonzentration der Silane sowie der Stoßzahl der Moleküle. Diese Theorie konnte später durch rheologische Messungen der Filmeigenschaften bei steigender OTS-Gasphasenkonzentration nachgewiesen werden (Abschnitt 4.1.4.3).

4. Ergebnisse

Nach erfolgter Bildaufnahme wurde der Betrieb der Apparatur fortgesetzt und bei 15 und 30 Minuten Betriebszeit erneut gestoppt.

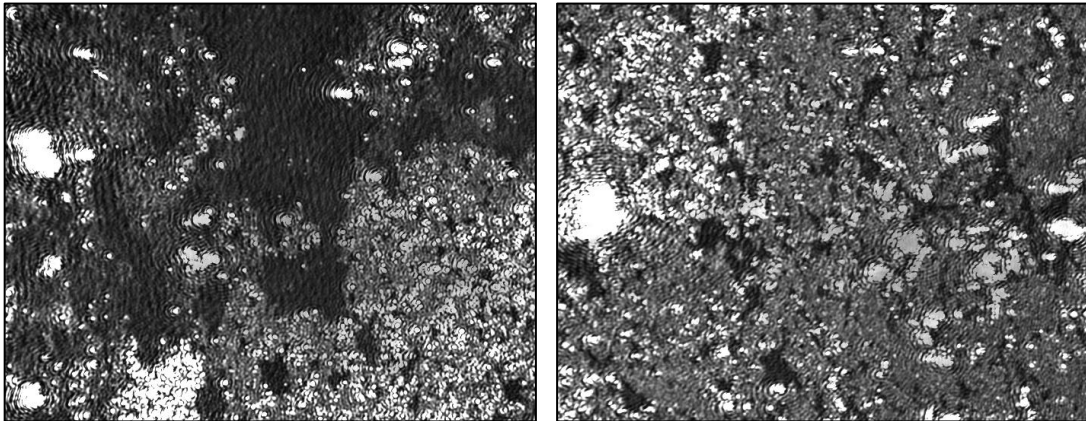


Abbildung 4.1.4: BAM-Aufnahme der Filmbildung mit OTS nach 15 (links) und 30 Minuten (rechts) Betriebszeit.

Es wurde beobachtet, dass die bereits gebildeten Cluster durch die Anlagerung einzelner Monomere oder anderer Cluster weiterwuchsen, wobei durch das Zusammenstoßen größerer Silanschollen kreisrunde Aussparungen in der Filmstruktur entstanden. Diese charakteristische Bildungsstruktur konnte später durch REM-Aufnahmen am Gelpunkt bestätigt werden (Abschnitt 4.1.3.3). Die kreisrunden Ausschlüsse wurden im weiteren Verlauf der Filmbildung nach und nach aufgefüllt, wobei zu erkennen war, dass mit fortschreitender Filmbildung auch die hellen dreidimensionalen Streuzentren zunahmen.

Die Beobachtung der Filmbildung unter dem Brewster-Winkel-Mikroskop liefert somit mehrere für die Synthese einer Monoschicht wichtige Erkenntnisse. Die Ausbildung von Polymerclustern erfolgt bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Filmsynthese. Die Filmbildung erfolgt, wie bereits beobachtet, nach Bedeckung der Wasseroberfläche weiter über eine monomolekulare Schicht hinaus. Zudem ist ersichtlich, dass aufeinandertreffende OTS-Moleküle und Cluster aneinander haften bleiben, was für die erwartete schnelle Reaktion der freien Polymerisationsstellen spricht und für die Adsorptionsgeschwindigkeit als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Filmbildung.

4. Ergebnisse

4.1.3.2 Beobachtung der Filmbildung (Rheologie)

Eine weitere Möglichkeit den Fortschritt der Filmbildung zu untersuchen ist die Beobachtung der rheologischen Filmeigenschaften, während der Synthese. Dazu wurde, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, die Syntheseapparatur auf ein Rheometer appliziert. Der Aufbau der Polymerschicht erfolgte anschließend zwischen der Wand des äußeren Zylinders und dem Messstempel, auf der Wasseroberfläche. Der hier aufgeführte Zeittest soll lediglich eine bessere Übersicht in Bezug auf den Verlauf der Filmbildung bieten. Detaillierte Ergebnisse rheologischer Untersuchungen der OTS-Filme sind in Abschnitt 4.1.5.3 zu finden. Abbildung 4.1.5 zeigt den resultierenden Zeittest einer Filmsynthese unter der Verwendung von 0,02 ml Octadecyltrichlorsilan, bei einer Verdampfungstemperatur von 120 °C. Die über das Rheometer vorgegebene Amplitude betrug 0,1%, bei einer Frequenz von 1 rad/s.

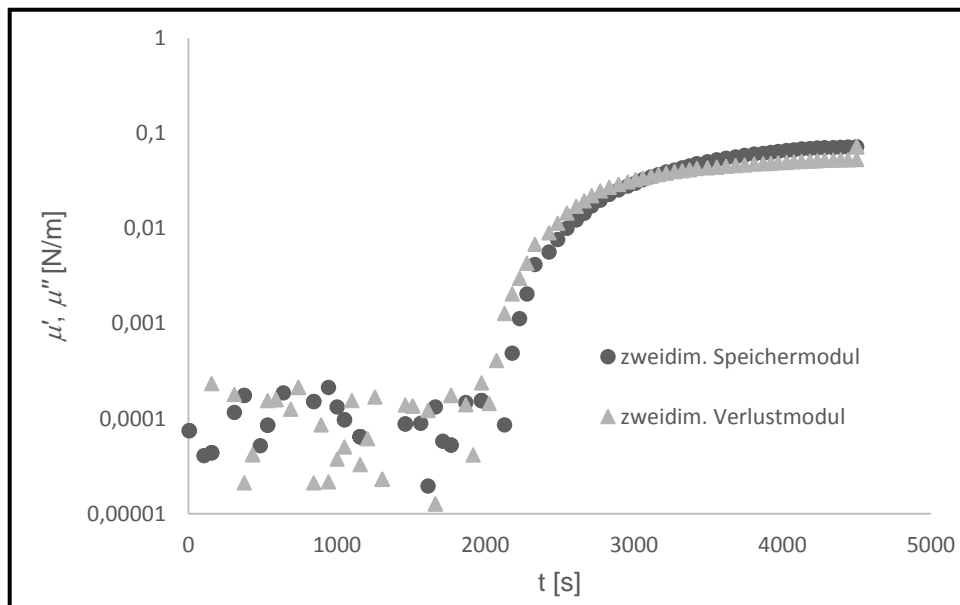


Abbildung 4.1.5: Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 °C Verdampfungstemperatur.

Der Verlauf des abgebildeten Zeittest ist repräsentativ für die meisten in dieser Arbeit erhaltenen Verläufe rheologischer Eigenschaften. Zu Beginn der Synthese liegen die Monomere kolloidal verteilt und in kleinen Zusammenlagerungen vor. Der Zustand des Systems entspricht dem Bild in Abbildung 4.1.3. Bereits gebildete Polymerinseln und neu adsorbierte Monomere beginnen strömungsinduziert zusammenzustoßen und zu wachsen. Die Filmbildung für das kolloidale System ist Diffusionskontrolliert und folgt unter der Annahme, dass aufeinandertreffende Monomere nicht wieder Dissoziieren, der Gleichung:

$$\frac{dP}{dt} = k_D [B]^2 \quad (\text{G 4.1})$$

Wobei k_D die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion, dP die Änderung der Produktkonzentration und B die verfügbare Monomerkonzentration darstellt.

4. Ergebnisse

Der erste messbare Punkt liegt bei 2075 Sekunden. Der Zustand des Systems zwischen 2075 und 4000 Sekunden entspricht den REM-Bildern in Abbildung 4.1.4. Die exakte Lage der Bilder im rheologischen Verlauf konnte nicht bestimmt werden.

Nach 3200 s erreicht das System seinen Gelpunkt. An diesem Punkt sind ausreichend Cluster zu einer makroskopischen Einheit verknüpft worden, dass Speicher- und Verlustmodul betragsmäßig gleich sind. Das System geht vom Sol- in den Gel-Zustand über. Nach überschreiten des Gelpunktes überwiegen die elastischen Eigenschaften des Films. Der mittlere Wert des zweidimensionalen Speichermoduls für den Gelpunkt liegt bei einer Temperatur von 120 °C bei $\mu' = 0,0349$ N/m. An dieser Stelle zeigt das REM-Bild der Silanschicht ein löchriges Netzwerk mit kreisförmigen Ausschnitten.

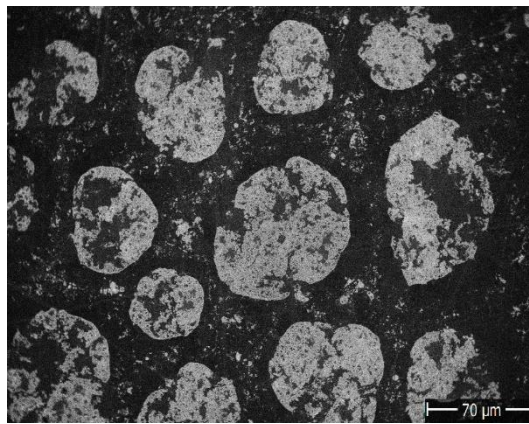


Abbildung 4.1.6: OTS-Schicht am Gel-Punkt bei 200facher Vergrößerung.

Die Löcher im Silannetzwerk sind ellipsoid bis rund geformt und entsprechen der bereits unter dem BAM beobachteten makromolekularen Filmstruktur (Abbildung 4.1.4). Die abgebildeten Aussparungen konnten in verschiedenen Größenordnungen bis zu einem minimalen Durchmesser von 5 μm nachgewiesen werden. Es wurde daher vermutet, dass immer wieder neue Ausschlüsse, durch die Besetzung größerer freier Flächen mit anschließender strömungsinduzierter Zusammenlagerung von OTS, gebildet werden. Der Verlauf einer Filmbildung, mit beständiger Monomerversorgung aus der Gasphase, wäre also die Entstehung immer kleinerer runder, bis ellipsoider Aussparungen, durch wiederholte Besetzung und anschließende Zusammenlagerung, bis hin zur vollständigen Besetzung.

Der Gelpunkt ist von besonderem Interesse für die Auswertung der Filmbildung, da seine Lage gut bestimmbar ist. Die optische Auswertung der besetzten Fläche am Gelpunkt ergibt, dass im Schnitt 63% der Fläche besetzt sind. Aufgrund der Strömungsrichtung des Argonstroms existiert eine Besetzungsdifferenz zwischen dem Filmbereich in Strömungsrichtung (68%) und dem gegenüber liegenden Probenbereich (58%).

4. Ergebnisse

Der in Strömungsrichtung liegende Probenbereich repräsentiert den ersten gebildeten Cluster, zwischen der äußeren Schale und dem Stempel. Wie für die Punktperkolation erwartet liegt die Besetzung nahe 69%. Die Schichtdicke des bereits ausgebildeten Netzwerks wurde ellipsometrisch ermittelt und liegt bei $2,7 \pm 0,02$ nm. Warum dieser Wert nicht repräsentativ für eine monomolekulare Besetzung mit aufgerichteten organischen Ketten ist, wird im späteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert (Abschnitt 4.1.4.1).

Kurz nach dem Erreichen des Gelpunktes flacht die Messkurve ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit verliert an Wichtigkeit gegenüber der Geschwindigkeit der Adsorption an den verbleibenden Plätzen. Mit steigender Besetzung wird die Filmbildung mehr und mehr Adsorptionskontrolliert.

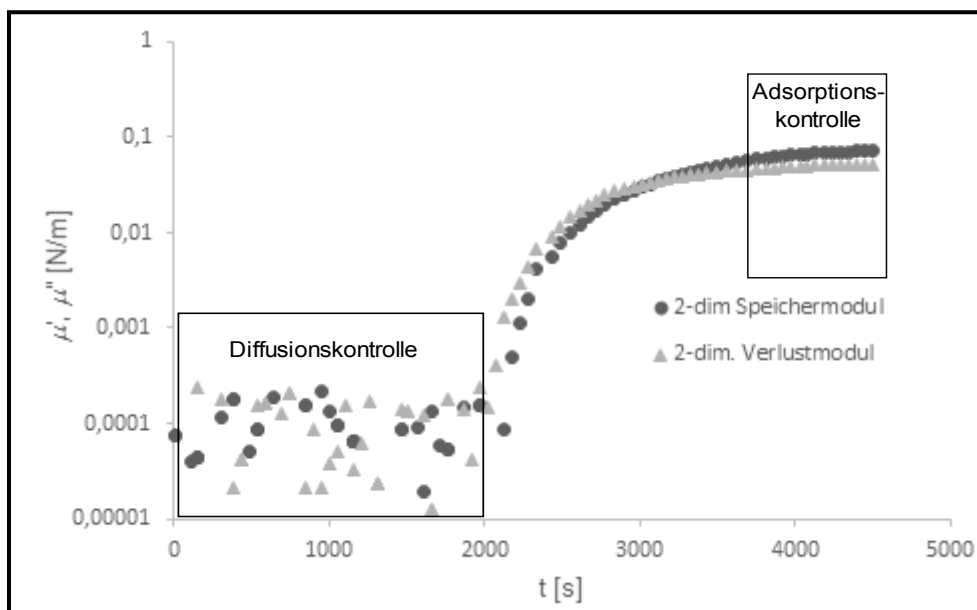


Abbildung 4.1.6: Zeitpunkte von Diffusions- und Adsorptionskontrolle während der Filmbildung.

Es wurde angenommen, dass an dieser Stelle, ähnlich wie bei einer Isotherme nach Langmuir, die Besetzung sich langsam einer monomolekularen Schicht annähert. Die rheologischen Eigenschaften bilden in diesem Fall jedoch kein Plateau. Die Filmeigenschaften und die Filmdicke stiegen verlangsamt aber beständig an. Die Polymerisation der OTS-Monomere verläuft schnell, im Gegensatz zur Adsorption selbiger. Durch diesen Effekt verhält sich die Messkurve der rheologischen Eigenschaften, während Mitte und Ende der Filmbildung, ähnlich wie eine Adsorptionsisotherme und ist somit ein gutes und wichtiges Werkzeug für die Überwachung und Einschätzung der Monomeradsorption sowie der Filmbildung. Sie folgt (nach 2200 s) der logarithmischen Gleichung:

$$y = 0,1045 \ln(x) - 0,8059$$

Diese Gleichung ist nur für die Besetzung bis zur ersten vollständigen monomolekularen Schicht gültig. Der Verlauf der Polyschichtbildung ist in Abschnitt 4.1.5.3 diskutiert.

4. Ergebnisse

Die Verlangsamung der Änderung der rheologischen Eigenschaften bei vollständiger Besetzung lässt vermuten, dass die Adsorption der Monomere an der Wasseroberfläche favorisiert ist gegenüber einer Adsorption an der neu gebildeten Polymerschicht. Die Adsorption verläuft weder nach Langmuir noch nach dem BET-Model.

4. Ergebnisse

4.1.4 Apparative Einstellungen

4.1.4.1 Einfluss des Probenvolumens auf die Schichtdicke

Die vorhergegangenen Experimente zeigen, dass die Filmbildung dreidimensional verläuft. Allerdings erscheint die Adsorption des Silans an die Wasserphase gegenüber der Adsorption an die Polymerschicht favorisiert, daher wurde vermutet, dass eine Reduktion des Probenvolumens ausreicht, um eine Reduzierung der Schichtdicke zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde zunächst das verwendete Eduktvolumen, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen reduziert und die entstandenen Filme erneut mit der REM untersucht. Um einen späteren Vergleichswert für rheologische Untersuchungen zu erhalten, wurden die Messungen zum Einfluss des Probenvolumens am Rheometer bei anliegender Messgeometrie durchgeführt. Die Abbildung 4.1.8 zeigt den Silanfilm nach Einschränkung des Probenvolumens von 0,2 ml auf 0,1 ml (links) und anschließend auf 0,04 ml (rechts) bei 800facher Vergrößerung.

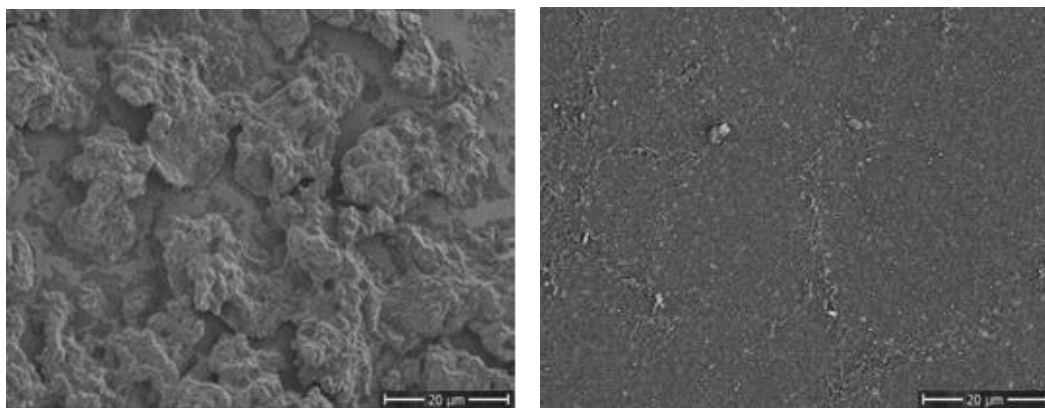


Abbildung 4.1.8: 800fache Vergrößerung eines OTS-Films bei eingeschränktem Probenvolumen, von 0,1 ml (links) und 0,04 ml (rechts).

Schon nach der ersten Einschränkung des Probenvolumens um 50% ist zu beobachten, dass die dreidimensionalen Strukturen deutlich abgenommen haben (Vergleich Abb. 4.1.2). Ein Probenvolumen von bis zu 0,02 ml, führt zu der Ausbildung eines gleichmäßigen, durchscheinenden Films auf der Wasseroberfläche. Erfolgt eine weitere Einschränkung des Probenvolumens, so ist der Erfolg der Filmsynthese, in Abhängigkeit von Temperatur und Durchflussgeschwindigkeit, unbeständig. Daher wurden 0,02 ml OTS als neues Standardvolumen festgelegt. Als Grund für die Multischichtbildung wurde die Diffusion von Wasser durch das hexagonale Silannetzwerk angenommen. Um den Einfluss des Probenvolumens auf die Schichtdicke weiter zu untersuchen, wurden, unter Verwendung verschiedener Probenvolumina, ellipsometrische Messungen der hergestellten Filme durchgeführt.

4. Ergebnisse

Zu diesem Zweck wurde OTS jeweils bei 120°C vorgelegt und verdampft, bis kein Silan mehr im Probengefäß vorhanden war. Anschließend wurde der entstandene Film auf einen Siliziumwafer gezogen und mithilfe der Ellipsometrie untersucht. Abbildung 4.1.9 zeigt die direkte Abhängigkeit des eingesetzten Volumens, zu der erhaltenen Schichtdicke.

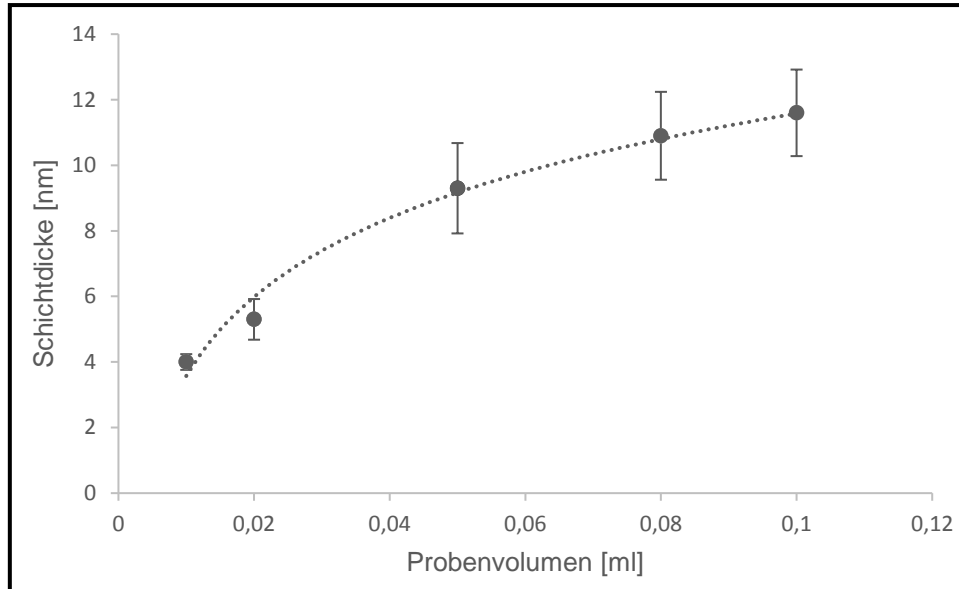


Abbildung 4.1.9: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken, in Abhängigkeit der verdampften Probenvolumina.

Die Versuchsreihe zeigt, dass die Schichtdicke direkt abhängig ist vom eingesetzten Probenvolumen, die überzählige Adsorption sich aber mit zunehmenden Volumen verlangsamt. Die Funktion, der Adsorption bei steigender Schichtdicke, folgt einem logarithmischen Verlauf mit der Gleichung:

$$y(x) = 3,4761 \ln(x) + 19,581$$

Anschaulich bedeutet dies, dass die Adsorption keinem Endpunkt entgegenstrebt. Eine Erhöhung des Probenvolumens hat immer eine Erhöhung der Schichtdicke zur Folge. Die starke Verlangsamung bei steigender Schichtdicke liegt vermutlich in der immer geringeren Verfügbarkeit von Wassermolekülen begründet. Dies würde die vorhergegangene Theorie unterstützen, dass die zur Kondensation benötigten Wassermoleküle aus der Subphase stammen und durch das stetig wachsende Silannetzwerk diffundieren müssen, um eine weitere Polymerschicht zu ermöglichen. Um die Theorie einer wasserdurchlässigen Polymerschicht weiter zu bestätigen, wurde ein geschlossener Silanfilm auf eine Wasseroberfläche aufgetragen und über Nacht im Laborbereich stehen gelassen. Der Versuch zeigt, dass das Volumen der Wasserphase, bei erneuter Überprüfung, deutlich abgenommen hat. Im weiteren Verlauf wurde daher versucht die Diffusionsfähigkeit der Wassermoleküle durch Temperaturkontrolle einzuschränken (Abschnitt 4.1.4.2).

4. Ergebnisse

Unter einem Probenvolumen von 0,02 ml OTS kam es zu einer erhöhten Zahl von Fehlmessungen. Die Wasseroberfläche wird nicht mehr vollständig besetzt. Die Berechnung des genauen Verlustfaktors, bei bekannter Besetzung, erfolgte durch gravimetrische Bestimmungen des verdampften Monomervolumens am Gelpunkt des Systems und ist in Abschnitt 4.1.2.3 erläutert.

Der aus der Ellipsometrie erhaltene systematische Fehler der Schichtdickenbestimmung liegt mit $\pm 0,02$ nm, bei dünnen Schichtdicken bei durchschnittlich 0,5%. Mit zunehmender Schichtdicke steigt der systematische Fehler zwar an, das prozentuale Verhältnis zum dazugehörigen Messwert ändert sich jedoch nicht. Dies zeigt, dass das erarbeitete Modell zum Fit der ellipsometrischen Messungen auch für Multischichtsysteme verwendet werden kann. Die Interpretation des Aufbaus verbleibt jedoch problematisch, da die Art der Zusammenlagerung der Tenside zum Aufbau einer Multischicht nicht aus dem Verlauf der ermittelten Schichtdicke bestimmt werden konnte. So wäre neben der Einlagerung neuer Tenside (Abbildung 4.1.10) mit unbekannter Richtung und Eintauchtiefe, auch der Aufbau von Tensiddoppelschichten oder ein abknicken der organischen Ketten denkbar.

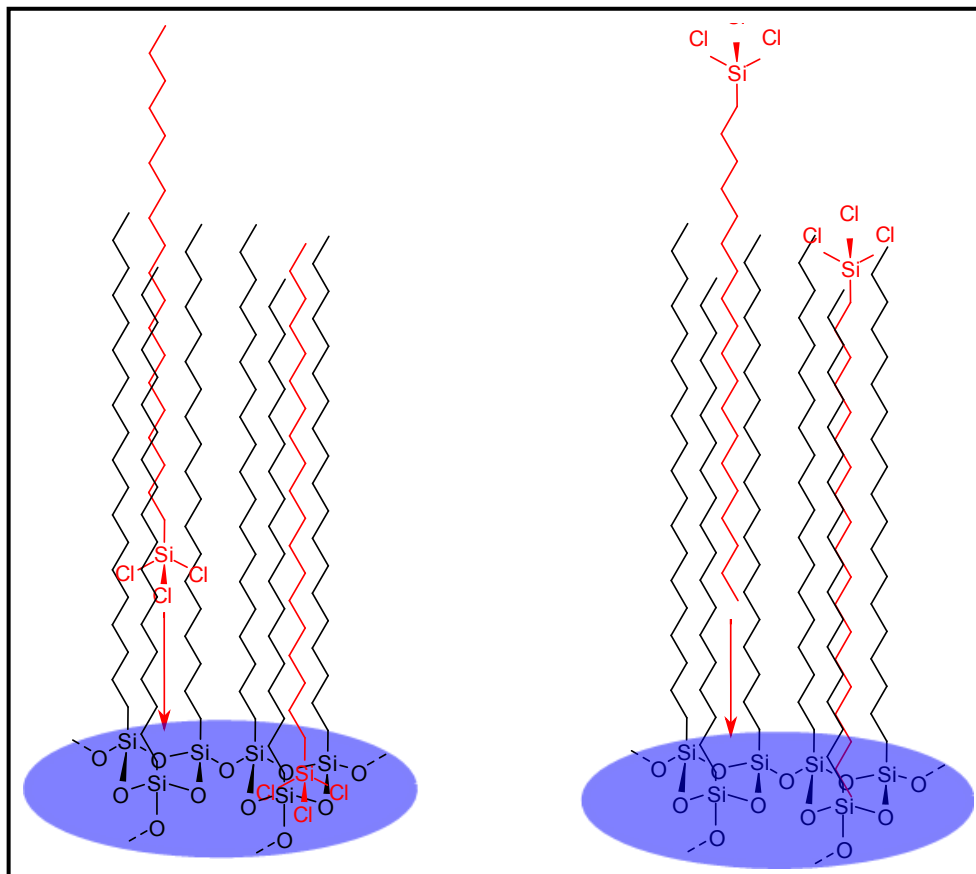


Abb. 4.1.10: Zwei mögliche Verläufe der OTS-Anlagerung bei der Bildung der Multischichten.

Mithilfe der ellipsometrischen Messungen konnten die geschlossenen Polymerfilme zuverlässig untersucht werden. Nicht vollständig geschlossenen Filme waren starken Abweichungen, abhängig vom Messpunkt unterworfen.

4. Ergebnisse

Der hier aufgeführte Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Probenvolumen gilt somit nur für den Aufbau von Multischichten über die monomolekulare Schicht hinaus und kann nicht für die Ermittlung der eigentlichen Adsorptionsisotherme verwendet werden. Auch eine mathematische Ableitung erwies sich nicht als sinnvoll, da bei dem Aufbau der Multischichten die Diffusion der Wassermoleküle entscheidend ist und nicht mehr die Bewegungen und Adsorption der Monomere auf der Oberfläche. Bedingt durch die schnelle Reaktion aufeinandertreffender Monomere und der Adsorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, liefern die rheologischen Zeittests die beste Übersicht über den Verlauf der Adsorptionsisotherme.

Allgemein liefert die Versuchsreihe folgende Erkenntnisse: Neben den bereits diskutierten Silanaerosolen erfolgt, nach abgeschlossener Besetzung der Wasserphase, eine zusätzliche Polymerisation über die monomolekulare Schicht hinaus. Die Adsorptionsgeschwindigkeit verlangsamt sich dabei mit steigender Schichtdicke, besitzt aber keinen Endpunkt. Somit können durch Einschränkung des Probenvolumens dünnere Filme gewonnen werden. Aufgrund des Verlustfaktors und seiner Abweichung ist eine zuverlässige Synthese der monomolekularen Schicht jedoch nicht möglich.

4. Ergebnisse

4.1.4.2 Verschiebung des Phasengleichgewichtes

Die Autopolymerisation von Silanen ist wasserinduziert. Da bei den Silanfilmen ein dreidimensionales Wachstum, deutlich über eine zweidimensionale Schicht hinaus, beobachtet werden konnte, besteht die Möglichkeit, dass die Verfügbarkeit von Wasser über der Subphase hoch genug ist um diese überzählige Netzwerkbildung zu ermöglichen. Durch das beständige Fluten des Reaktionsgefäßes mit trockenem Argon sollten überschüssige Wassermoleküle in der Gasphase bereits im Grundaufbau des Versuchs apparativ bedingt abgetragen werden. Dennoch finden überzählige Reaktionen statt. Ein möglicher Grund wäre die bereits vermutete Permeabilität des neu gebildeten Silanetzwerks. Aus diesem Grund sollte das allgemeine Bestreben des Wassers, die Subphase zu verlassen vermindert und so die Verfügbarkeit der Wassermoleküle gegenüber dem Netzwerk eingeschränkt werden. Da die Diffusion ein thermisch getriebener Effekt ist, wurde in der folgenden Versuchsreihe die Temperatur der Subphase gesenkt, indem das Reaktionsgefäß in ein Kühlbad eingelassen wurde.

Das Monomervolumen im Probengefäß betrug 0,05 ml und wurde bei 160 °C verdampft. Die Filmsynthese wurde bei einer Reaktionsphasentemperatur von 20, 15, 10, 5, 3 und 0 °C durchgeführt. Analog zu bisherigen Messungen wurde ein Siliziumwafer, vor der Filmbildung in der Wasserphase platziert. Die erhaltenen Filme wurden anschließend mithilfe der Ellipsometrie untersucht. Dabei ließ sich keine eindeutige Abhängigkeit der Filmdicke von der Reaktionstemperatur bei 5-20 °C feststellen. Bei einer Subphasentemperatur in der Nähe des Gefrierpunktes von Wasser (etwa bei 0-4 °C), war eine starke, aber unregelmäßige Erhöhung der erhaltenen Schichtdicke zu beobachten. Die entsprechenden Filme wurden daraufhin mit der Rasterelektronenmikroskopie genauer betrachtet, wobei deutliche strukturelle Änderungen auffielen. Abbildung 4.1.11 zeigt die entsprechenden REM-Bilder eines bei 3 °C erhaltenen Films.

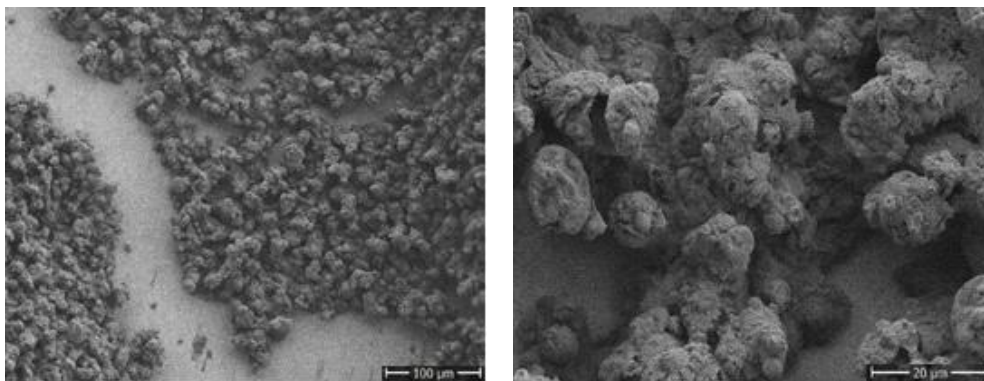


Abbildung 4.1.11: Auf gekühlter Wasserphase (3 °C) erzeugter Silanfilm bei 130facher (links) und 800facher (rechts) Vergrößerung.

4. Ergebnisse

Die sonst gleichmäßige Struktur der Filme besteht bei Kühlung der Subphase aus geflechtartigen Klüften und körnigen Silanansammlungen. Die flacheren Abstände (Klüfte) zwischen den Polymeranhäufungen sind auf Trocknungs- und temperaturinduzierte Ausdehnungseffekte zurück zu führen. Die eigentliche erhaltene Struktur der Filme sind die Polymerkörner. Q. Lei und C. Bain konnten zeigen, dass das Aufbringen schon kleinster Mengen eines kationischen Tensids ein Gefrieren einer auf 3 °C gekühlten Wasseroberfläche induzieren kann ^[73]. Eine solche lokale Änderung des Aggregatzustandes würde zur Ausbildung kleiner Eiskristalle führen, welche die Filmstruktur deutlich beeinflussen und eine Erklärung der abgebildeten körnigen Struktur des Silanfilms darstellen.

Da das Kühlen der Subphase nicht den erwünschten Effekt erzielte und in der Nähe des Gefrierpunktes zu keiner ebenmäßigen ultradünnen Schicht führte, wurde die Reaktionstemperatur der Subphase im weiteren Verlauf auf 20 °C belassen. Auf eine Erhöhung wurde verzichtet.

4.1.4.3 Einfluss der Verdampfungsgeschwindigkeit

Verschiedene apparative Einstellungen können ebenfalls Einfluss auf Schichtdicke und Struktur der erstellten Silanfilme haben. Eine hohe Verdampfungsrate korreliert, verständlicher Weise, mit einer höheren Monomerkonzentration im Gasstrom. Dies kann, wie bereits diskutiert, dazu führen, dass einzelne Monomere sich bereits im Trägergas zu größeren Aerosolen zusammenlagern und aufgrund der sehr schnellen Polymerisationsreaktion beim Auftreffen auf die Wasseroberfläche Faltenbildung und Multischichten begünstigen. Um zu überprüfen ob die Verdampfungsgeschwindigkeit einen Effekt auf die Struktur oder Dicke der Filme hat, wurden die rheologischen Eigenschaften der Filmbildung von OTS bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Anschließend wurde, analog zu den bisherigen Versuchen, ein Wafer durch den Film bewegt und mithilfe der Ellipsometrie die Schichtdicke bestimmt. Abbildung 4.1.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der zweidimensionalen Speichermoduln der Filmsynthese (Vollständige Verdampfung von 0,05 ml OTS), bei Verdampfungstemperaturen von 120 °C und 140 °C. Die über das Rheometer vorgegebene Amplitude betrug 0,1%, bei einer Frequenz von 1 rad/s.

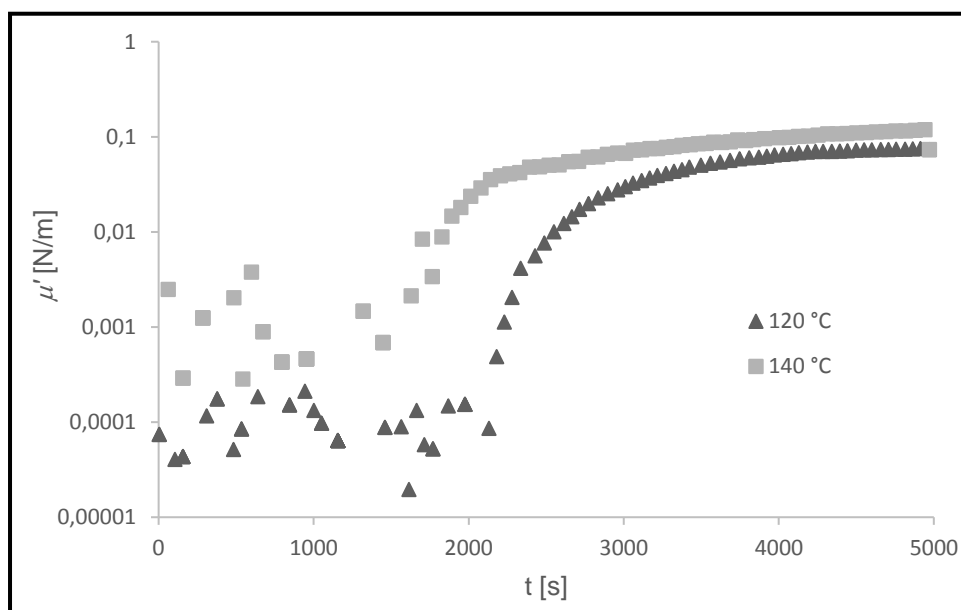


Abbildung 4.1.12: Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 und 140 °C.

Wie zu erwarten verläuft die Filmbildung schneller bei erhöhter Temperatur. Die Diffusionskontrolle nimmt aufgrund der stark erhöhten Teilchenzahl ab. Der durch anschließende Amplitudentests (Frequenz 1 rad/s) bestimmte durchschnittliche zweidimensionale Speichermodul steigt, bei einer Temperaturerhöhung von 20 °C um 43% von 0,113 N/m (120 °C) auf 0,162 N/m (140 °C). Bei einem mittleren Fehler von 10% für die maximalen Speichermoduln ist dies als signifikanter Unterschied zu betrachten.

4. Ergebnisse

Dabei ist interessant, dass die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung im gewählten Temperaturbereich keine eindeutige Änderung der Schichtdicke aufweist. Es wird daher vermutet, dass lediglich die Dichte des Polymernetzwerks erhöht wird. Eine mögliche Begründung dazu wäre die Bildung von Silanaerosolen in der Gasphase, die bei Kontakt mit der Wasserphase unmittelbar reagieren und daher einen geringeren Abstand besitzen, als durch Diffusion zusammengestoßene OTS-Moleküle. Die Amplitudentests zeigen, dass der linear-viskoelastische Bereich der Filme bei steigender Temperatur abnimmt. Dieser Zusammenhang zwischen steigendem Speichermodul und sinkendem LVE-Bereich wird bei späteren rheologischen Messungen bestätigt (Abschnitt 4.1.5.3).

Ab einer Versuchstemperatur von 300 °C aufwärts sind kurz bestehende Maximalwerte der rheologischen Eigenschaften in den Zeittests zu beobachten. Abbildung 4.1.13 zeigt den Zeittest einer OTS-Filmbildung bei einer Temperatur von 300 °C, einem Probenvolumen von 1 ml OTS, einer Deformation von 0,1 [%] und einer Frequenz von 1 rad/s.

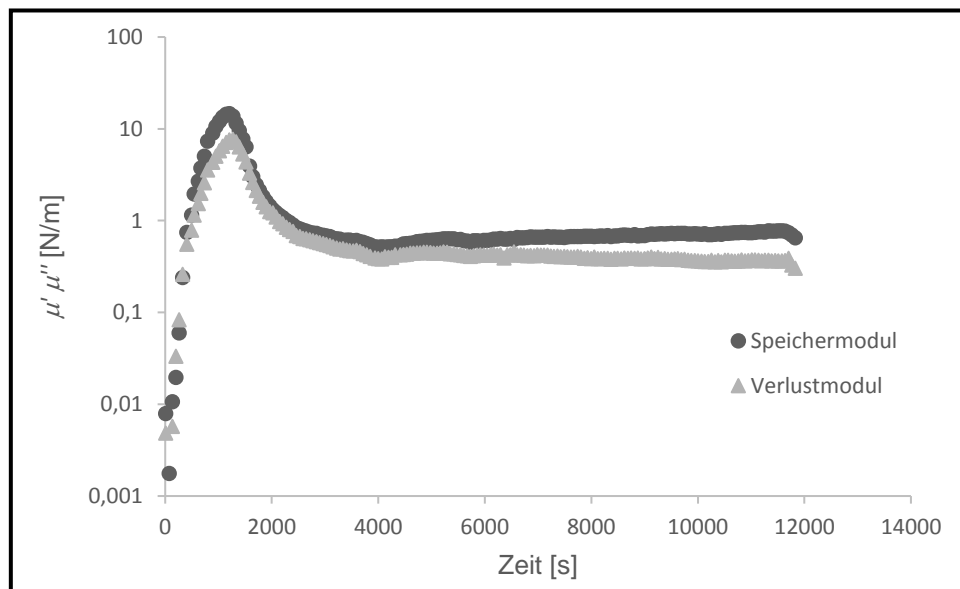


Abbildung 4.1.13: Zeittest von ODTS bei einer Verdampfungstemperatur von 300°C.

Das Maxima bildet sich 1142 s nach Beginn der Reaktion und 817 s nach Erreichen des Gelpunkts. Der Speichermodul erreicht dabei einen Wert von 14,56 N/m was etwa dem 100fachen des Maximalwertes bei 120 °C (0,113 N/m) entspricht. Durch die später erläuterte Beziehung von Speichermodul und Schichtdicke (Abschnitt 4.1.5.3) kann die Schichtdicke am Maximum des Zeittests auf einen Wert von 552,97 nm bestimmt werden. Diese Filmdicke erscheint höchst unwahrscheinlich, da bei einem Probenvolumen von 1 ml maximal eine Schichtdicke von 19,58 nm erreicht werden könnte. Die hohe Änderung ist eher auf die sich immer mehr verdichtende Polymerstruktur zurück zu führen. Es werden zwei mögliche Theorien zum plötzlichen Absinken des Speichermoduls aufgestellt.

4. Ergebnisse

Es wäre möglich, dass durch die schnelle Verdampfung eine flüssige OTS-Schicht auf dem Grundfilm gebildet wird und der osmotische Druck des Silans in Richtung der Wasserphase für einen Bruch des Films sorgt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass mit der starken Zunahme des Speichermoduls ein Absinken des LVE-Bereichs erfolgt. Durch die anliegende mechanische Spannung könnte so ein Filmbruch induziert werden. Die so entstehenden Schollen würden sich durch die noch hohe Zahl der zu Verfügung stehenden Bindungsstellen wieder verknüpfen. Die abgebrochene Schicht würde bei beiden Theorien in die Wasserphase absinken.

Um zu überprüfen welcher der beiden Theorien vorherrschend ist, wurde das Experiment wiederholt, allerdings auf einen Zeittest verzichtet. Durch das Ausbleiben der mechanischen Spannung während der Filmsynthese konnte, durch einen anschließenden Deformationstest, aus der Lage des ermittelten Speichermoduls auf eventuelle Phänomene während der Filmbildung geschlossen werden. Der Deformationstest zeigt einen deutlich erhöhten Speichermodul im Bereich von 14 N/m, verbunden mit einem sehr geringen LVE-Bereich. Dies spricht für einen scherinduzierten Filmbruch während der Messung, wobei auch die Bildung einer flüssigen OTS-Schicht auf dem Film nicht auszuschließen ist. Mit einem Speichermodul von 14,56 N/m ergibt sich der in Abbildung 4.1.14 dargestellte Verlauf des Speichermoduls mit zunehmender Verdampfungstemperatur.

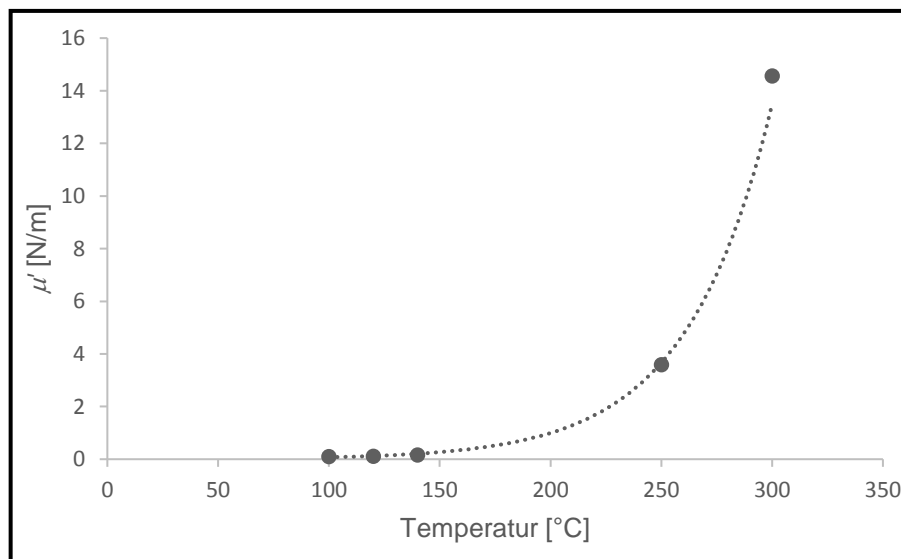


Abbildung 4.1.14: Verlauf des Speichermoduls bei steigender Verdampfungstemperatur.

Der Graph zeigt eine exponentielle Abhängigkeit ($y(x) = 0,0054e^{0,0261x}$) zwischen der gewählten Verdampfungstemperatur und dem erhaltenen Speichermodul. Es fällt auf, dass die Steigerung des Speichermoduls zwischen zwei Temperaturschritten bei hohen Temperaturen deutlich zunimmt. Da es sich bei der Verdampfung um einen, von der Temperatur, exponentiell abhängigen Prozess handelt, war dieser Effekt zu erwarten.

4. Ergebnisse

Die Versuchsreihe liefert folgende wichtige Erkenntnisse: Die Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit hat weniger einen Einfluss auf die Schichtdicke, wie zunächst vermutet, sondern auf die Materialeigenschaften des Films. Dabei sind die erhaltenen Filmeigenschaften exponentiell abhängig von der Verdampfungstemperatur und können bereits im Vorfeld berechnet werden. Durch dieses Phänomen können Silanfilme mit definierten, rheologischen Eigenschaften hergestellt werden.

Für die Monoschichtsynthese muss zunächst eine geringe Temperatur gewählt werden. Um ein gutes Mittelmaß zwischen Verdampfung und Zeitaufwand zu bilden wurde eine generelle Verdampfungstemperatur von 120 °C für die OTS Filme festgelegt.

4. Ergebnisse

4.1.4.4 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Durchflussgeschwindigkeit des Argonstroms hat einen direkten Einfluss auf die Verweilzeit des Monomers im Probengefäß. Ein schneller Argonstrom kann somit zu einem höheren Verlustfaktor führen, wobei ein langsamer Argonstrom die bereits diskutierten Aerosole begünstigen würde und zudem die Verweilzeit im PVC-Schlauch erhöht. Der Effekt der Strömungsgeschwindigkeit wurde für die Eingrenzungen schneller Argonstrom, mittlerer Argonstrom und langsamer Argonstrom durchgeführt. Die vorliegende Versuchsreihe wurde mit Octadecyltrichlorsilan bei einer Probengefäßtemperatur von 120 °C, verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und integriert in einen rheologischen Aufbau durchgeführt. Der entstandene Film wurde anschließend an verschiedenen Punkten im Reaktionsgefäß entnommen und mithilfe der Ellipsometrie auf seine Schichtdicke geprüft.

Bei der Untersuchung fällt auf, dass bei hoher Durchflussgeschwindigkeit ein Schichtdickengradient zwischen den zwei in Abbildung 4.1.15 dargestellten Probeentnahmepunkten gibt.

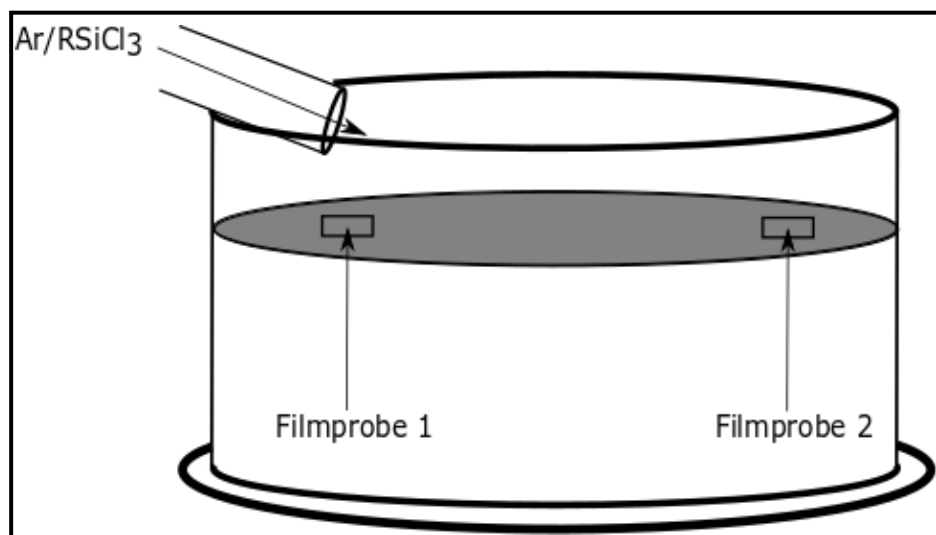


Abbildung 4.1.15: Versuchsaufbau mit abgebildeter Strömungsrichtung des Gasstroms.

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Argonstroms ist die an Punkt 2 entnommene Filmprobe um bis zu 12% dicker, als die an Punkt 1 entnommene. Dies ist klar auf die Strömungsrichtung des Gases und den Strömungsverlauf zurück zu führen. Durch Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit kann der Effekt eingeschränkt werden. Aufgrund der in diesem Abschnitt geschilderten Erkenntnisse werden die folgenden Versuche bei einem gleichmäßigen, konstanten, langsamen Argonstrom durchgeführt.

4. Ergebnisse

4.1.4.5 Der Verlustfaktor am Sol-Gel Übergang

Die durchschnittliche Besetzung am Gelpunkt der Filmbildung wird auf 63% angenommen (Abschnitt 4.1.3.2). Über diesen Wert sowie die Kenntnis der verfügbaren Fläche

$$A_{Ver} = \pi r_{au\ddot{a}u\ddot{a}en}^2 - \pi r_{innen}^2 = 2,85 \cdot 10^{15} \text{ nm}^2$$

lässt sich die Zahl der adsorbierten Moleküle und schlussendlich der Verlustfaktor des apparativen Aufbaus bestimmen. Zusätzlich wurden gravimetrische Messungen des bis zum Gelpunkt verbrauchten Silanvolumens für eine Verdampfungstemperatur von 120 °C durchgeführt. Durchschnittlich wurden dabei $m = 38,0 \pm 6,4$ mg Silan aus dem Probengefäß verdampft. Bei einer molaren Masse von $M(\text{Silan}) = 387,93$ g/mol haben somit

$$N = \frac{m}{M} N_A = 5,90 \cdot 10^{19}$$

Moleküle das Probengefäß verlassen.

Bei einer Belegung von 63% liegen am Gelpunkt $A_{Bes} = 1,80 \cdot 10^{15} \text{ nm}^2$ besetzt vor. Der mittlere Platzbedarf von OTS-Molekülen, nach Adsorption aus der Gasphase und anschließender Polymerisation, ist unbekannt. Daher wurde ein Durchschnittswert für den mittleren Platzbedarf von $a_{platz} = 0,33 \text{ nm}^2$ angenommen ^[38,71]. Damit ergibt sich eine Anzahl adsorbierter Moleküle zum Zeitpunkt des Sol-Gel Überganges von

$$N_{Ads} = \frac{A_{Bes}}{a_{platz}} = 5,45 \cdot 10^{15}$$

Von möglichen $N = 5,17 \cdot 10^{19}$ Molekülen adsorbierten demnach $N_{Ads} = 5,45 \cdot 10^{15}$. Aus dem Zusammenhang zwischen verfügbaren Plätzen und möglicher Besetzung ergibt sich, bei einer Verdampfungstemperatur von 120 °C, ein Verlustfaktor von

$$f_{Verlust} = \frac{N_{Ads}}{N} = 0,0009$$

Über 99% der verdampften Monomere adsorbieren demnach nicht auf der Wasseroberfläche. Aufgrund der immer langsamer verlaufenden Adsorption bei steigender Besetzung ist dieser Wert deutlich höher zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Filmsynthese.

Der Verlustfaktor ist erwartungsgemäß hoch. Eine gezielte Einspritzvorrichtung zur Zuführung von OTS-Monomeren, in der Gasphase und eine anschließende Verweilzeit, würden diese Schwachstelle beheben. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde aufgrund der schwierigeren Umsetzung kein derartiger Versuch unternommen.

4. Ergebnisse

4.1.5 Eigenschaften der ultradünnen Filme

4.1.5.1 Aufbau der rheologischen Messungen

Um die Filmbildung direkt beobachten und an geeigneter Stelle unterbrechen zu können sowie zur rheologischen Untersuchung der ultradünnen Silanfilme, wurde der Grundaufbau auf ein Rheometer der Firma Rheometrics appliziert.

Dazu wurde der Glasbehälter der Wasserphase (3) auf der Drehplatte des Rheometers befestigt und ein Plattenstempel als Messgeometrie in Kontakt mit der Subphase gebracht. Wie auch im Grundaufbau wird das Reaktionsgefäß abgedeckt, wobei darauf geachtet werden muss, dass der Stempel von der Abdeckung unberührt bleibt, da es sonst zu einer direkten Kraftübertragung zwischen der äußeren Schale und der Messgeometrie kommt. Der Silanfilm wird um den Rheologieaufsatz polymerisiert. Die übrigen apparativen Abschnitte sind analog zum Grundaufbau. Auch die in der Rheologie verwendeten Wasserphasen werden im Vorfeld der Messung mit einem Siliziumwafer präpariert. Die Apparatur wurde wie in Abb. 4.1.16 gezeigt aufgebaut und verwendet.

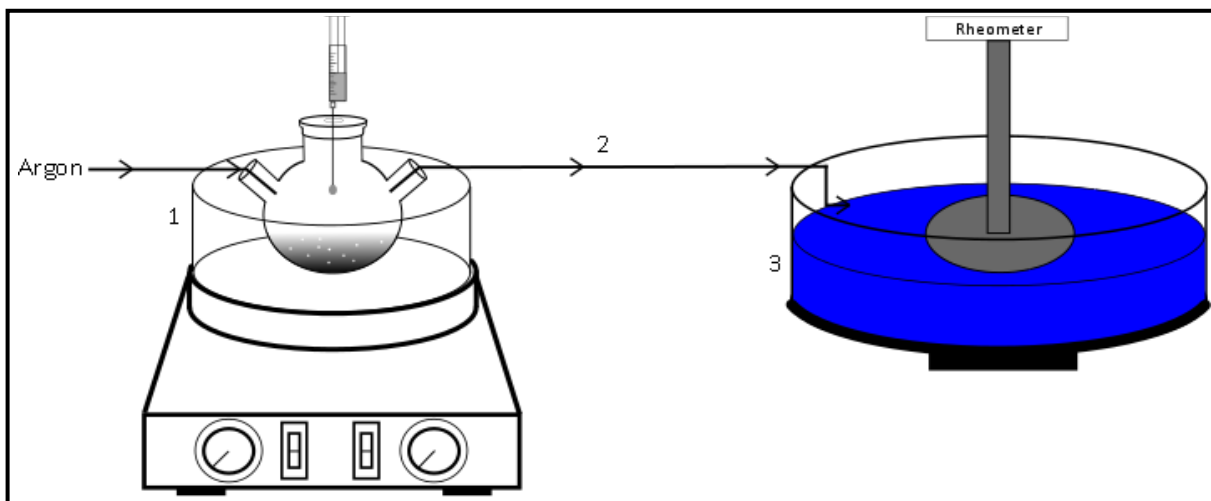


Abbildung 4.1.16: Versuchsaufbau mit anliegender Messgeometrie in Form eines Stempels.

Die Apparatur und ihre Inbetriebnahme sind in Abschnitt 3 („Durchführung“) im Detail vorgestellt. Mit dieser Applikation können über Zeit-, Amplituden-, und Frequenztests die erzeugten Schichten sowie die Filmbildung untersucht und der Synthesevorgang weiter optimiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse zu den rheologischen Eigenschaften der Filme in Abhängigkeit von Filmdicke und Art der Silane sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt. Zunächst wurde versucht eine monomolekulare Silanschicht auf der Wasserphase zu erzeugen. Dazu wurde ein Zeittest während der Filmbildung durchgeführt.

4. Ergebnisse

4.1.5.2 Erreichen der Monoschicht

Mit den erzielten Erkenntnissen und Optimierungen des Grundaufbaus wurde über einen rheologischen Zeittest und rechtzeitige Unterbrechung der Filmbildung versucht, eine monomolekulare bzw. eine noch dünnere Silanschicht auf einer Wasseroberfläche zu erzeugen. Dazu wurde das Probengefäß auf 120 °C erhitzt und das Reaktionsgefäß mit dem Rheometer verbunden. Nach dem Spülvorgang mit Argon wurden 0,02 ml OTS in das Probengefäß gegeben, ein langsamer Argonstrom eingestellt und die Bildung des Silanfilms über ein Zeitexperiment bei einer vorgegebenen Deformation von 0,1% und einer Frequenz von 1 rad/s überwacht. Abbildung 4.1.17 zeigt den resultierenden Zeittest der Polymerisation auf der Wasseroberfläche, ab dem Zeitpunkt der ersten messbaren Filmbildung. Ein späterer Frequenztest bestätigt, dass es sich bei der erzeugten ultradünnen Silanschicht um ein permanent vernetztes Netzwerk handelte.

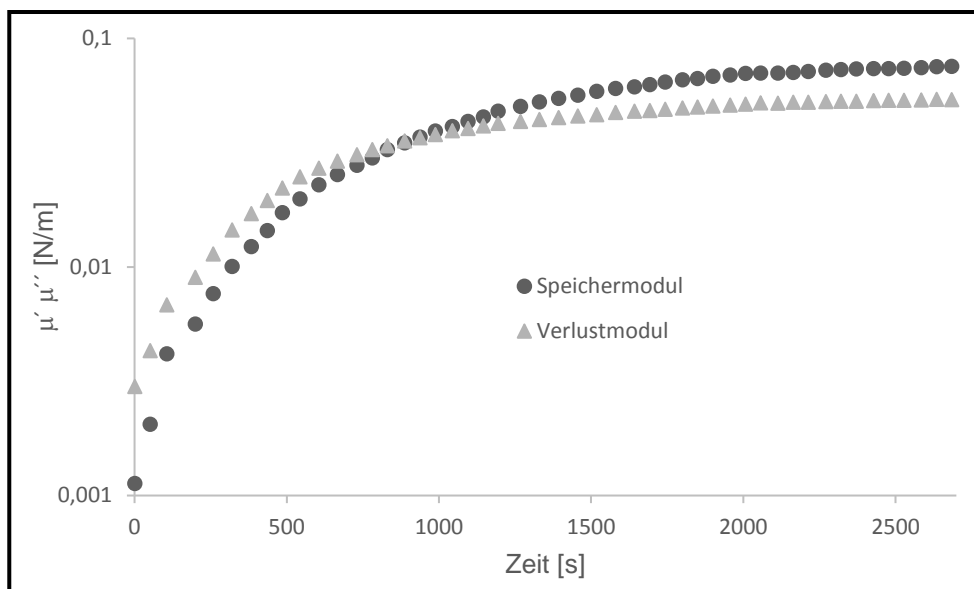


Abbildung 4.1.17: Zeittest von OTS bei einer Verdampfungstemperatur von 120°C.

Der Gelpunkt des Netzwerkes liegt bei $\mu' = 0,0349$ N/m. Ab einem Speichermodul von $\mu' = 0,07038$ N/m, zu einer Messzeit von 1957 s, ist das Ansteigen der rheologischen Eigenschaften stark verlangsamt, zudem erreicht der errechnete Verlustwinkel, wie in Abbildung 4.1.18 gezeigt, ebenfalls einen plateauähnlichen Zustand. Zu diesem Zeitpunkt wurde daher ein monomolekularer Film vermutet. Bei genauerer Untersuchung der Filme unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigte sich, dass eine optisch geschlossene Silanschicht existierte. Die ellipsometrisch festgestellte Schichtdicke betrug $3,04 \pm 0,02$ nm und kennzeichnet den dünnsten, während dieser Arbeit vermessenen vollständig geschlossenen OTS-Film. Der Wert liegt leicht über dem für eine monomolekulare Schicht erwarteten Wert. Verschiedene Effekte können jedoch zu einer Erhöhung der ellipsometrischen Werte führen.

4. Ergebnisse

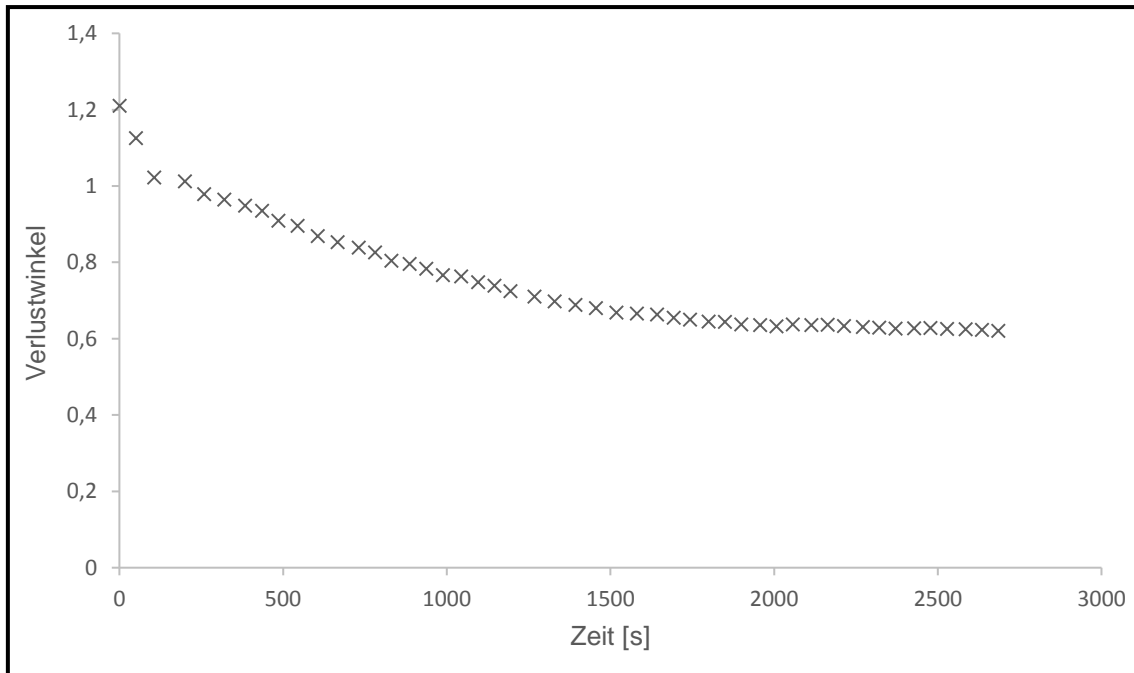


Abbildung 4.1.18: Verlauf des Verlustwinkels während eines Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 °C Verdampfungstemperatur.

So ist durch die im Vorfeld festgestellte überzählige Polymerisation anzunehmen, dass sich zwischen den organischen Ketten eine zusätzliche Hydrathülle befindet. Die Anlagerung von Wasser an die zu vermessene Schicht könnte Auswirkungen auf die erhaltene Phasendifferenz der Lichtwelle haben. Im Folgenden wurde versucht die Hydrathülle durch Trocknung zu entfernen, jedoch hatte dieses Vorgehen auch immer einen starken Einfluss auf die Filmstruktur und somit auf anschließende Ergebnisse. Zudem kann es durch den, notwendigerweise, anliegenden Zeittest, zu einer leichten Faltenbildung im Film kommen. Auch dieser Effekt hätte Auswirkungen auf die ellipsometrischen Messergebnisse. Wie bereits erwähnt ist auch Wasser keinesfalls eine ideale zweidimensionale Oberfläche. Durch die eingehende Gasströmung verstärkte, Kapillarwellen des Wassers werden ebenfalls einen Effekt auf die Filmdicke besitzen. Da die Lage der idealen Monoschicht nur abgeschätzt werden kann ist es schwierig selbige gezielt zu isolieren und die Ergebnisse klar zu interpretieren. An dieser Stelle sind die Oberflächeneffekte des Wassers, mit den verfügbaren Methoden, nicht von einer eventuellen Multischicht zu unterscheiden. Der Zeittest und die anschließende Untersuchung der entnommenen Proben legen nahe, dass eine monomolekulare Schicht bei langsamer Verdampfung existiert, jedoch die exakte Isolation und die nicht zweidimensionale Struktur der Oberfläche unumgängliche Probleme darstellen. Die in dieser Arbeit erhaltene OTS-Schichtdicke konnte ab diesem Punkt nicht weiter reduziert werden. Daher wurde angestrebt über eine Variation der Liganden am Siliziumatom eine weitere Verbesserung der Schichtdicke zu erhalten.

4.1.5.3 Rheologische Eigenschaften der OTS-Filme in Abhängigkeit der Schichtdicke

Um ein besseres Bild von den Materialeigenschaften der erzeugten OTS-Filme, dem Aufbau der dickeren Schichten und einen Vergleichswert für andere Silannetzwerke zu erhalten, wurden die rheologischen Eigenschaften der Silanfilme in Abhängigkeit von der vorherrschenden Schichtdicke, bestimmt. Dazu wurden je nach zu erreichender Filmdicke 0,01 bis 0,1 ml OTS in dem Probengefäß vorgelegt und bei 120 °C vollständig verdampft. Nach erfolgter Reaktion wurde der entstandene Film einem Amplitudentest unterzogen, aus dem sich der Speichermodul sowie der ideal-viskoelastische-Bereich (LVE-Bereich) ermitteln ließen. Anschließend wurde die Schichtdicke mithilfe der Ellipsometrie überprüft. Der Verlauf der zweidimensionalen Speichermoduln verschiedener Schichtdicken bei steigender Amplitude ist in Abbildung 4.1.19 abgebildet.

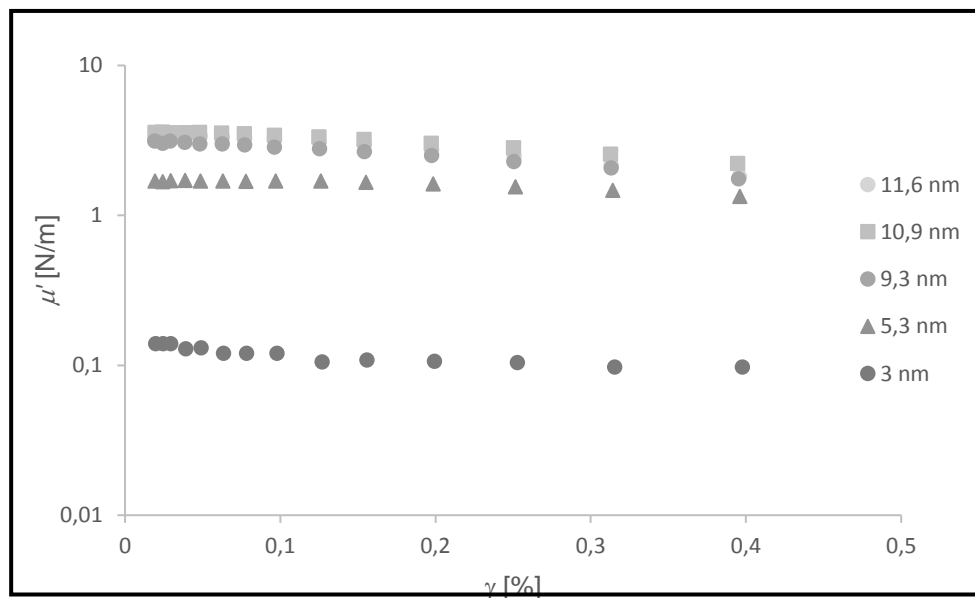


Abbildung 4.1.19: Verlauf der Speichermoduln bei steigender Deformation in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Als Vergleich dient die mithilfe des Zeittests erzeugte ultradünne Schicht mit einer Dicke von 3 nm. Der aus den Amplitudentests resultierende durchschnittliche maximale Speichermodul, die Schichtdicke sowie die Lage des LVE-Bereichs sind, zusammen mit den entsprechenden mittleren Fehlern, in Tabelle 4.1.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1.1: Rheologische Eigenschaften von OTS-Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Schichtdicke [nm]	μ' [N/m]	LVE [%]
3 ± 0,0	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01
5,3 ± 0,2	1,78 ± 0,53	0,11 ± 0,05
9,3 ± 0,6	3,01 ± 0,95	0,07 ± 0,03
10,9 ± 1,4	3,59 ± 0,78	0,04 ± 0,01
11,6 ± 1,3	3,77 ± 0,77	0,03 ± 0,01

4. Ergebnisse

Es ist ersichtlich, dass der Speichermodul mit ansteigender Schichtdicke zunimmt, während der linear-viskoelastische-Bereich abnimmt. Die Filme werden zudem mit wachsendem Durchschnitt immer anfälliger für Abweichungen. Dies liegt daran, dass der Aufbau eines polymolekularen Films mit steigender Dicke nicht nur dem statistischen Effekt der Adsorption unterworfen, sondern auch Abhängig von dem Auftreten der Diffusion von Wassermolekülen aus der Subphase durch das Silannetzwerk ist. Durch diesen Effekt steigt der mittlere Fehler der Schichtdicken mit steigender Dicke an. Der mittlere Fehler der zweidimensionalen Speichermoduln sinkt, trotz dieser Erhöhung, mit steigender Filmdicke (>3 nm) prozentual. Dies liegt daran, dass die Abhängigkeit zwischen μ' und d mit steigender Besetzung abnimmt. Die Abhängigkeit zwischen den beiden Größen ist in Abbildung 4.1.20 dargestellt.

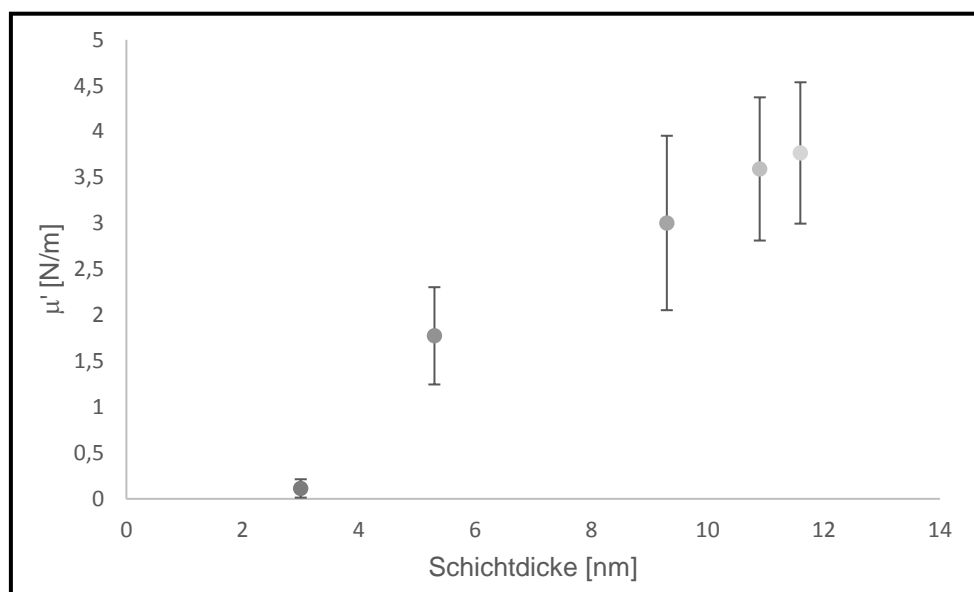


Abbildung 4.1.20: Verlauf des zweidimensionalen Speichermoduls mit steigender Filmdicke.

Der Verlauf der rheologischen Eigenschaften folgt der logarithmischen Gleichung:

$$y(x) = 2,6393 \ln(x) - 2,7411$$

Sie repräsentiert die Änderung der rheologischen Eigenschaften mit steigender Schichtdicke nach der vollständigen Ausbildung der monomolekularen Grundschicht. Mit dieser Gleichung lassen sich die, für gewünschte Materialeigenschaften, benötigten Dicken ablesen.

Die Regression der rheologischen Eigenschaften auf eine ideale Monoschicht mit einem angenommenen Durchmesser von 2,7 nm liefert einen negativen Speichermodul von $\mu' = -0,12$ N/m. Dieses unrealistische Ergebnis zeigt, dass es einen Unterschied im Verhalten der Materialeigenschaften der Filme bei steigender Schichtdicke geben muss. Aus diesem Grund wurde zunächst der zweidimensionale Young-Modul der Filme berechnet und anschließend mit dem dreidimensionalen verglichen (Siehe Abschnitt 2.4.1.2).

4. Ergebnisse

Dazu wurde eine Poissonzahl von $\nu = 0,5$ für den OTS-Film angenommen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4.1.2 abgebildet.

Tabelle 4.1.2: Berechneter zweidimensionaler E-Modull von OTS-Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Schichtdicke [nm]	μ' [N/m]	E_2 [N/m]
$3 \pm 0,0$	$0,11 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,03$
$5,3 \pm 0,2$	$1,78 \pm 0,53$	$5,33 \pm 1,59$
$9,3 \pm 0,6$	$3,01 \pm 0,95$	$9,02 \pm 2,85$
$10,9 \pm 1,4$	$3,59 \pm 0,78$	$10,78 \pm 2,34$
$11,6 \pm 1,3$	$3,77 \pm 0,77$	$11,30 \pm 2,31$

Der Zusammenhang zwischen dem dreidimensionalen und dem zweidimensionalen Young-Modul kann über die Schichtdicke d , durch die Gleichung G 4.3 beschrieben werden.

$$E_3 \cdot d = E_2 \quad (\text{G 4.3})$$

Wird $\frac{E_2}{d}$ gegen d aufgetragen, kann über den Verlauf die Änderung der Materialeigenschaften abgeschätzt werden.

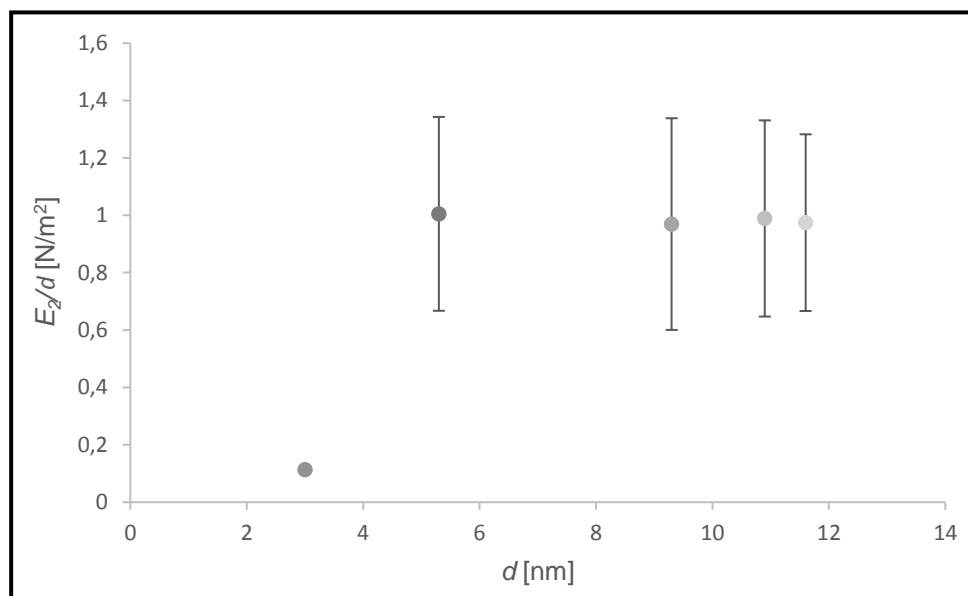


Abbildung 4.1.21: Verlauf von $\frac{\mu'}{d}$ bei steigender Schichtdicke.

Der lineare Verlauf des dreidimensionalen Young Moduls der polymolekularen Schichten ist ein Hinweis darauf, dass mit fortschreitender Schichtdicke immer das gleiche Material erhalten wird. Der Verlauf verdeutlicht zudem die Sonderstellung der nahezu monomolekularen Schicht. Die dünnsten gemessenen Schichten besitzen andere Eigenschaften als das dichtere dreidimensionale Polymernetzwerk. Dies ist eine Erklärung dafür, dass nicht einfach mit Hilfe von, für die Polyschichten erarbeiteten, Gleichungen auf die Eigenschaften der monomolekularen Schicht extrapoliert werden kann.

4. Ergebnisse

Es ist jedoch nachweislich gelungen, eine ultradünne OTS-Schicht nahe einer monomolekularen Schicht zu erzeugen, deren Eigenschaften sich von denen der Multischichten unterscheiden.

Neben dem Verlauf des zweidimensionalen Speichermoduls, wurde auch der Verlauf des LVE Bereichs in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen.

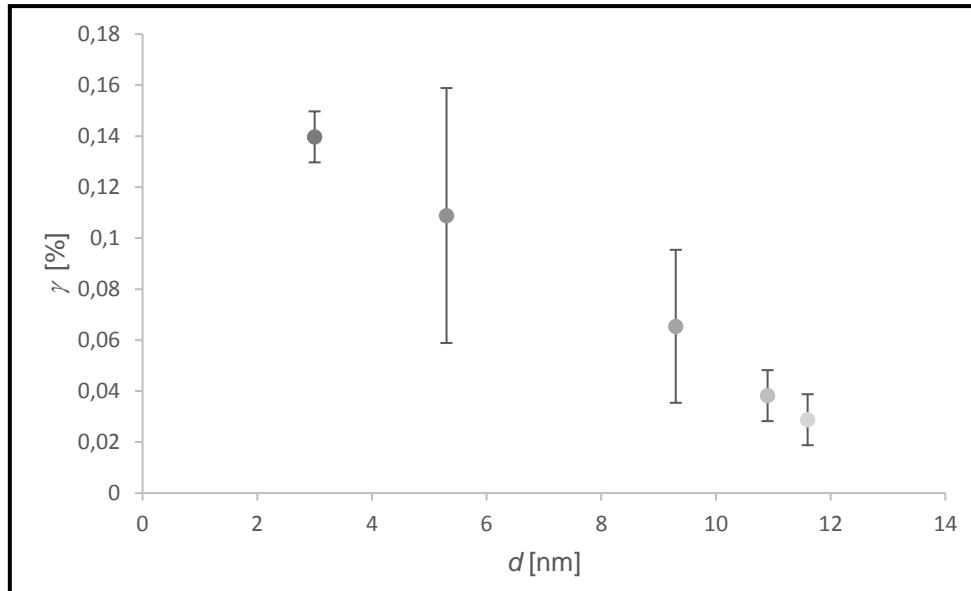


Abbildung 4.1.22: Verlauf des linear-viskoelastischen Bereiches mit steigender Filmdicke.

Wie zu erwarten nimmt der LVE Bereich mit steigendem Speichermodul ab. Auch hier sinkt die Anfälligkeit der Netzwerkeigenschaften mit zunehmendem Querschnitt. Zeitgleich erreicht mit steigender Filmdicke der Verlustwinkel einen Plateauwert.

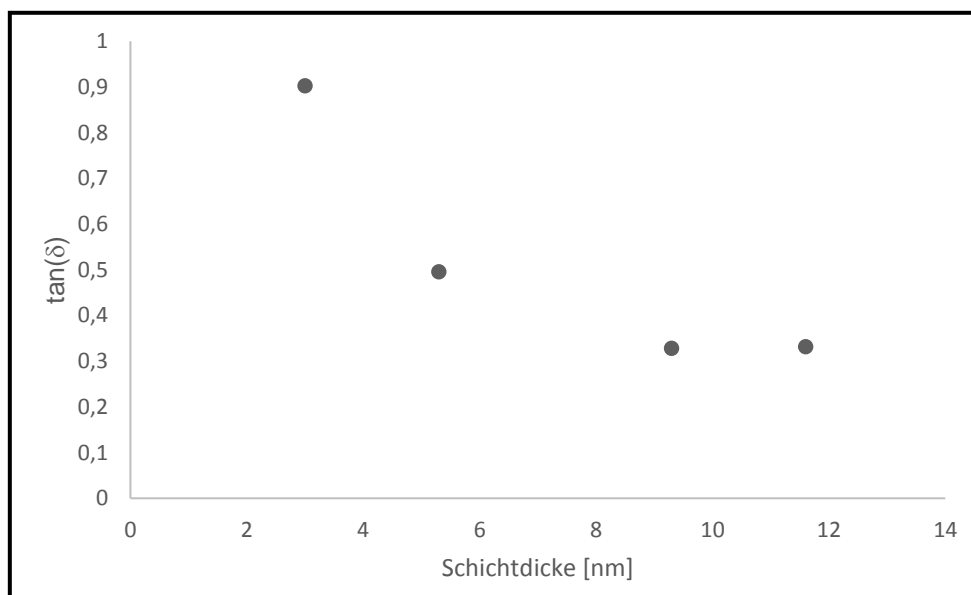


Abbildung 4.1.23: Verlauf des Verlustwinkels δ mit steigender Schichtdicke.

4. Ergebnisse

Der Verlauf des Verlustwinkels zeigt, dass der Festkörperanteil der Filme mit steigender Schichtdicke zunimmt. Ebenso steigt auch die Resistenz der Polymernetzwerke gegen Deformation, wobei vorliegende Verformungen aber immer schlechter kompensiert werden können. Der Polymerfilm bekommt ein keramikartiges Profil.

Die rheologischen Experimente zeigen, dass es einen unterschied in den Materialeigenschaften der Polyschichten und der Monoschicht gibt. Zudem wird deutlich, wie störanfällig die erzeugten Filme gerade bei einem mittleren Filmquerschnitt sind. OTS-Filme in der wissenschaftlichen Literatur sind zumeist auf einer festen Oberfläche immobilisiert und besitzen daher einen deutlich höheren Young-Modul ^[40,74]. Analog zu den hier gezeigten Experimenten steigt dieser ebenfalls mit zunehmender Schichtdicke an und erreicht bei hohen Dicken ($d > 80$ nm) einen Plateuwert ^[75].

4. Ergebnisse

4.1.5.4 Variation der Liganden

Es ist ersichtlich, dass über die Gasphasenadsorption gezielt ein ultradünner OTS-Film nahe der monomolekularen Schicht synthetisiert werden kann. Eine perfekte Monoschicht verbleibt jedoch weiter einer Herausforderung. Ein anderes Silan könnte sich als geeigneteres Monomer herausstellen. Aus diesem Grund wurden die Liganden des OTS-Moleküls einzeln ausgetauscht und die Eigenschaften der entstehenden Schichten durch rheologische Messungen ermittelt. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Länge der organischen Kette schrittweise von 18 Kohlenstoffatomen auf 10 reduziert. Dabei sinkt das ermittelte Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul mit abnehmender Kettenlänge und die Netzwerke werden viskoser. Tabelle 4.1.3 zeigt die ermittelten zweidimensionalen Speichermoduln für die Schichten nahe der Monoschicht (μ'_{Mono}) und ein vollständig verdampftes Probenvolumen von 0,1 ml Silan ($\mu'_{0,1ml}$).

Tabelle 4.1.3: Rheologische Eigenschaften verschiedener Silane in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Kettenlänge	18	16	14	12
μ'_{Mono} [N/m]	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,19 ± 0,04	-
$\mu'_{0,1ml}$ [N/m]	3,77 ± 0,77	2,30 ± 0,27	1,80 ± 0,41	1,72 ± 1,02

Für eine Kettenlänge von <10 Kohlenstoffatomen konnte kein elastisches Netzwerk, unabhängig vom verdampften Monomervolumen, erhalten werden. Die Beobachtung, dass Decyltrichlorsilan nicht in der Lage ist ein elastisches Netzwerk zu bilden deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur und scheint auch durch die Auftragung der Monomere durch Gasphasenadsorption nicht realisierbar ^[40]. Als Grund wird der schwache amphiphile Charakter der Silane angenommen. Dadurch kommt es bei kleiner Kettenlänge nur zu einer mangelnden Ausrichtung und einem Aufliegen der Moleküle auf der Wasseroberfläche, wodurch eine durchgehende Polymerisation verhindert wird. Bei Dodecyltrichlorsilan konnte kein Wert für eine monomolekulare, aber für eine Multischicht erhalten werden. Ähnlich wie bei Decyltrichlorsilan wird angenommen, dass ein Aufliegen der Monomere die Polymerisation verhindert, dies aber durch die später erhöhte Silankonzentration ausgeglichen werden kann.

Mit ansteigender Kettenlänge sinkt der ermittelte zweidimensionale Speichermodul der ultradünnen Filme, nahe der monomolekularen Schicht. Bei Erhöhung des Probenvolumens und somit der Schichtdicke steigt jedoch der Speichermodul mit ansteigender Kettenlänge an. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte der, mit der Kettenlänge, sinkende fluide Charakter der Silane sein, durch den das Bestreben der Monomere an die bereits entstandene Silanschicht zu adsorbieren ebenfalls sinkt. Dieser Effekt könnte den entscheidenden Schritt von Poly- zur Monoschicht bedeuten, da auf diese Weise dreidimensionale Ausprägungen vermieden werden.

4. Ergebnisse

Neben der Länge der organischen Ketten wurden auch die übrigen Substituenten am Silan variiert. Werden die reaktiven Chlorgruppen gegen Methoxygruppen ausgetauscht, so verringert sich die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion enorm. Während sich das Netzwerk der halogenierten Form innerhalb von Sekunden ausbildet, dauert die Netzwerkbildung bei Octadecyltrimethoxysilan über 24 Stunden. Zudem muss bei dieser Variante im Vorfeld der Reaktion Säure in die Wasserphase hinzugegeben werden. Da sich diese Filme aufgrund der langen Reaktionszeit und dem Verdampfen der Subphase, nur schlecht rheologisch untersuchen lassen, wurde zunächst nur ein einzelner Ligand ausgetauscht und Octadecyldichlormethoxysilan (ODMS). Analog zu den ersten OTS-Filmen wurden 0,1 ml ODMS bei 160 °C verdampft und über eine Wasseroberfläche geleitet. Dabei fällt auf, dass die mit dem bloßen Auge sichtbare Schichtdicke deutlich abnimmt. Aus diesem Grund wurde der ODMS-Film auf einen Siliziumwafer ausgetragen und unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop vergrößert. Abbildung 4.1.2.7 zeigt den entstehenden Film (rechts) im Vergleich mit dem analog entstandenen OTS-Film (links).

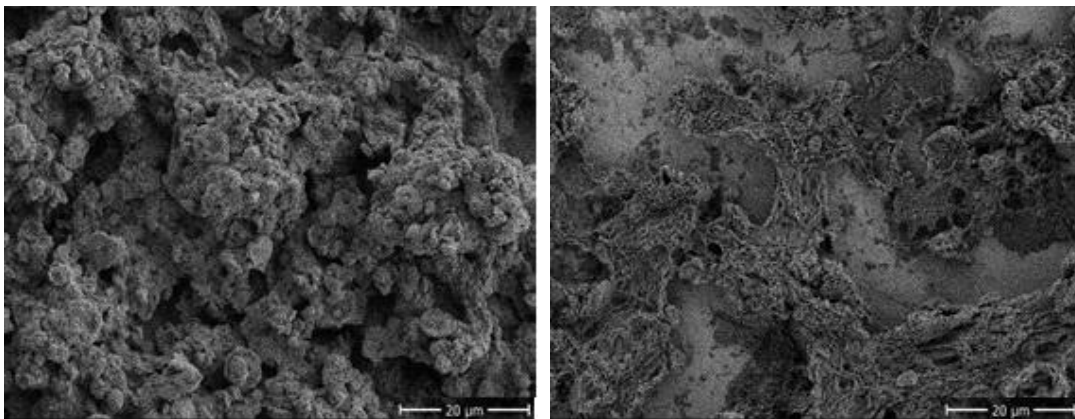


Abbildung 4.1.24: REM Bilder einer 800fach vergrößerten OTS-Schicht (links) und einer ODMS-Schicht (rechts).

Neben den Strukturunterschieden ist ersichtlich, dass die dreidimensionalen Strukturen deutlich abgenommen haben. Wie bereits im Vorfeld diskutiert, haben feine Unterschiede in der Verdampfungstemperatur keinen derartigen Einfluss auf die Schichtdicke eines Silanfilms. Es wurde somit angenommen, dass die verlangsamte Reaktion für eine bessere Abtragung überzähliger Monomere sorgt. Da dieser Effekt ein wichtiger Schritt in Richtung der angestrebten monomolekularen Schicht sein könnte, wurde anschließend ein Zeittest der ODMS-Filmbildung durchgeführt und der Siloxanfilm ellipsometrisch untersucht

Dadurch wurde bei einem Speichermodul von 0,143 N/m eine Schichtdicke von 2,93 nm erhalten. Dabei entsprechen die rheologischen Eigenschaften der ODMS-Schicht, denen der OTS-Schicht. Es wird, wie erwartet, das gleiche [O-Si-O] Netzwerk, bei verringerter Schichtdicke, erhalten.

4. Ergebnisse

Die Kombination der ermittelten Tendenzen könnte die Synthese einer monomolekularen Schicht vereinfachen. Wie beschrieben vermindert sich die zusätzliche Adsorption mit sinkender Kettenlänge und Anzahl der Methoxygruppen. Es wird daher vermutet, dass Tetradecyltrimethoxysilan ein geeigneteres Monomer für eine monomolekulare Schichterzeugung aus der Gasphase darstellt. Dieser Ansatz konnte aus Zeitgründen nicht weiterverfolgt werden, stellt jedoch eine für künftige Arbeiten interessante Theorie dar.

4.1.6 Funktionalisierung der OTS-Filme

Um die Möglichkeiten der entwickelten Methodik auszuschöpfen und weitere Anwendungsmöglichkeiten für die ultradünnen Silanfilme zu erschließen, wurde versucht die erzeugten Schichten zu funktionalisieren. Dies erfolgte durch Copolymerisation verschiedener Silane sowie durch das Einschließen von Laurinsäure und magnetischen Nanopartikeln in den Polymerfilmen. Die Funktionalisierung erfolgte dabei immer, direkt während der Synthese, durch Vorlage eines oder mehrerer Stoffe auf der Wasseroberfläche.

4.1.6.1 Copolymerisation von OTS und OMDS

Um Filme mit definierbaren Eigenschaften herzustellen wurde die Möglichkeit der Copolymerisation von Octadecyltrichlorsilan und Octadecyldichlormethoxysilan (OMDS) untersucht. Da beide Silane aufgrund ihres spezifischen Siedepunktes nicht gleichzeitig verdampft werden können, wurde der durch REM- und BAM-Aufnahmen nachgewiesene Verlauf der Filmbildung ausgenutzt (Abschnitt 4.1.3). Zunächst wurden 0,01 ml OTS im Probengefäß vorgelegt und bei 120 °C verdampft. Dabei sollte sich die in Abbildung 4.1.4 gezeigte löchrige Filmstruktur ausbilden. Anschließend wurden 0,01 ml OMDS vorgelegt, verdampft und über die bereits entstandene löchrige OTS-Schicht geleitet. Dabei sollte sich das Copolymer in die Aussparungen setzen und durch Polymerisation mit der OTS-Schicht einen Polymerfilm mit den gemischten Eigenschaften beider Silane ausbilden. Abbildung 4.1.26 zeigt das Bild des entstandenen Polymerfilms unter dem REM bei 800facher Vergrößerung.

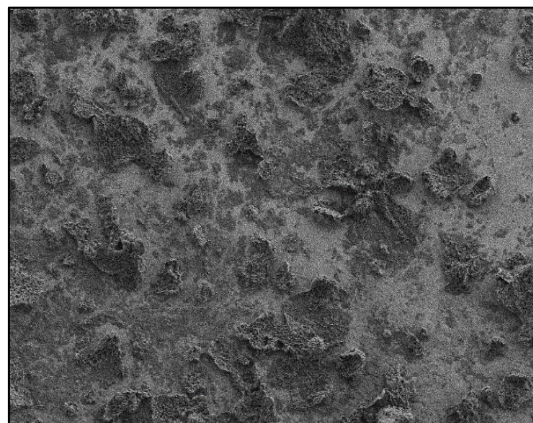


Abbildung 4.1.25: Co-polymerisierter Film aus OTS:OMDS (1:1) bei 800facher Vergrößerung.

Die Silanschicht zeigt gemischte strukturelle Eigenschaften der beiden verwendeten Silane (Vergleich Abbildung 4.1.24). Eine Copolymerisation scheint also generell möglich. Auf diese Weise könnten Filme mit, über das Monomerverhältnis gesteuerten, maßgeschneiderten rheologischen Eigenschaften erzeugt werden. Die Untersuchung dieser Filme bleibt an dieser Stelle jedoch zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

4. Ergebnisse

4.1.6.2 Magnetische ultradünne Filme

Ultradünne Filme mit magnetischen Eigenschaften hätten ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten vorzuweisen. Daher wurde versucht magnetische Nanopartikel (Magnetit (Fe_3O_4)) in die Filmstruktur einzuschließen. Zu diesem Zweck wurde eine wässrige Lösung von, mit Laurinsäure ummantelten, Magnetitpartikeln im Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend mit einer Silanschicht überzogen. Die Laurinsäure fungierte dabei als Abstandhalter zwischen den Magnetitpartikeln und sorgte für deren Wasserlöslichkeit. Die verwendeten Nanopartikel wurden von Frau Elena Zwar im Rahmen ihrer Promotion synthetisiert ^[66].

Um einen ausreichend dicken und stabilen Polymerfilm für den Einschluss zu erhalten, wurden 0,2 ml OTS bei 120 °C verdampft und mit dem Argonstrom über eine hochkonzentrierte Nanopartikel-/Wasser-Phase geleitet. Der entstandene Film wurde anschließend, um überschüssige Anlagerungen von Magnetit abzustreifen, auf eine reine Wasserphase gebracht. Aufgrund der eventuellen Schädlichkeit der Partikel wurde der Versuch unter einem Abzug, abseits vom Rheometer, durchgeführt. Durch diesen Versuchsaufbau ließen sich magnetische Filme synthetisieren, die sensitiv genug waren, um auf das Magnetfeld eines Magnetrührers zu reagieren und mit einem kleinen Magneten über eine Wasseroberfläche bewegt werden konnten. Abbildung 4.1.26 zeigt die REM Aufnahmen der bei diesem Experiment erhaltenen Filme bei 800- (links) und 10000facher (rechts) Vergrößerung.

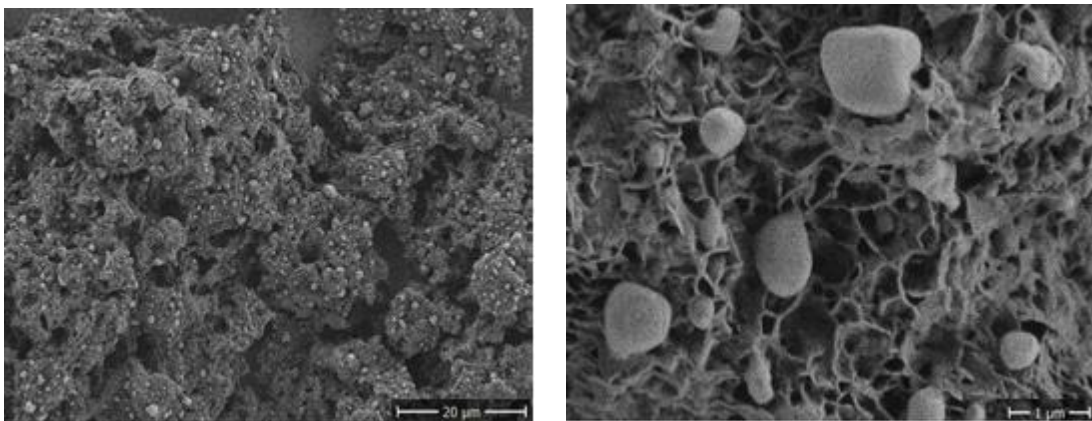


Abbildung 4.1.26: Mit Magnetit durchsetzter OTS-Film bei 800- und 10000facher Vergrößerung.

Der Silanfilm weist eine wabenartige Struktur auf, die mit Polymerkapseln übersät ist. Es wurde angenommen, dass es sich bei den runden Strukturen um Aggregationen der Nanopartikel handelt. Die wabenartige Struktur des Films legt nahe, dass die Partikel durch die Polymerisation des Netzwerkes durch den Film nach oben gedrückt und dabei eingeschlossen wurden. Grund für die Zusammenlagerung ist wahrscheinlich das Abstreifen der Laurinsäure und die damit verbundene Aggregation in wässrigen Medien.

4. Ergebnisse

Die ovalen Strukturen sind bis zu einem Mikrometer groß und übertreffen somit die eingesetzten Nanopartikel um den Faktor 500. Um zu überprüfen, ob die Polymerkugeln aggregierte Nanopartikel enthalten, wurden EDX-Aufnahmen von besetzten und unbesetzten Arealen des Silanfilms aufgenommen und miteinander verglichen. Dazu wurde die verwendete Probe unter dem REM mit einer Energie von 15 keV bestrahlt und die Antwort des Systems gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 4.1.27 und 4.1.28 dargestellt. Abbildung 4.1.27 zeigt das EDX-Spektrum für die unbesetzte Filmoberfläche. Der charakteristische Eisenpeak bei 6,4 keV fehlt. Die Intensität der übrigen erhaltenen Signale ist nicht ausschlaggebend für die Zusammensetzung des Films.

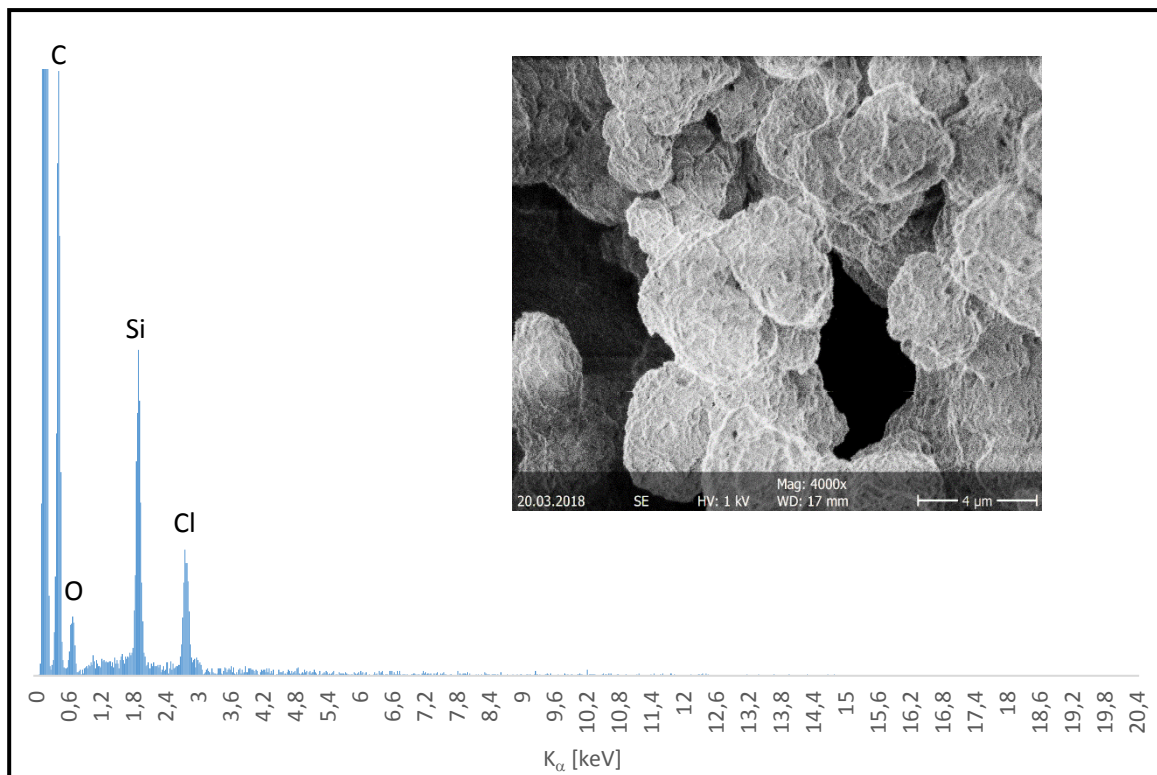


Abbildung 4.1.27: EDX-Spektrum bei 15 keV und REM-Bild der undurchsetzten OTS-Schicht.

Das erhaltene Spektrum entspricht den Erwartungen für einen nicht mit Magnetit durchsetzten Polymerfilm. Die Silanschicht ist ausreichend dick, um eine Anregung tiefer liegender Magnetitpartikel durch das oberflächenselektive REM zu verhindern.

Neben der hier gezeigten Struktur, wurden auf der gleichen Filmprobe auch die mit Aggregaten durchsetzten wabenartigen Strukturen erhalten. Diese wurden analog zum ersten Experiment ebenfalls mit einer Energie von 15 keV bestrahlt. Das erhaltene Spektrum sowie das dazugehörige Bild des bestrahlten Areals sind Abbildung 4.1.28 dargestellt. Der direkte Vergleich beider Spektren bestätigt die Theorie, dass die in Wasser gelösten Nanopartikel sich zu Aggregaten zusammen lagern und durch die auftreffenden Silanmonomere nach oben, durch die Schicht, transportiert werden.

4. Ergebnisse

Es ist denkbar, dass Aggregation durch die, bei der Polymerisation entstehende, Salzsäure initiiert wird, da diese in der Lage ist die Kopfgruppe der Laurinsäure zu protonieren und durch das Abstreifen der Laurinsäure die Wasserlöslichkeit der Nanopartikel aufzuheben. Es ist naheliegend, dass eine Aggregation bereits in der Wasserphase erfolgt und die Aggregate durch die Silanschicht transportiert werden. Auch die Durchlassgröße der Wabenstruktur spricht für diesen Verlauf.

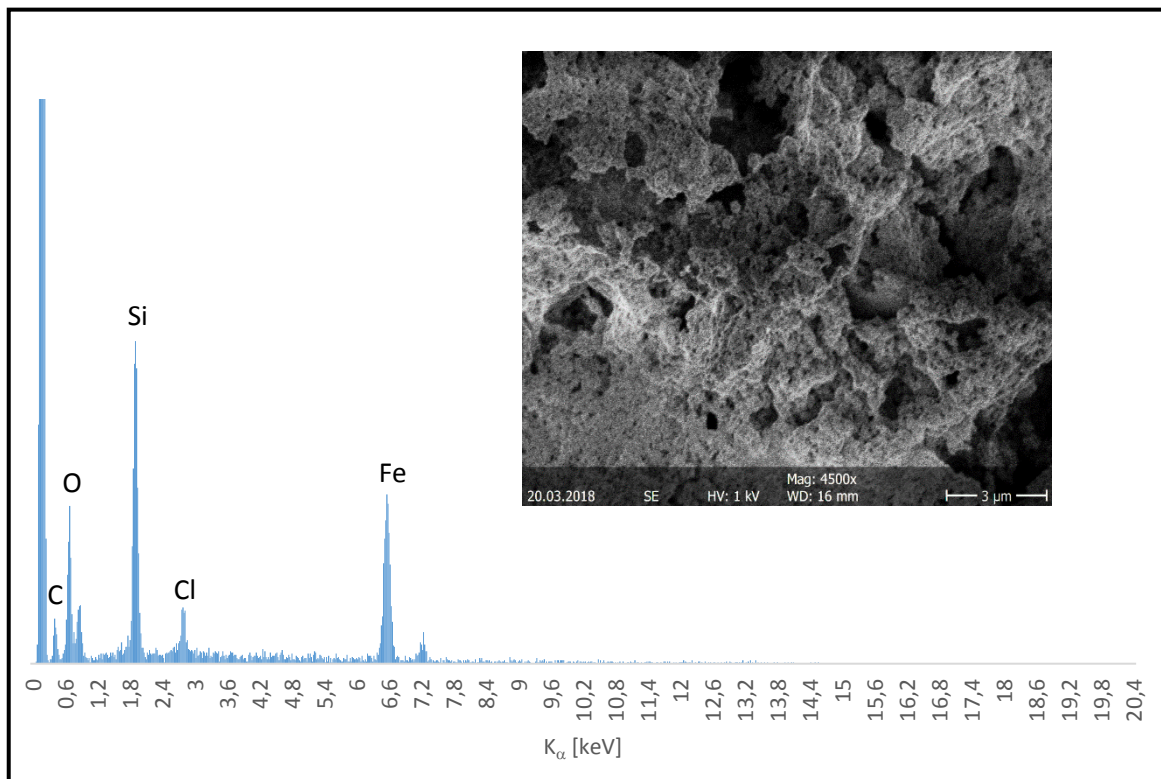


Abbildung 4.1.28: EDX-Spektrum bei 15 keV und REM-Bild der durchsetzten OTS-Schicht.

Das Experiment zeigt, dass es möglich ist in Lösung vorgelegte Nanopartikel in einen über die Gasphase aufgetragenen Polymerfilm einzuschließen. Dies ermöglicht die Herstellung von Silanfilmen mit nanopartikelinduzierten Eigenschaften. Der stabile Einschluss war dabei erst bei einer erhöhten Filmdicke möglich. Die im Vorfeld präsentierten ultradünnen Filme konnten die Magnetitpartikel nicht in ausreichender Form aufnehmen.

4. Ergebnisse

4.6.3 Oberflächenaktive Moleküle

Neben der Funktionalisierung durch Nanopartikel ist auch die Möglichkeit Tenside in der Polymerstruktur einzuschließen interessant. Bei der Polymerisation an einer mit Magnetit gesättigten wässrigen Lösung entstand durch das Abstreifen und Einschließen der Laurinsäure in einem ultradünnen Silanfilm ein unerwartetes Nebenprodukt.

Bei geringer Verdampfungsgeschwindigkeit wird, aufgrund der bei der Polymerisation freiwerdenden Salzsäure, zunächst die Laurinsäure von den Nanopartikeln gelöst. Das freiwerdende Tensid lagert sich anschließend an der Oberfläche an und wird von dem Silanfilm als Kristall eingeschlossen. Abbildung 4.1.29 zeigt das Lichtbild des bei diesem Experiment entstandenen Films.

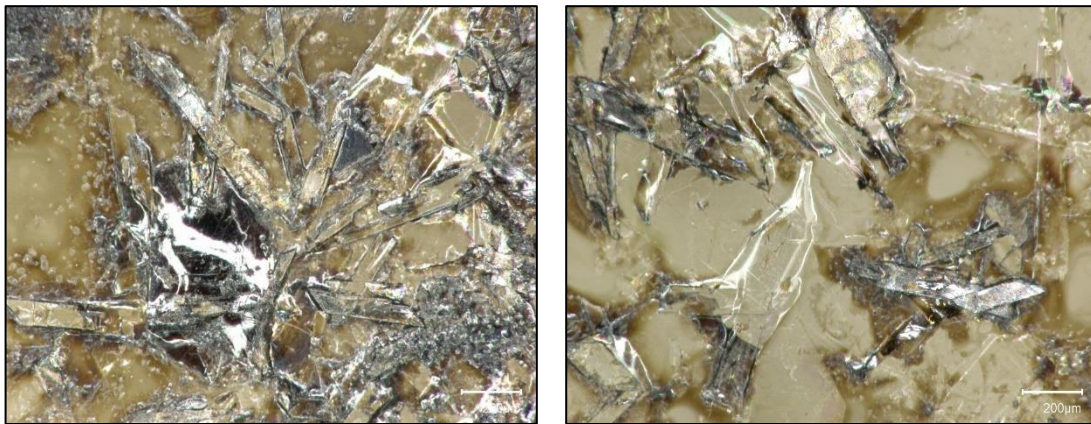


Abbildung 4.1.29: In Polymerfilm eingeschlossene kristallisierte Laurinsäure.

Die Abbildungen zeigen einen geschlossenen Polymerfilm mit kristallinen Einschlüssen und dunklen Verfärbungen. Die Verfärbungen bestehen aus im Film enthaltenem Magnetit. Bei den Kristallen handelt es sich vermutlich um die Laurinsäure. Weitere Bildaufnahmen zeigen, dass die Kristallbildung ausschließlich um die Nanopartikel herum entsteht.

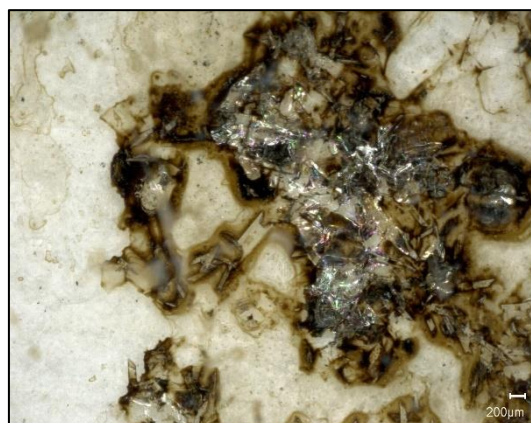


Abbildung 4.1.30: In Polymerfilm eingeschlossene Laurinsäure umgeben von Magnetit.

Als Fettsäure ist Laurinsäure in der Lage, Kristalle auszubilden.

4. Ergebnisse

Dabei liegen die Kohlenstoffketten gestreckt und in enger Packung vor. Eine Kristallisation an der Grenzphase wäre also denkbar. Dabei ist die Kristallisation wahrscheinlich durch den Druck des Polymers induziert. Wie und wann der Effekt auftritt ist jedoch unbekannt. Generell erscheinen tensidartige Einschlüsse durch Gasphasenpolymerisation somit möglich.

4. Ergebnisse

4.1.6.4 Immobilisierung von wässrigen Lösungen auf Oberflächen

Neben dem direkten Einschluss von Tensiden und Nanopartikeln wurde in einer Versuchsreihe die Immobilisierung von wässrigen Lösungen auf einer festen Oberfläche getestet. Dazu wurden zunächst Wassertropfen auf einem, im Reaktionsgefäß vorgelegten, Objektträger aufgetragen und anschließend mit einer OTS-Schicht überzogen. Dabei wurde bewusst eine Oberfläche gewählt, die eine Reaktion zwischen Silan und Oberflächenmolekülen ermöglicht. Das Silannetzwerk sollte die Wasseroberfläche bedecken und zusammen mit der festen Oberfläche die wässrige Lösung einschließen. Abbildung 4.1.31 zeigt das Ergebnis der Immobilisierung für Tropfen verschiedener Größe.

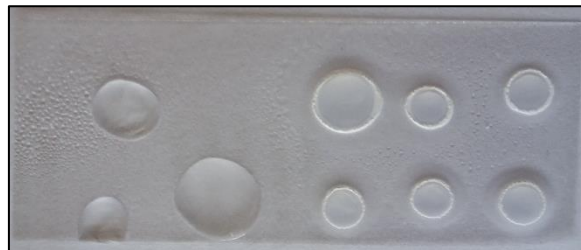


Abbildung 4.1.31: Auf Glasträger immobilisierte Wassertropfen.

Die Wassertropfen lassen sich problemlos auf dem Objektträger fixieren und sind unempfindlich gegen Erschütterungen. Für kleine Tropfen muss eine höhere Verdampfungsgeschwindigkeit als 120 °C verwendet werden, da der anliegende Argonstrom das einzuschließende Wasser im Vorfeld abträgt. Die dickere Außenwand entsteht durch das Absenken der oberen Polymerisationsschicht beim Verdampfen des Tropfens.

Um der Immobilisierung eine gleichsame Funktionalisierung folgen zu lassen wurde zudem eine wässrige Lösung mit enthaltenen magnetischen Nanopartikeln (Magnetit) auf einem Objektträger fixiert.



Abbildung 4.1.32: Auf Glasträger immobilisierte Wassertropfen gefüllt mit Nanopartikeln.

Das Ergebnis ist die Fixierung einer wässrigen Lösung, deren eingeschlossene Nanopartikel durch ein Magnetfeld bewegt werden können. Die gelbliche Verfärbung (oben rechts) entsteht durch die Oxidation der Magnetitpartikel durch freiwerdendes Chlorid. Die Immobilisierung funktionaler Filme ist also sowohl durch den direkten Einschluss in die Polymerstruktur als auch durch das Einpolymerisieren von wässrigen Phasen möglich.

4. Ergebnisse

Bei der Versuchsreihe fällt zudem auf, dass um die aufgetragenen Tropfen ebenfalls Polymerstrukturen entstehen. Ob diese Strukturen durch das abgetragene Wasser entstehen oder die ultradünne Wasserschicht auf den Trägern zur Polymerisation ausreicht, wurde durch weiterführende Experimente nachgewiesen.

Eine nanometerdicke Wasserschicht existiert auf nahezu jeder Glas- oder Metalloberfläche. Die direkte Polymerisation an diesen extrem dünnen Wasserflächen wäre interessant für das direkte Design der Silanfilme. Zudem könnte die Polymerisation auf einer ultradünnen Oberfläche die überzählige Filmbildung, durch Wasserdiffusion, verhindern und eine gleichmäßige monomolekulare Schicht ermöglichen. In dieser Versuchsreihe wurden daher die ultradünnen Wasserfilme auf Glas-Objektträgern als Reaktionsoberfläche benutzt. Dazu wurde die Wasserfläche im Reaktionsgefäß durch einen längs in Strömungsrichtung liegenden Objektträger ersetzt, der zunächst eine Stunde unter Normalbedingungen an der Umgebungsluft gelagert wurde. Als Silanmonomer wurden OTS und OMDS gewählt. 0,05 ml Silan wurden jeweils im Probengefäß vorgelegt und bei 120 (OTS) und 80 °C (OMDS) verdampft. Dabei entsteht ein sichtbarer weißer Film auf dem Objektträger, der anschließend unter dem Lichtmikroskop genauer untersucht wurde. Abbildung 4.1.32 zeigt einen gebildeten OTS-Film auf einem Objektträger.

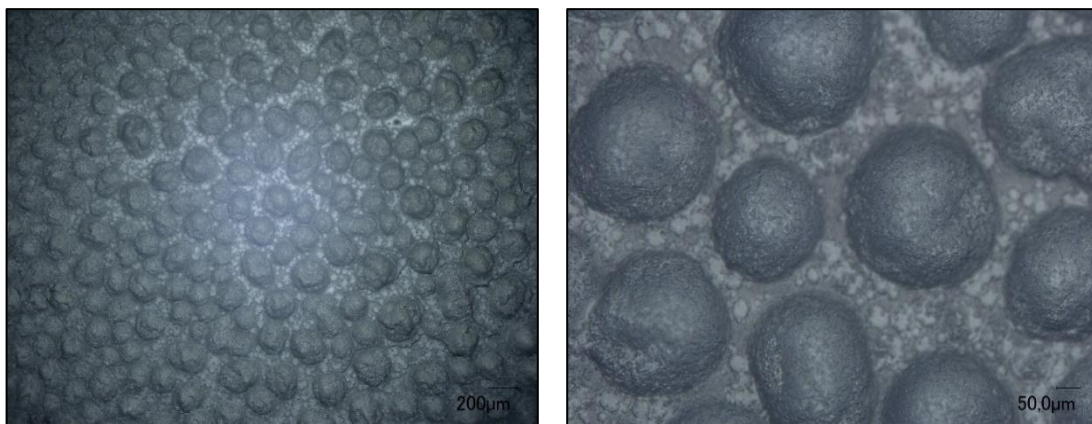


Abbildung 4.1.33: Durch OTS-Polymerisation an ultradünnem Wasserfilm erzeugte Halbkapseln.

Wie die Sichtbarkeit mit bloßem Auge bereits vermuten ließ, liegt der Film nicht monomolekular vor. Das Polymer bildet eine durchgehende Silanschicht mit einer hohen Zahl Halbkapseln aus. Die Halbkapseln sind bis zu 230 µm groß, hohl und liegen in einem mittleren Abstand von etwa 25 µm vor.

Die Polymerisation von OMDS weist eine ähnliche Struktur auf, wobei die Halbkapseln zusammengesunken vorliegen. Diese Beobachtung legt nahe, dass einen Zusammenhang zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit des Silans und der Form der Kapseln existiert. Abbildung 4.1.33 zeigt den erhaltenen OMDS-Film.

4. Ergebnisse

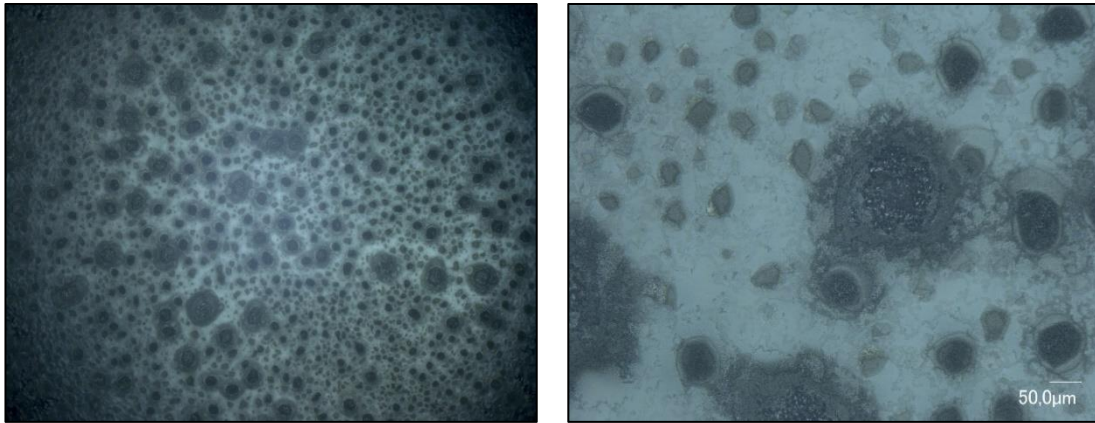


Abbildung 4.1.34: Durch OMDS-Polymerisation an ultradünmem Wasserfilm erzeugte Oberfläche.

Die erhaltenen Strukturen legen nahe, dass auf der Oberfläche eintreffendes Silan mit der Glasoberfläche des Trägers reagiert. Dabei wird Wasser verdrängt. Das dabei hochgestaute Wasser wird anschließend mit Silanmonomer bedeckt und ebenfalls eingeschlossen. Diese Theorie erklärt auch den Unterschied zwischen den klar definierten Halbkapselstrukturen von OTS und den dickeren, aber zusammengesunkenen Strukturen von OMDS. Bedingt durch die langsamere Polymerisation des Methoxysilans wird das aufgestaute Wasser vom Argonstrom abgetragen, bevor sich eine geschlossene Silanschicht ausbildet.

Die Theorie setzt voraus, dass sich kein anderes aktives Silanmonomer in der Nähe des mit der Oberfläche reagierenden Monomers befindet, da die Polymerisationsreaktion attraktiver ist, als die Reaktion mit der Oberfläche. Dies würde bedeuten, dass mit steigender Aerosolbildung die dreidimensionalen Kuppeln abnehmen. Dies wurde in einer weiteren Versuchsreihe überprüft, wobei sich mit steigender Verdampfungstemperatur immer weniger Halbkapselstrukturen ausbildeten. Die Theorie hielt dieser Überprüfung stand. Auch bei erhöhter Verdampfungsgeschwindigkeit konnte so, aufgrund stark erhöhter Aerosolbildung, keine monomolekulare Schicht erhalten werden. Die Reaktion von Silanen an ultradünnen Wasser- bzw. mit Wasser benetzten Oberflächen ist, ebenso wie die Immobilisierung von wässrigen Phasen, allgemein möglich.

4.1.7 Zusammenfassung: Ultradünne „zweidimensionale“ Silanschichten

Die in dieser Arbeit vorgestellte Herstellung ultradünner Schichten durch Gasphasenadsorption reaktiver Monomere, ermöglichte die einfache Grenzflächensynthese von ultradünnen, geschlossenen, permanent vernetzten Polymerfilmen mit hoher Erfolgsquote. Für ein besseres Verständnis wurde zunächst der Verlauf der Filmbildung untersucht und mithilfe der Brewsterwinkel-Mikroskopie, rheologischen Zeittests und der Rasterelektronenmikroskopie aufgeklärt. Die Anlagerung der Silanmonomere verläuft dabei langsam im Vergleich zur Polymerisationsreaktion und ist der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Filmbildung. Die Filmbildung ist zunächst Diffusionskontrolliert, wird aber mit erhöhter Besetzungszahl abhängiger von der Adsorption an den verbliebenen freien Stellen. Dabei bilden sich immer wieder kreisförmige Aussparungen im Silanfilm, die neu besetzt werden und ihrerseits wieder kleinere kreisförmige Aussparungen bilden. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass es eine Anlagerung der Monomere und eine anschließende Polymerisation über die monomolekulare Schicht hinaus stattfindet. Als Grund wird die Fähigkeit der Wassermoleküle aus der Subphase durch das Silannetzwerk zu diffundieren vermutet. Der Verlauf der Filmbildung konnte zudem über einen rheologischen Zeittest erfolgen, dessen Verlauf Rückschlüsse über die Art der Adsorption zuließ.

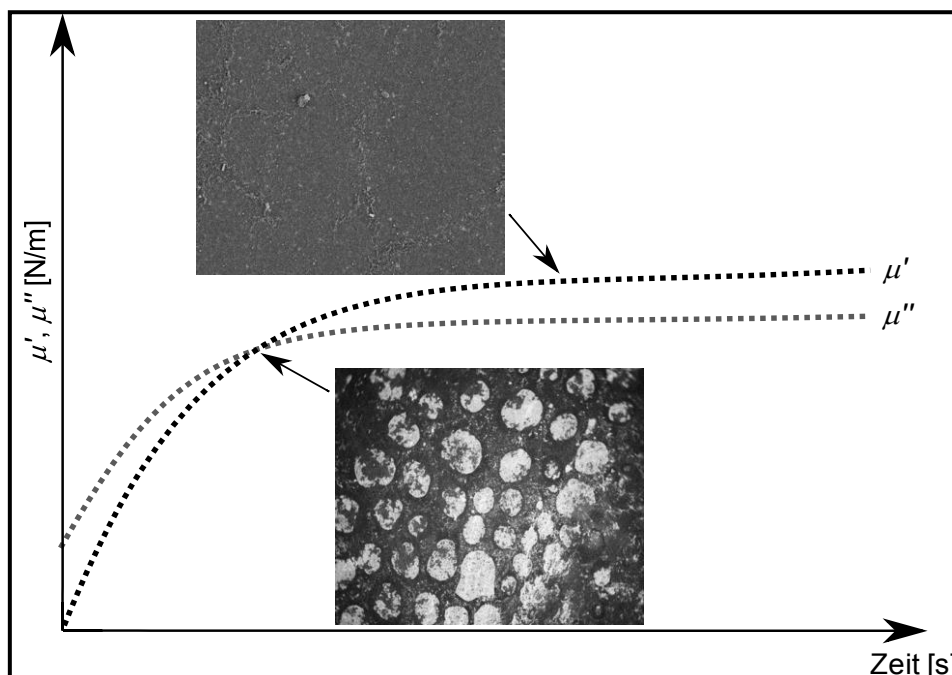


Abbildung 4.1.35: Verlauf der Filmbildung in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften des Systems.

Es kann gesagt werden, dass die Filmbildung der ersten Silanschicht an der Grenzfläche schneller, selektiver und weniger stör anfällig verläuft, als die Ausbildung der Polyschichten. Zudem konnte durch rheologische Untersuchungen ein deutlicher Unterschied zwischen den Materialeigenschaften der Mono- und Polyfilme ermittelt werden.

4. Ergebnisse

Allgemein wurden die zweidimensionalen Verlust- und Speichermoduln der OTS-Filme, sowie die Lage des LVE-Bereichs in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke und Verdampfungsgeschwindigkeit untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass sich der zweidimensionale Speichermodul der Filme erhöht, während sich der LVE-Bereich reduziert. Mit zunehmender Schichtdicke nehmen die elastischen Eigenschaften der Polymerfilme zu. Zudem konnte gezeigt werden, wie die Bereitschaft zur Filmbildung sowie die rheologischen Eigenschaften von der Kettenlänge des organischen Restes, der Schichtdicke und der Art der reaktiven Liganden des Silans abhängen. So hat eine kürzere Kettenlänge einen höheren Speichermodul sowie eine langsamere dreidimensionale Filmbildung zur Folge. Dabei lassen sich die Materialeigenschaften der Filme über die verwendete Verdampfungstemperatur, eine eventuelle Copolymerisation oder die Schichtdicke steuern.

Trotz erfolgreicher Filmsynthese und Möglichkeit zum Design maßgeschneiderter Filme, konnte keine nachweisbare reine monomolekulare Silanschicht nachgewiesen werden. Zwar liefert die Synthese auf einem wässrigen Medium gute Ergebnisse, stellt aber keine reine zweidimensionale Grenzfläche, sondern eine Grenzphase dar und ist von Natur aus sehr anfällig für die Bildung von Kapillarwellen. Ein weiteres Problem ist der anliegende Zeittest, der eine zusätzliche Faltenbildung induzieren kann.

Der dünnste erhaltene Silanfilm bestand aus dem Monomer Octadecylmethoxydichlorsilan und besaß eine Schichtdicke von 2,9 nm bei einem zweidimensionalen Elastizitätsmodul von 0,43 N/m. Der E-Modul ist deutlich niedriger als gefundene Werte aus der wissenschaftlichen Literatur, da diese Filme jedoch meist an eine feste Oberfläche gekoppelt sind, fällt der Vergleich schwer.

Neben der erfolgreichen Synthese ultradünner Filme wurden zudem verschiedene Möglichkeiten einer Funktionalisierung der Filme getestet. Dabei gelang sowohl der Einschluss kristallisierender Tensidmoleküle, als auch der Einschluss von magnetischen Nanopartikeln. Auf diese Weise konnten magnetische ultradünne Filme erhalten werden. Auch ist die Fixierung wässriger Lösungen an hydrolysierbaren festen Oberflächen möglich. Dabei wurde festgestellt, dass die zur Oberflächensynthese verwendeten Wasserflächen eine geringe Dicke von nur wenigen Nanometern benötigen. Eine Synthese von ultradünnen Filmen an ultradünnen Wasserfilmen auf festen Oberflächen ist ebenso möglich.

4.2 Dreidimensionale Strukturen

Nach dem erfolgreichen zweidimensionalen Ansatz zur Erzeugung ultradünner Schichten, wurden verschiedene Systeme zur Applikation der gesammelten Erkenntnisse, über die Stabilität und Eigenschaften der Organosilanfilme auf einen dreidimensionalen Ansatz entwickelt. Das Ziel dieser Versuchsreihe war es, mit Gas oder Flüssigkeit gefüllte Silankapseln durch Gasphasenadsorption in oder auf einer Wasserphase zu synthetisieren. Die dazu verwendeten Grundsysteme, Optimierungsansätze sowie erhaltene Ergebnisse werden im Verlauf dieses Abschnitts vorgestellt.

4.2.1 Die Synthese von Mikrobällons in einer Wasserphase ^[76,77]

4.2.1.1 Vorstellung des Grundsystems

Mikrobällons sind gasgefüllte Hohlkapseln. Da die gezielte Synthese von Kapseln mit einer beliebig austauschbaren Gasfüllung noch immer eine Herausforderung darstellt, wurde versucht durch Gasphasenadsorption in einer Wasserphase eine kontinuierliche Kapselsynthese zu ermöglichen. Der erarbeitete Weg soll dabei die Möglichkeit bieten die Mikrobällons in großer Zahl synthetisieren zu können.

Der erste Ansatz zur Umsetzung war das Durchleiten eines Trägergas-Monomer-Gemisches durch eine angesäuerte Wasserphase. Dabei sollte das Monomer bei Kontakt mit der umgebenden Wasserphase polymerisieren und über den Aufstieg zur Oberfläche hinweg eine stabile Hülle um das Trägergas ausbilden. Zur Umsetzung wurde der zur Filmsynthese verwendete apparative Aufbau entsprechend der neuen Aufgabe angepasst.

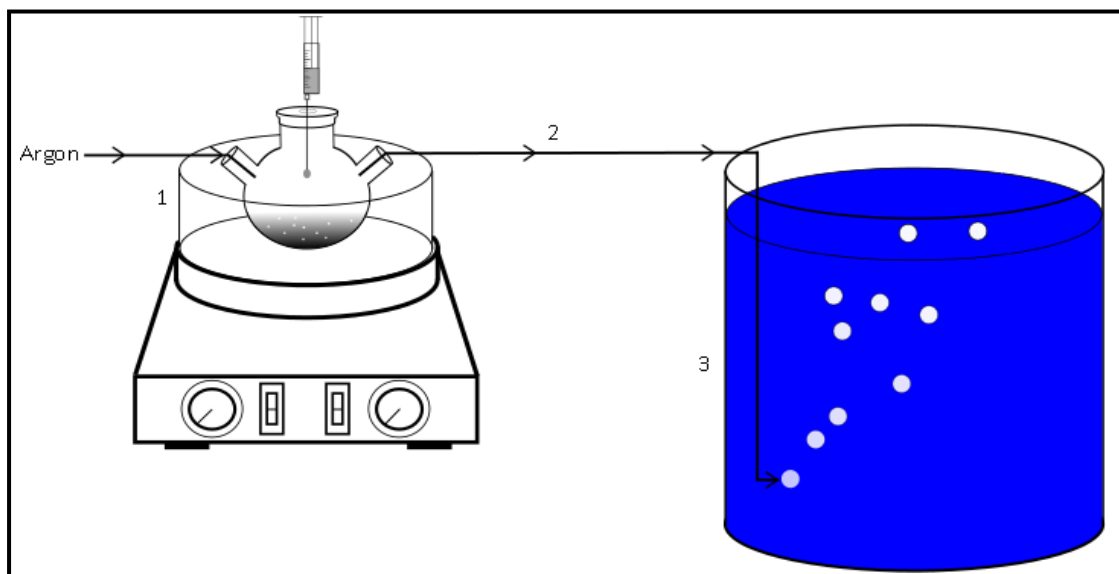


Abbildung 4.2.1: Unmodifizierter Grundaufbau zur Mikrobällonsynthese.

Das Reaktionsgefäß (1) sowie die Argonzuleitung blieben unverändert. Die Länge des PVC-Schlauches (2) zwischen Proben- und Reaktionsgefäß wurde angepasst.

4. Ergebnisse

Als Reaktionsgefäß (3) wurde ein 1 L Becherglas verwendet. Im Gegensatz zu der bislang vorgestellten Filmsynthese ist allein die Herstellung einer großen Zahl gasgefüllter, gleichmäßiger Mikrokapseln eine hohe apparative Herausforderung. Daher lag der Fokus in diesem Teil auf der Entwicklung eines geeigneten Syntheseweges.

Zunächst wurde versucht Gassphären mit einer OTS-Hülle zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurden 5 ml OTS bei 300 °C verdampft und durch einen PVC-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,6 cm in eine Wasserphase geleitet. Die erhofften Kapseln blieben dabei vollständig aus. Als mögliche Gründe für das Ausbleiben der Sphären wurde eine zu geringe Monomerkonzentration im Argonstrom oder eine zu langsame Reaktion vermutet. Um beide möglichen Problemstellung zeitgleich zu beheben wurde Tetrachlorsilan (TCS) als neues Silanmonomer verwendet. Der Versuch wurde anschließend mit dem neuen Monomer und einer Verdampfungstemperatur von 75 °C wiederholt.

Die Synthese mit TCS als Monomer verlief erfolgreich und erbrachte erste mit Gas gefüllte, instabile, polydisperse Kapseln.



Abbildung 4.2.2: Lichtmikroskopiebild der ersten erfolgreich synthetisierten Mikrobalkons in einer Wasserphase.

Die in Abbildung 4.2.2 gezeigten Sphären wurden in einer Wasserphase unter dem Lichtmikroskop betrachtet und besaßen einen Durchmesser von 2,4 mm (rechts) und 1,8 mm (links).

Die Synthese der Sphären mit diesem ist also grundlegend möglich. Von dieser Ausgangssituation aus wurden verschiedene Veränderungen vorgenommen um eine bessere Ausbeute, einen kleineren PDI und immer kleinere und stabilere Kapseln zu erhalten.

4.2.1.2 Erhöhung der quantitativen Kapselausbeute ^[76,77]

Zunächst wurde versucht über verschiedene apparative Veränderungen den Syntheseverlauf der Kapseln zu optimieren. Aufgrund der sehr hohen Dispersität der Kapseln erfolgte eine Optimierung der Synthesebedingungen, über das Abschätzen der Quantität der Sphären.

Um den Verlust der Ausbeute nach Beginn des Synthesevorgangs zu minimieren wurde Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt. Eine Konzentrationsreihe zeigte einen Anstieg der Kapselausbeute bis zu einer Schwefelsäureanfangskonzentration von 5 V%.

Da der Erfolg der Synthese zudem von einer ausreichenden Silankonzentration im Argonstrom abhängt, wurde versucht durch Druck- und Temperaturerhöhung im Probengefäß die zur Verfügung stehende Zahl der Monomere im Gasstrom zu erhöhen. Dazu wurde durch eine mit Argon befüllte 10 ml Spritze über das Septum am Probengefäß ein kurzzeitig bestehender Überdruck induziert. Die manuell verursachte Druckerhöhung führte zu einer temporären Zunahme der Kapselausbeute, war für die weitere Verwendung allerdings zu riskant und führte zu Beschädigungen an der Apparatur. Eine erneute Erhöhung der Temperatur ($>75^{\circ}\text{C}$) führte zu keiner weiteren Erhöhung der quantitativen Kapselausbeute.

Bei der exothermen Kondensationsreaktion des Silans erhöhte sich die Temperatur der Wasserphase schnell von Standardbedingungen (20°C) auf bis zu 41°C . Diesem Effekt konnte durch Kühlung der Wasserphase mit einem äußeren Eisbad (0°C) entgegengewirkt werden. Dies stabilisierte den Syntheseprozess deutlich und führte zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Zusätzlich wurde Versucht die Kontaktzeit zwischen Gassphäre und Reaktionsphase durch Verlängerung des Reaktionsweges, Erhöhung der Viskosität der Reaktionsphase und Gaswahl zu erhöhen. Die apparative Verlängerung des Aufstiegsweges der Kapsel war dabei nur in einem sehr kleinen Maß möglich, da der Verlauf des hydrostatischen Drucks bei zu tief gewählten Eintrittspunkt für eine schnelle Ausdehnung der Gaskapsel beim Aufstieg sorgte, wodurch die Kapselausbeute stark gesenkt wurde. Eine ausreichende Menge an Zusätzen zur Erhöhung der Viskosität der Reaktionsphase, wie Glycerol oder Zucker senkten die Kapselausbeute ebenfalls beträchtlich. Zudem wurde Versucht das Gewicht bzw. die Dichte der aufsteigenden Silankapseln zu erhöhen, wodurch ebenfalls die Aufstiegsgeschwindigkeit verlangsamt werden sollte. In einer entsprechenden Versuchsreihe wurde Schwefelhexafluorid als Trägergas mit hoher Dichte eingesetzt. Die Verlangsamung der Aufstiegsgeschwindigkeit blieb jedoch ebenfalls ohne Effekt.

Eine weitere Herausforderung war der Abtransport der fertigen Kapseln aus dem Reaktionsgefäß.

4. Ergebnisse

Auf der Oberfläche verbleibende Kapseln blockierten den Weg für neue aufsteigende Sphären, wobei sich kleinere Anhäufungen zusammenhaftender Sphären an der Oberfläche ausbildeten (Abbildung 4.2.3). Die Kapseln klebten zusammen und konnten nur bedingt zerstörungsfrei voneinander gelöst werden.



Abbildung 4.2.3: Kapselzusammenlagerung auf Wasseroberfläche.

Eine effektive Möglichkeit die Zusammenlagerung der Kapseln zu verhindern war ein konstanter Wasserzulauf in die Wasserphase, der einen Überlauf der Phase über den Rand des Reaktionsgefäßes provozierte, wodurch auf der Oberfläche befindliche Kapseln abtransportiert werden konnten. Der oben auslaufende Wasserüberschuss wurde durch eine Rutsche zusammen mit den Kapseln in ein zweites Wasserbecken geleitet. Der Wasseraustausch wurde kurz nach dem Erstkontakt der Silanverbindung mit der Wasserphase eingeleitet und sorgte für eine Aufhebung der Blockade an der Oberfläche, sowie einen beständigen Austausch der Wasserphase. Auf diese Weise konnte eine über den gesamten Syntheseprozess zuverlässige Kapselausbeute generiert werden.

Die Größe und Zahl der erhaltenen Kapseln hing direkt von der Größe der Austrittsöffnung des PVC-Schlauches in der Wasserphase ab. Der innere Standarddurchmesser des verwendeten PVC-Schlauchs betrug 0,6 cm. Um die Größe der erhaltenen Sphären weiter zu begrenzen wurde das Schlauchende verschlossen und mit einer 0,09 cm durchmessenden Kanüle Löcher in den tief liegenden Bereich des PVC-Schlauchs gestochen^[76]. Unter dem Lichtmikroskop wurde der Durchmesser der Öffnungen auf durchschnittlich 0,052 cm bestimmt. Die Stabilität der Kapseln sowie quantitative Ausbeute nahmen stark zu. Eine weitere Reduktion der Größe der Austrittsöffnung durch das Einleiten des Gasstroms durch ein in der Wasserphase aufgerichtetes Sieb mit einer definierten Lochgröße von 10 μm sorgte für ein Ausbleiben der Kapselbildung. Es wurde eine Grenze der kleinstmöglichen Silansphäre vermutet.

4. Ergebnisse

4.2.1.3 Optimierter Aufbau

Abbildung 4.2.4 zeigt den letztendlich zur Kapselsynthese verwendeten, optimierten Aufbau. Abschnitt 1 und 2 sind analog zum Grundkonzept der Ursprungsapparatur, wobei wahlweise ein kleiner Überdruck über eine Argonspritze im Probengefäß induziert werden kann. Das Reaktionswasserbad (3) ist von einem zusätzlichen Eisbad umgeben.

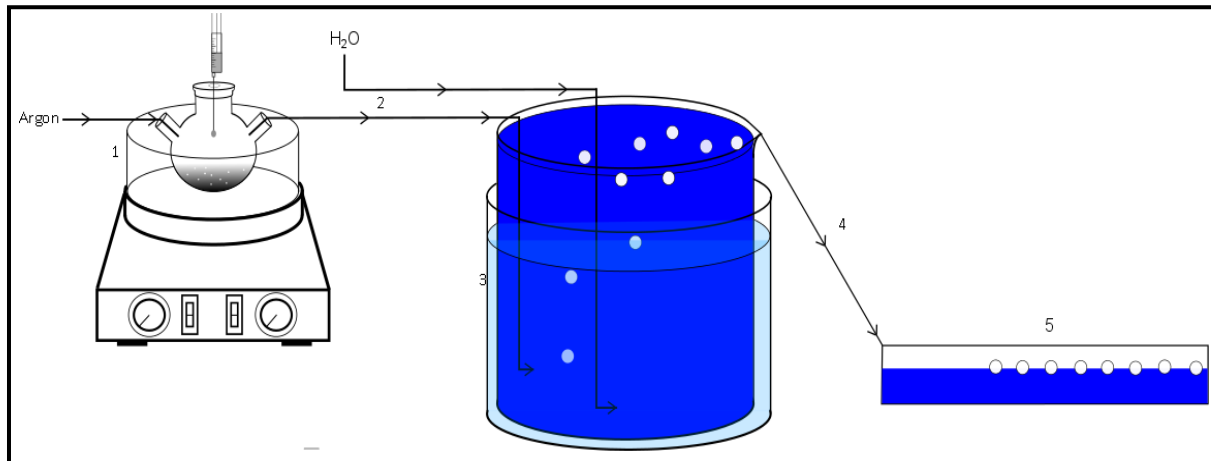


Abbildung 4.2.4: Optimierter und verwendeter Aufbau.

Die Anfangskonzentration Schwefelsäure im Reaktionsgefäß liegt bei 5 Volumenprozent. Ein Wasserstrom sorgt für eine Strömung im Reaktionsmedium und für einen Überlauf der Wasserphase. Dies dient sowohl zur Abtragung der sauren Wasserphase, als auch zur Vermeidung von Kapselanhäufungen an der Oberfläche. Die überlaufende Wasserphase wird von Abschnitt 3 über eine Wasserrutsche (4) in ein Auffangbecken (5) geleitet. Die Wasserrutsche besteht dabei aus mit Panzertape stabilisierter Klarsichtfolie, die sich möglichst haftungsfrei den entlangfließenden Kapseln gegenüber verhält. Das Auffangbecken besteht aus einer mit Wasser befüllten Kristallisationsschale. Die Zuleitungsöffnungen des PVC-Schlauches besitzen eine Lochgröße von etwa 0,056 cm.

Neben den apparativen Eigenschaften und den Versuchsbedingungen ist die Wahl des Silans von großer Bedeutung für den Reaktionsverlauf und die daraus resultierende Stabilität sowie Ausbeute der Mikrosphären. Der niedrige Siedepunkt, die Möglichkeit für eine schnelle Autopolymerisation sowie die vier reaktiven Liganden, machen Tetrachlorsilan zu einem guten Monomer für diesen Anwendungsbereich. Bedingt durch die langsamere Polymerisationsreaktion war es, auch unter den optimierten Reaktionsbedingungen, nicht möglich, mit OTS oder anderen Silanen mit kürzeren organischen Resten, vergleichbare Ergebnisse zu produzieren. Das inerte Wahlgas konnte beliebig ausgetauscht werden.

4. Ergebnisse

4.2.1.4 Ergebnisse [76,77]

In diesem Kapitel werden kurz die verschiedenen Ergebnisse aus der Mikroballonsynthese vorgestellt. Dabei werden zunächst die grundlegenden Ergebnisse und das generelle Verhalten der Kapseln nach der Synthese erläutert und anschließend die Auswirkungen verschiedener Modifikationen von Füllgas und Reaktionsmedium auf die erhaltenen Kapseln beschrieben.

Über den in Abbildung 4.2.4 dargestellten optimierten Aufbau konnte problemlos eine große Zahl von mit Argon gefüllten Mikrobällons, mit einem mittleren Durchmesser von $d_{ATCS} = 2108 \pm 1230 \mu\text{m}$ und einer Wandstärke von $w_{ATCS} = 60 \pm 19 \mu\text{m}$, ohne Unterbrechung synthetisiert werden. Die im Experiment erhaltenen Kapseln waren von einem kleinen Silanring umgeben, der durch die Polymerisation freierwender Monomere an der Oberfläche entsteht. Abbildung 4.2.5 zeigt eine der erhaltenen Silankapseln aus der Synthese, mit Argon als Trägergas, unter dem Lichtmikroskop.

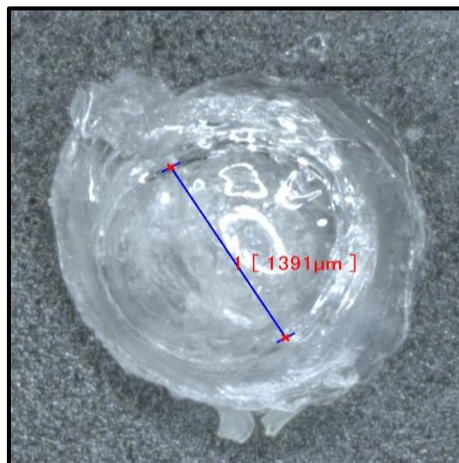


Abbildung 4.2.5: Mit Tetrachlorsilan hergestellte Kapsel unter dem Lichtmikroskop.

Im Auffanggefäß (5) ragten etwa 50% der Oberfläche der Mikrobällons über der Wasserphase auf. Die Sphären konnten mit Spateln bewegt und in andere Gefäße überführt werden und waren, bei ausreichend vorhandener Wasserphase, über Wochen hinweg stabil lagerbar. Abseits von Wasser unterlagen die Kapseln einem schnellen Trocknungsprozess der sie innerhalb von Minuten unwiederbringlich zerstörte.

Abbildung 4.2.6 zeigt eine der getrockneten Silankapseln fünf Minuten nach Entnahme der Sphäre aus der Wasserphase. Die Kapselmembran liegt spröde und zerstört vor, wobei sie in eine Vielzahl kleiner Schollen zerfällt. Die Ränder der entstehenden Schollen sind nicht glatt, sondern bestehen aus einer Vielzahl kleiner Fasern. Daher wurde vermutet, dass die Membran während des Trocknens, bspw. durch ein Ausdehnen der Kapsel, auseinandergezogen wird.

4. Ergebnisse

Erneute Messungen des Kapseldurchmessers nach erfolgter Trocknung konnten diese Theorie bislang nicht bestätigen.

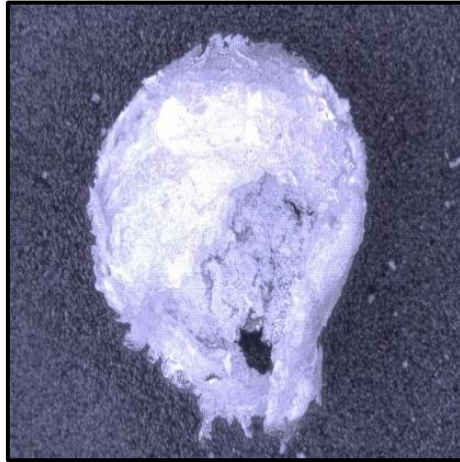


Abbildung 4.2.6: Getrocknete mit Tetrachlorsilan hergestellte Kapsel unter dem Lichtmikroskop.

Beim Öffnen einiger intakter Kapseln unter dem Mikroskop war eine geringe, innere flüssige Phase zu erkennen, bei der vermutet wurde, dass es sich wahrscheinlich um saures Wasser handelt, das während der Synthese in der Kapsel eingeschlossen wurde. Messungen des pH-Wertes durch Indikatorpapier ergaben einen Wert $\text{pH} = 1-2$, was diese Theorie unterstützt.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden unter drei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erfolgreich Mikrobällons hergestellt und vermessen. Mit Argon gefüllte Mikrobällons, mit Sauerstoff gefüllte Mikrobällons und Sphären mit Aceton modifizierter Kapselmembran. Im Folgenden werden nun kurz die Unterschiede der drei Systeme vorgestellt und diskutiert.

Bei dem Austausch des Wahlgases von Argon zu Sauerstoff wurden Sphären mit einem mittleren Durchschnitt von $d_{OTCS} = 1610 \pm 152 \mu\text{m}$ und einer Wandstärke von $w_{OTCS} = 43 \pm 14 \mu\text{m}$ erhalten. Die Sauerstoffballons fielen kleiner und deutlich weniger Dispers aus, als die mit Argon gefüllten Kapseln, wobei die Kapselausbeute rapide sank. Die verminderte Quantität der Kapseln ließ auf einen Monomermangel im Sauerstoffstrom, zum Zeitpunkt des Gaseintritts in die Wasserphase, schließen. Im Probengefäß konnte eine Polymerschicht an der Flüssig/Gas-Kontaktfläche beobachtet werden, die weiteres Verdampfen des Monomers verhinderte. Es wurde daher vermutet, dass durch das eingeleitete Gas bereits im Vorfeld eine Substitution der Chloratome erfolgte und eine Polymerisation eingeleitet wurde.

Neben der direkten Reaktion mit dem Wahlgas war zudem die Modifikation der Kapselmembran durch Reaktion mit der Wasserphase erfolgreich. Hydrolysierte Silane sind in der Lage durch einen nucleophilen Angriff mit dem Kohlenstoffatom eines kleineren Ketons zu reagieren.

4. Ergebnisse

Um die Möglichkeit für die Kapselsynthese und die Auswirkungen einer solchen Modifikation zu überprüfen, wurde Aceton in einem 50:50 Verhältnis der Reaktionsphase hinzugesetzt. Während der anschließenden Synthese mit Argon als Wahlgas wurden kleine, sehr instabile Kapseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $d_{TCS(AC)} = 1601 \pm 874 \mu\text{m}$ und einer Wandstärke von $w_{TCS(AC)} = 41 \pm 9 \mu\text{m}$ erhalten. Die so erzeugten Sphären zerplatzten geräuschvoll in Kontakt mit Glaswänden und Wasseroberfläche und waren nur schwer zu isolieren. Es wurde vermutet, dass Aceton in der Lage ist, sich in die Kapselmembran zu integrieren. Abbildung 4.2.7 zeigt den für die Kettenfortpflanzung vorgeschlagenen Mechanismus für eine Silan/Aceton Copolymerisation.

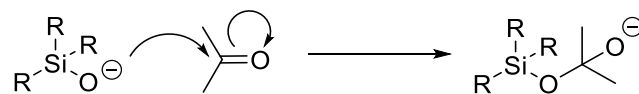


Abbildung 4.2.7: Vorgeschlagener Mechanismus für die nucleophile Addition eines Organosilans an Aceton.

Die so entstandene Verbindung wäre in der Lage die Polymerisation weiter zu führen, wobei der organische Teil des Acetonmoleküls einen zusätzlichen Abstand zwischen den Si-O-Si Bindungen generieren würde.

Die Vermessung des Kapseldurchmessers d und der Wanddicke w_s erfolgte durch lichtmikroskopische Analyse. Noch nicht durch Trocknungseffekte beschädigte, strukturintakte, feuchten Kapseln wurden, direkt nach der Synthese, einem Kompressionstest unterzogen. Über den linearen Bereich zwischen Weg und Kraft von Kapselquetschtest am Tensiometer konnte der dreidimensionale Young Modul der Kapseln bestimmt werden. Dazu wurde eine Querkontraktionszahl von $\nu = 0,5$ angenommen.

Die Ergebnisse der Kompressionstests sind in Tabelle 4.2.1. dargestellt.

Tabelle 4.2.1: Erhaltene Ergebnisse aus Vermessung und Kompressionstests verschiedener Kapseln.

	$d [\mu\text{m}]$	$w_s [\mu\text{m}]$	$E_3 [\text{N/m}]$
Argon	2108 ± 1230	60 ± 19	$2,1 \pm 1,9$
Sauerstoff	1608 ± 145	43 ± 14	$4,1 \pm 1,7$
Wasser/Aceton	1599 ± 78	41 ± 9	$0,7 \pm 0,2$

Wie bereits erwähnt sinkt der effektive Kapseldurchmesser ebenso wie die Dispersität beim Wechsel auf Sauerstoff als Trägergas. Ob dieser Effekt einer frühzeitigen Reaktion der Silanmonomere mit den Sauerstoffatomen in der Gasphase geschuldet ist, ist unbekannt. Eine ähnliche Verkleinerung lässt sich auch bei der Aceton/Wasser Mischung mit Argon beobachten. Dieses Phänomen ist allerdings allein der Tatsache geschuldet, dass Kapseln über einer gewissen Größe nicht mehr stabil isoliert werden konnten. Diese Instabilität zeigt sich auch in dem niedrigen Elastizitätsmodul der Kapseln.

4. Ergebnisse

Der Einbau von Aceton als Copolymer destabilisiert die Kapseln, die Modifikation durch kleine Elektrophile ist jedoch durchaus möglich. Über geeignete Reaktionspartner könnten so stabilere Mikrobällons hergestellt werden.

Nach erfolgreicher Modifikation der Kapselwand wurde versucht magnetisch schaltbare Mikrobällons zu synthetisieren. Dazu wurde das Reaktionsmedium analog zum vorhergegangenen Versuch mit Magnetitnanopartikeln durchsetzt. Diese sollten in dem, an der Kontaktfläche entstehenden Silanfilm eingeschlossen werden. Bei diesem Vorgehen konnten, trotz einer hohen Nanopartikelkonzentration, keine auf ein Magnetfeld reagierenden Sphären isoliert werden. Dies liegt mutmaßlich daran, dass die Polymerisation der Kapseln vom äußeren Rand der Gas-/Wasser-Grenzfläche nach innen in die Kapsel verläuft, wodurch im Wasser enthaltene Partikel ausgeschlossen werden.

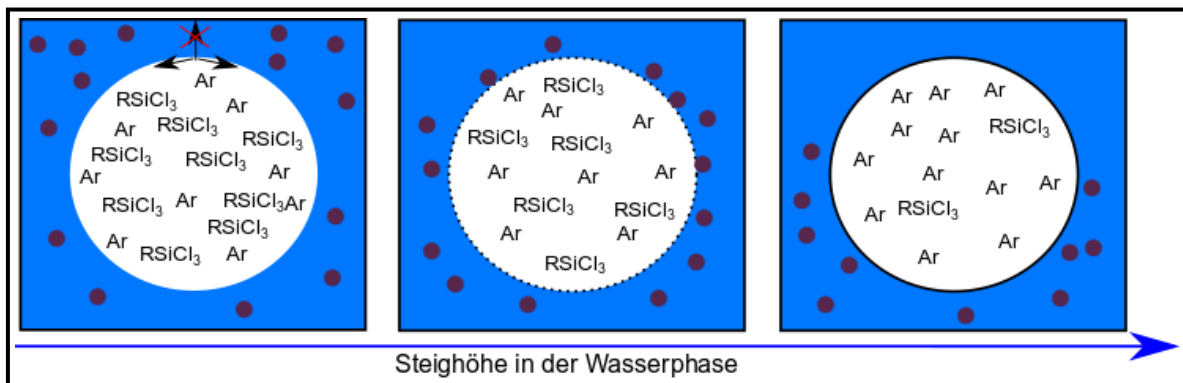


Abbildung 4.2.8: Ausbildung der Membran in nanopartikeldurchsetzter Wasserphase.

Zusammengefasst ist der Eingriff in die Kapselsynthese durch ein reaktives Wahlgas und kleine Ketone in der Reaktionsphase in einem limitierten Rahmen möglich.

Die Synthese und begrenzte Modifikation von Mikrobällons mit beliebiger Gasfüllung konnte erfolgreich realisiert werden. Dabei zeigen die mit Sauerstoff gefüllten Kapseln einen deutlich höheren Elastizitätsmodul. Die spezifische Untersuchung und Ausarbeitung der erhaltenen Mikrobällons muss leider Teil zukünftiger Forschungsarbeiten verbleiben.

4.2.2 Gasphasenpolymerisation an dreidimensionalen Strukturen

4.2.2.1 Seifenblasenpolymerisation

Neben der Synthese von Mikrobällons in einer Wasserphase, wurde ein weiterer Versuch unternommen, die gasgefüllten Sphären zu erhalten. Dazu sollte ein Silanfilm auf einer, bereits bestehenden, dreidimensionalen Oberfläche polymerisiert werden. Um eine kapselförmige, mit Gas gefüllte Polymersphäre zu erhalten, wurde versucht zuvor erzeugte Seifenblasen zu verkapseln. Die dazu verwendete Apparatur ist in Abbildung 4.2.9 dargestellt.

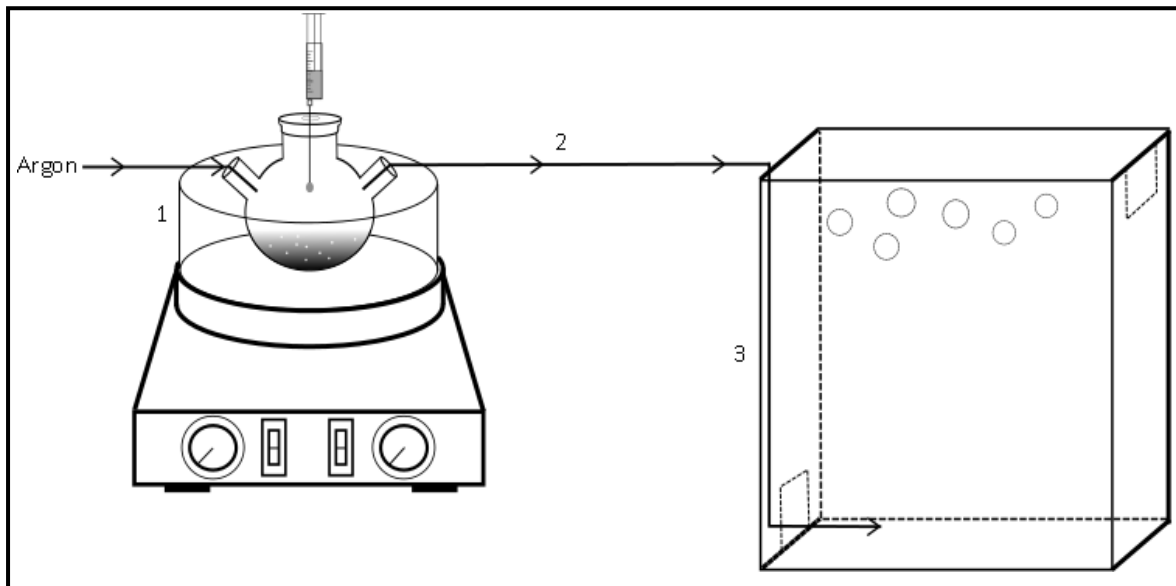


Abbildung 4.2.9: Apparativer Aufbau zur direkten Polymerisation auf Seifenblasen in Schwefelhexafluorid.

Das Probengefäß (1) sowie der Zuleitungsschlauch (2) sind analog zu den bisher verwendeten Apparaturen aufgebaut. Das Reaktionsgefäß (3) besteht aus einem Acrylglaskasten mit den Maßen 80x80x120 cm. Der Kasten verfügt über verschließbare quadratische Öffnungen, an je zwei gegenüberliegenden Seiten oben und unten. Das Reaktionsgefäß wird für den Versuch, etwa bis zur Hälfte, mit Schwefelhexafluorid gefüllt. Aufgrund der hohen Dichte des Gases erfährt eine, auf der Gasphase liegende, Seifenblase genug Auftrieb, um frei im Kasten zu schweben. Die dafür nötigen Seifenblasen werden mit einer Seifenblasenpistole direkt über dem Gas hergestellt und können über einen Ansaugschlauch mit einem beliebigen anderen Gas gefüllt werden ^[79]. Anschließend wird OTS verdampft und von oben in den Kasten geleitet. Dabei soll sich ein Polymerfilm um die Blasen ausbilden. Die aus diesem Versuch erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt und enthalten Ergebnisse aus dem Wahlpflicht-Praktikum von Eugen Vedel ^[78].

4. Ergebnisse

4.2.2.2 Ergebnisse ^[78]

Die Idee, Seifenblasen auf einer Schwefelhexafluorid-Phase schweben zu lassen, wurde ursprünglich für das Projekt „Schnupperuni“ der TU-Dortmund entwickelt und bereitgestellt. Die Idee zur Gasphasensynthese von Mikrobällons erfolgte anschließend. Es handelte sich um ein Nebenprojekt, dessen interessante Ergebnisse nur kurz präsentiert werden sollen. Die Stabilität von kommerziell erhältlichen Seifenblasen erwies sich, zu Beginn, aufgrund der geringen Lebensdauer und der hohen Aggressivität des Silans bzw. der freiwerdenden Salzsäure, als erste Herausforderung. Zunächst wurde daher eine Messreihe für verschiedene Seifenmischungen, bestehend aus Wasser, Seife, Zucker und Kleister, in verschiedenen Mischverhältnissen, angelegt. Die so erzeugten Seifenblasen wurden auf ihre mittlere Bestehensdauer sowie Stabilität gegenüber dem Silan getestet. Dabei kristallisierte sich eine Mischung aus 15 ml Wasser, 50 g Seife, 40,2 g Glucose, 4 g Spezialkleister und 15 ml Glycerin als einzig verwendbare, von 8 getesteten Mischungen, heraus. Die Seifenblasen wurden auf der Gasphase vorgelegt und Octadecyltrichlorsilan, mit Argon als Trägergas, von oben in den Glaskasten eingeleitet. Dabei bildet sich auf der oberen Hälfte der Seifenblasen ein Polymerfilm aus, der die Tenside der Seife auf die untere Hälfte der Kapsel verdrängt. Da das feste Silannetzwerk leichter ist, als die übrigen amphiphilen Moleküle und der Kleister, bleibt die Seifenblase so in der Luft schweben.

Eine vollständige Polymerisation der Seifenblasen bleibt dabei aus und konnte auch im weiteren Verlauf nicht realisiert werden. Wird die verwendete Seifenblasenmischung auf einer hydrophoben Oberfläche vorgelegt, so können durch herbeigeführte Lufteinschlüsse mit einem Strohhalm, Strukturen vorgegeben werden. Die lassen sich gezielt mit OTS einpolymerisieren, wobei so beliebige dreidimensionale Strukturen erhalten werden, da bei dieser Methode eine Verdrängung der übrigen Tenside durch OTS in die anliegende Seifenlösung möglich ist. Die Grundidee hinter der Methodik funktioniert gut, dennoch ist die direkte Synthese an Seifenblasen nicht möglich. Dies funktioniert analog zu der im nächsten Abschnitt präsentierten Methode, die deutlich vielversprechendere Ergebnisse liefert.

4.2.3.1 Synthese von Silankapseln mit flüssigem Kern

Analog zur Synthese von zweidimensionalen ultradünnen Filmen, sollte durch Gasphasenadsorption an einer Wasseroberfläche dreidimensionale Silanstrukturen erzeugt werden. Da die Form der erhaltenen Polymerstrukturen von der Form der Wasseroberfläche abhängt, wurden zunächst Wassertropfen auf einer hydrophoben Oberfläche erzeugt und in dem leeren Reaktionsgefäß, bereitgelegt. Um eine Reaktion von Monomer und hydrophober Fläche auszuschließen wurde nicht auf die Glaträger, sondern auf hydrophobierte Papierflächen zurückgegriffen.



Abbildung 4.2.10: Wassertropfen auf hydrophoben Untergrund.

Anschließend wurde OTS bei 120 °C verdampft und in das Reaktionsgefäß geleitet. Die Verkapselung der Wasserphase verlief erfolgreich, aber nicht vollständig. Der untere Rand des Tropfens, der mit der Oberfläche in Kontakt steht, war von der Polymerisation ausgeschlossen. Auf diese Weise konnte keine geschlossene Kapselwand erhalten werden. Neben den Tropfen wurden dabei auch andere größere Strukturen getestet, die aber der gleichen Problematik unterliegen.

Ein möglicher Lösungsansatz zur Erzeugung von geschlossenen Silankapseln wäre eine sich bewegende, bzw. gleichmäßig rotierende Kapsel. Zunächst wurde daher versucht die Kapselbewegung durch eine Rüttelmaschine zu erzeugen. Dies hatte jedoch eher die Zerstörung der Reaktionsphase zur Folge. Zudem neigt der Polymerfilm dazu, die Kapsel zu bremsen und die Bewegung zum Erliegen zu bringen. Nach einigen Experimenten mit verschiedenen Systemen wurde in Zusammenarbeit mit Anthony Mundati (Universität Kenia) die im Folgenden vorgestellte Apparatur erhalten ^[80].

Ein Wassertropfen wurde auf eine gleichmäßige, hydrophobe Oberfläche appliziert und diese anschließend in Rotation versetzt.

Als funktional stellte sich eine mit Schliff versehene Kristallisierschale (3) heraus, die über einen Rotationsverdampfer in Bewegung gesetzt wurde.

4. Ergebnisse

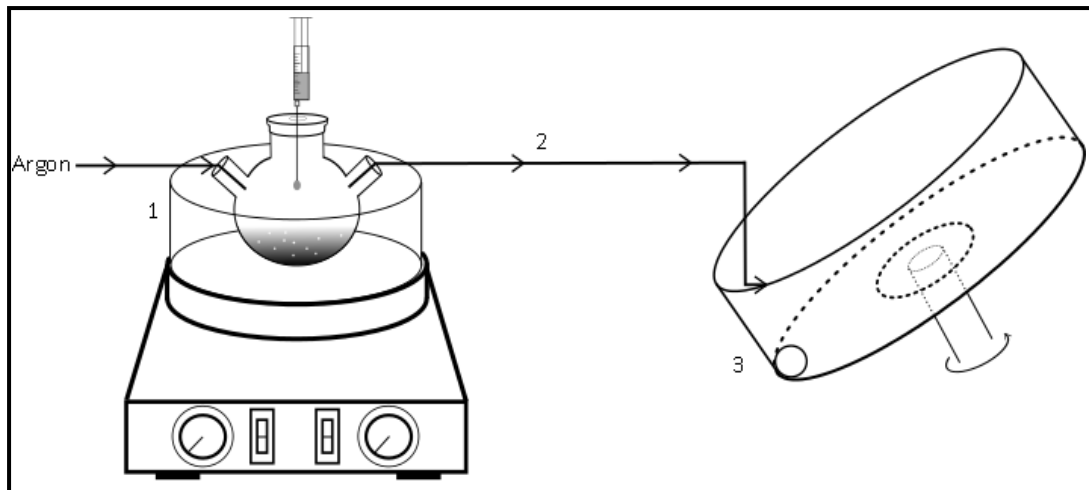


Abbildung 4.2.11: Zur Mikrokapselsynthese verwendete Apparatur.



Abbildung 4.2.12: Kopfteil der Apparatur in Form eines umfunktionierten Rotationsverdampfers.

Die Synthese funktioniert mit angegebenen Grundaufbau, ist aber verschiedenen Effekten unterworfen, die im Folgenden Abschnitt näher erläutert werden. Die erhaltenen Kapseln sind aufgrund der sehr dünnen Membran zwar stabil, aber nur sehr vorsichtig handhabbar und können nur vereinzelt von der hydrophoben Oberfläche entfernt werden, ohne dass das Gewicht der inneren Phase die Filmmembran zerstört. Es soll lediglich aufgezeigt werden, dass es sich hier um eine effektive Methode zur Synthese von Silankapseln handelt.

Die dazu ermittelten Parameter sind im folgenden Abschnitt kurz als „Proof-of-concept“ zusammengefasst.

4. Ergebnisse

4.2.3.2 Ergebnisse ^[79]

Die Verkapselung von Wasser am rotierenden Tropfen aus der Gasphase verlief erfolgreich. Bereits wenige Sekunden nach Versuchsbeginn war ein weißer Schimmer auf der Grenzfläche der Kapsel zu erkennen. Die Kapsel verhielt sich einige Zeit weiterhin wie eine Flüssigkeit, während sie immer mehr an festen Eigenschaften gewann. Dabei wurden in Abhängigkeit der Tropfengröße runde bis ellipsoide Kapseln erhalten. Das Phänomen einer ellipsoiden Kapsel entstand durch die anliegenden Fliehkräfte und das Gewicht des adsorbierten Monomers während der Rotation des Tropfens.

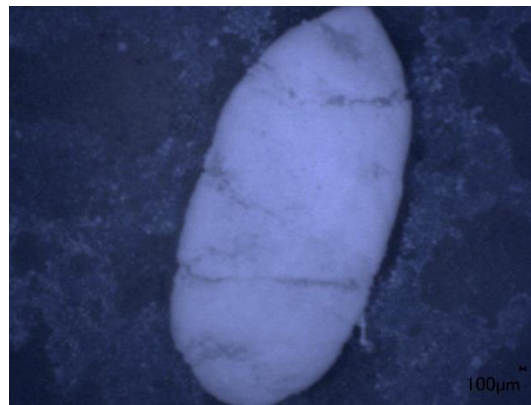


Abbildung 4.2.13: Ellipsoide Siloxankapsel mit flüssigem Kern.

Durch die beständige Rotation und die Permeabilität des Silanfilms, drang weiterhin Wasser durch die Membran nach außen, wodurch sich eine zusätzliche Silanschicht auf der ersten ultradünnen Schicht ausbildete. Diese löste sich immer wieder von der Kapsel und machte einer neuen Silanschicht Platz. Die erzeugte Sphäre schrumpfte dabei immer weiter in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Durch diesen Effekt ließen sich runde Kapseln mit einem Durchmesser von etwa 2000 µm und einer Wanddicke von 250 µm herstellen. Unterhalb dieser Größe begann die Kapsel spröde zu werden, da der flüssige Kern nach und nach abgebaut wurde. Dieser Effekt war bei den ellipsoiden Kapseln deutlich schwächer ausgeprägt als bei den sphärischen Kapseln.

Die ellipsoiden Kapseln erschienen im Vergleich zu den sphärischen wesentlich stabiler und konnten außerhalb der hydrophoben Beschichtung deutlich einfacher gehandhabt werden. Zudem verfügten sie augenscheinlich über eine größere Wanddicke. Bei Unterlichtbestrahlung unter dem Lichtmikroskop wird dieser Unterschied in der Dicke des Silanfilms deutlich (Abbildung 4.2.14). Anhand des Lichtdurchsatzes ist zu erkennen, dass die ellipsoide Kapsel (links) höher beladen ist, als die kugelförmige Kapsel (rechts). Als Grund ist die entspanntere Situation des Polymers vorstellbar da dieses nun nicht mehr über eine harte Kugeloberfläche gespannt ist, sondern über ein flacheres Ellipsoid verteilt.

4. Ergebnisse

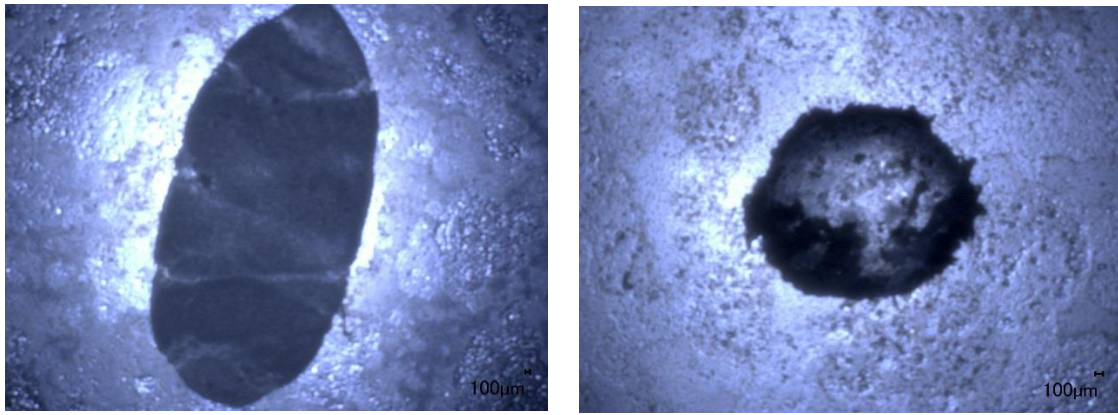


Abbildung 4.2.14: Ellipsoide und Runde Siloxankapseln im Vergleich.

Ähnlich wie bei den bereits erfolgten Optimierungen der anderen Methoden zur Erzeugung ultradünner Filme wurde versucht, das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben. Um eine im Ansatz schnellere Polymerisation zu ermöglichen, wurde der Wassertropfen mit Schwefelsäure (5%) angesäuert. Die Zugabe von Schwefelsäure beschleunigte zwar die angestrebte Grenzflächenreaktion, jedoch lösten die zugesetzten Protonen die aufgetragene hydrophobe Oberfläche vom Glas, wodurch der Tropfen keine gleichmäßige Bewegung mehr erfuhr und zerfloss. Auch andere schwächere Säuren zeigten schon bei niedrigen Konzentrationen ein ähnliches Verhalten, weshalb ganz auf eine Säuresstartkonzentration, verzichtet wurde.

Zudem wurde beobachtet, dass eine schnelle, direkt ablaufende Polymerisation aufgrund der nur partiellen Bedeckung des Tropfens, bedingt durch die ungleichmäßige Gewichtsverteilung ebenfalls zu einer Zerstörung des Tropfens führt. So zerdrücken schnell polymerisierende Silane wie SiCl_4 den Wassertropfen beim Auftreffen des Silans.

Da lediglich belegt werden sollte, dass die Polymerisation am rotierenden Tropfen möglich ist, wurden keine weiteren Versuche einer Optimierung unternommen und stellvertretend eine der runden Siloxankapseln mit einem Durchmesser von 2000 μm und einer Wandstärke von 250 μm tensiometrisch untersucht.

Tabelle 4.2.1.2: Erhaltene Ergebnisse aus Vermessung und Kompressionstests.

	d [μm]	w_s [μm]	E_3 [N/m]
Runde Kapsel	2000	250	1,40

Trotz der hohen Wanddicke besitzen die erzeugten Siloxankapseln einen sehr kleinen Elastizitätsmodul. Dabei entsteht der Eindruck, dass schon die Bewegung der inneren Phase ausreicht um die Kapsel zu zerstören.

4.2.4 Zusammenfassung: Dreidimensionale Systeme

Es konnte gezeigt werden, dass die Synthese von Kapseln mit flüssigem oder gasförmigem Kern über die Gasphase erfolgen kann.

Die eigentliche Herausforderung der Mikroballeonsynthese ist die einheitliche Synthese der Sphären. Diese konnte im Verlauf dieser Arbeit zumindest teilweise realisiert werden. So konnten unter sauren Bedingungen und unter Kühlung der Reaktionsphase eine Vielzahl von Argon- und Sauerstoffgefüllten Kapseln hergestellt und durch Zusatz von Aceton modifiziert werden. Ähnlich wie bei den zweidimensionalen Filmen ist so eine direkte Einflussnahme auf die Materialeigenschaften der Kapseln möglich. Besonders der apparative Aufbau unter Laborbedingungen stellte eine große Herausforderung dar. Ein industrieller Ansatz könnte viele apparative Schwächen, wie Druckempfindlichkeit und einheitliche Austrittsöffnungen beheben. Dennoch gelang durch konstanten Austausch der Wasserphase die erfolgreiche und kontinuierliche Synthese der ersten Mikroballeons. Die Sphären weisen sehr niedrigen Young-Modul auf, der deutlich unter dem E-Modul von bekannten Silankapseln liegt ^[66, 80]. Da diese allerdings meist über einen flüssigen Kern verfügen und über längere Zeit in bspw. Emulsionen synthetisiert werden, fällt der direkte Vergleich schwer.

Im Gegensatz zu den Mikroballeons wird die Kapselwand der in Abschnitt 4.2.3 vorgestellten Sphären von innen nach außen aufgebaut, wobei der Kapseldurchmesser immer weiter schrumpft. Dieses Phänomen bestätigt erneut die angenommene Durchlässigkeit der Siloxane gegenüber Wasser. Wie der dreidimensionale Young Modul zeigt halten die Kapseln nur in sehr kleinem Maße einer Verformung stand. Es ist wahrscheinlich, dass Teile der vorhandenen Membran bereits abgestoßen waren und so nicht mehr in die effektive Wandstärke zählten.

Die genauere Untersuchung verschiedener Kapselsysteme, weitere Optimierung sowie Verkleinerung der Sphären zu tatsächlichen Mikroballeons muss jedoch zunächst Bestandteil zukünftiger Arbeiten verbleiben. Hier konnte immerhin gezeigt werden, dass ein genereller dreidimensionaler Anwendungsbereich erschließbar ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von ultradünnen Silanfilmen aus der Gasphase. Dazu wurde ein zum chemischen Dünnschichtverfahren analoges System entwickelt, bei dem Silanmonomere verdampft und anschließend auf einer Wasseroberfläche adsorbiert wurden. Durch die darauffolgende Autopolymerisation an der Grenzphase konnten so ultradünne, permanent vernetzte Filme hergestellt werden. Dabei wurde Octadecyltrichlorsilan als Standardmonomer verwendet. Die so hergestellten Netzwerke, sowie der Verlauf von Adsorption und Netzwerkbildung, wurden anschließend mithilfe rheologischer und mikroskopischer Methoden untersucht. Ziel von Untersuchung und Optimierung war dabei die Synthese einer idealen, monomolekularen Polymerschicht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Netzwerkbildung auf der Wasseroberfläche zu Beginn der Synthese diffusionsgesteuert verlief. Mit fortschreitendem Bedeckungsgrad verringerte sich die Besetzungswahrscheinlichkeit der freien Stellen, wodurch die Geschwindigkeit der Filmbildung zunehmend abhängig von der Adsorption neuer Teilchen wurde. Weiter zeigte sich, dass nach der Ausbildung einer nahezu monomolekularen Grundsicht die Synthese weiter über die Grundsicht hinaus verlief, da Wassermoleküle aus der Subphase in der Lage waren durch die hexagonale Struktur des Polymernetzwerks zu diffundieren. Der polymolekulare Schichtaufbau wurde durch die beständige Überwachung des Reaktionsfortschritts mithilfe rheologischer Zeittests und rechtzeitigem Abbrechen der Silanzufuhr umgangen. Die Materialeigenschaften der so hergestellten Filme wurden in Abhängigkeit von Liganden, der Kettenlänge des organischen Restes und ihrer Schichtdicke untersucht. Auf diese Weise konnte durch fortschreitende Optimierung von Monomerwahl und Reaktionsbedingungen eine ultradünne Silanschicht mit einer Dicke von 2,93 nm erhalten werden. Es wurde gezeigt, dass durch die Einstellung von verschiedenen apparativen Parametern Silanfilme mit einstellbarer Schichtdicke und Materialeigenschaften ohne großen Aufwand hergestellt werden können. Neben der eigentlichen Synthese der Filme gelang zudem eine Funktionalisierung der Polymernetzwerke durch den Zusatz von oberflächenaktiven Molekülen und magnetischen Nanopartikeln. Das eigentliche Ziel einer idealen monomolekularen Schicht konnte aufgrund der flüssigen Subphase während dieser Arbeit nicht erreicht werden.

Neben der Erzeugung zweidimensionaler Schichten konnten zudem Kapseln mit flüssigem oder gasförmigem Kern durch Adsorption reaktiver monomere aus der Gasphase synthetisiert werden. Dabei wurden Methoden entwickelt bei denen schnell eine Vielzahl von Sphären hergestellt werden konnten, deren innere Phase beliebig austauschbar war. Insgesamt sehen die Methoden zur Kapselerzeugung dabei vielseitig und vielversprechend aus, benötigen aber noch einiges an Optimierung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Allgemein zeigt die Synthese der ultradünnen Filme durch Adsorption reaktiver Monomere aus der Gasphase gute und reproduzierbare Ergebnisse. Von großem Interesse ist dabei nicht nur die Schichtdicke sondern auch die fast frei wählbaren Materialeigenschaften der hergestellten Filme. Eine vollständige Aufklärung der Oberflächenstruktur der Filme, Platzbedarf der Monomere und Ausrichtung der Ketten könnte weitere Eingriffe in die Netzwerkstruktur ermöglichen und wäre ein weiterer Schritt auf dem Weg desingbarer Filme. Spezifische Funktionalisierungen könnten zudem neue Anwendungsgebiete erschließen. Auch die direkte Synthese eines ultradünnen Films auf einer festen Oberfläche wäre denkbar und vermutlich der letzte Schritt um die gewünschte monomolekulare Schicht zu erreichen. Eine alternative zu diesem Schritt wäre zudem die Modifikation der organischen Reste mit großen hydrophoben Gruppen, die dem Wasser aus der Subphase den Weg durch das Polymernetzwerk versperren. Gerade für aus wissenschaftlicher Sicht wären zudem die festgestellten abweichenden Eigenschaften einer Monoschicht interessant.

Auch die vorgestellte Kapselsynthese zeigt vielversprechende Möglichkeiten auf. So hätten bspw. Mikroballons mit Sauerstoffkern Anwendungsmöglichkeiten in der Diagnostik. Auch hier ist die fast beliebige Zusammensetzung des Kerns der Sphären das, was der noch unausgereiften Methodik eine hohe Anwendungsbandbreite in Aussicht stellt. Wichtig für diese und andere Applikationen wäre die Kenntnis der festgestellten Limitierung in der kleinstmöglichen Größe der bisher erhaltenen Kapseln. Generell wäre bei allen hier vorgestellten Kapselsystemen ein weiteres Skale-down wohl der nächste sinnvolle Schritt.

5. Summary and Outlook

5. Summary and Outlook

The aim of the present work was the preparation of ultrathin silane films from the gas phase. For this purpose, a system analogous to the chemical thin-film process was developed in which silane monomers were evaporated and subsequently adsorbed on a water surface. Subsequent autopolymerization at the boundary phase allowed the creation of the ultrathin, permanently cross-linked films. Octadecyltrichlorosilane was used as the standard monomer. The resulting networks, as well as the course of adsorption and network formation, were subsequently investigated by rheological and microscopic methods. The aim of investigations and optimization was the synthesis of an ideal, monomolecular polymer layer.

It could be shown that the network formation on the water surface was diffusion-controlled at the beginning of the synthesis. As the degree of coverage increased, the occupation probability of the vacancies decreased, whereby the speed of film formation became increasingly dependent on the adsorption of new particles. The experiment also showed that after the formation of a nearly monomolecular base layer, the synthesis proceeded beyond the base layer, as water molecules from the subphase were able to diffuse through the hexagonal structure of the polymer network. The polymolecular layer structure was circumvented by the constant monitoring of the reaction progress by rheological time tests and timely cancellation of the silane feed. The material properties of the films thus produced were investigated as a function of ligands, the chain length of the organic rest and their layer thickness. In this way, by progressively optimizing monomer selection and reaction conditions, an ultrathin silane layer with a thickness of 2.93 nm could be obtained. It has been shown that by adjusting various apparatus parameters silane films with adjustable layer thickness and material properties can be produced without much effort. In addition to the actual synthesis of the films, a functionalization of the polymer networks was achieved by the addition of surface-active molecules and magnetic nanoparticles. The actual goal of an ideal monomolecular layer could not be achieved during this work due to the liquid subphase.

In addition to the generation of two-dimensional layers, capsules with a liquid or gaseous core could also be synthesized by adsorption of reactive monomers from the gas phase. Methods were developed in which a variety of spheres could be produced quickly. Overall, the capsule production methods look promising and versatile, but still need some optimization.

Generally, the synthesis of ultrathin films by adsorption of reactive monomers from the gas phase shows good and reproducible results. Of great interest is not only the layer thickness but also the almost freely selectable material properties of the films produced. Full understanding of the surface structure of the films, space requirements of the monomers and alignment of the chains could allow further interventions in the network structure and would be another step in the path of desingable films. Specific functionalizations could also open up new areas of application.

5. Summary and Outlook

Also, the direct synthesis of an ultrathin film on a solid surface would be conceivable and probably the last step to achieve the desired monomolecular layer. An alternative to this step would also be to modify the organic rests with large hydrophobic groups blocking the water from the subphase.

The presented capsule synthesis also shows promising possibilities. For example, microballoons with an oxygen core would have potential applications in diagnostics. Here, too, the almost arbitrary composition of the core of the spheres is what promises a high range of applications for the still immature methodology. Important for these and other applications would be the knowledge of the noted limitation in the smallest possible size of the previously obtained capsules. In general, with all the capsule systems presented here, another scale-down would probably be the next sensible step.

6. Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Ramsden, *Nanotechnology: An Introduction*, Elsevier, **2011**
- [2] A. Franks, Nanotechnology. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **20**(12), 1442, **1987**
- [3] S. Nimesh, *Gene Therapy: Potential Application of Nanotechnology*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2013**
- [4] N. Taniguchi, & Others, On the basic concept of nanotechnology. *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 18-23, **1974**
- [5] V. W. Hoyt & E. Mason, Nanotechnology, *Journal of Chemical Health and Safety*, **15**(2), 10-15. **2008**
- [6] Balgar, T., Bautista, R., Hartmann, N., & Hasselbrink, E., An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon. *Surface Science*, Vol. 532-535, 963-969, 2003
- [7] M. Beckmann & P. Lenz, *Profitieren von Nanotechnologie. Investment der Zukunft*, FinanzBuch Verlag, **2002**
- [8] L. Cademartiri, G. A. Ozin, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley-VCH Verlag, **2009**
- [9] R. M. Gwinn, & L. Tran, Risk management of nanomaterials. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, Volume **2**(2), 130-137, **2010**
- [10] A. Helland, M. Scheringer, M. Siegrist, H. G. Kastenholz, A. Wiek, & R. W. Scholz, Risk assessment of engineered nanomaterials: A survey of industrial approaches. *Environmental Science and Technology*, **42**(2), 640-646, **2008**
- [11] A. Grobe, Die Zukunft der Nanotechnologie - Erwartungen von Konsumenten und Experten. *Apunto*, **12**, 16-17, **2007**
- [12] M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, & J. Tedim, *Nanocoatings and Ultra-Thin Films. Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2011**
- [13] W. A. Bryant, The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*. Volume **12**(7), 1285-1306, **1977**
- [14] X. Zhao, D. Wang, X. Gong, , S. Sun, & Q. Li, Preparation and Characterization of Microcapsules Encapsulating Octyl Methoxycinnamate by Complex Coacervation. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 193-202, **2016**
- [15] G. Ma, Z. Su, *Microspheres and Microcapsules in Biotechnology*, Taylor & Francis Group, London, **2013**
- [16] M. Adachi, D. J. Lockwood, *Self-organized Nanoscale Materials*, Springer, Berlin, **2006**
- [17] M. J. Kelly, Intrinsic top-down unmanufacturability, *Nanotechnology*, **22**(24), 1-3, **2011**
- [18] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie zweite Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**
- [19] H. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**
- [20] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**
- [21] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://www.hbcnpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [22] R. F. Weiss, The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **17**(4), 721-735, **1970**
- [23] A. N. Grohmann, M. Jekel, A. Grohmann, R. Szewzyk, U. Szewzyk, *Wasser Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung*, De Gruyter, New York, **2011**

- [24] A. Helland, M. Scheringer, M. Siegrist, H. G. Kastenholz, A. Wiek, & R. W. Scholz, Risk assessment of engineered nanomaterials: A survey of industrial approaches, *Environmental Science and Technology*, **42**(2), 640-646, **2008**
- [25] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://www.hbcnpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [26] A. C. Shepard, Dipole moment of water from Stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O, *The Journal of Chemical Physics*, **59**, 2254, 1973
- [27] J. A. Reynolds, & C. Tanford, Binding of Dodecyl Sulfate to Proteins at High Binding Ratios. Possible Implications for the State of Proteins in Biological Membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **66**(3), 1002-1007, **1970**
- [28] E. Riedel, *Anorganische Chemie 6. Auflage*, De Gruyter, New York, **2004**
- [29] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage*, De Gruyter, New York, **1995**
- [30] W. Stöber, A. Fink, & E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid And Interface Science*, **26**(1), 62-69, **1968**
- [31] T. Koga, K. Honda, S. Sasaki, O. Sakata, & A. Takahara, Phase transition of alkylsilane monolayers studied by temperature-dependent grazing incidence X-ray diffraction. *Langmuir*, **23**(17), 8861–8865, **2007**
- [32] Gelest Silicon Compounds
- [33] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, & M. Thompson, Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane, *Langmuir*, **10**(10), 3607-3614, **1994**
- [34] R. M. Zimmermann, C. F. Schmidt, E. Gaub, *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 268, **1990**.
- [35] V. De Palma, N. Tillman, Friction and wear of self-assembled trichlorosilane monolayer films on silicon, *Langmuir*, **5**, 868, **1989**
- [36] L. G. Andersson, C. F. Mandamus, K. Mosbach, Studies on guest selective molecular recognition on an octadecyl silylated silicon surface using ellipsometry, *Tetrahedron Lett.* **29**, 5437-5440, **1988**
- [37] S. A. Mirji, S. B. Halligudi, D. P. Sawant, N. E. Jacob, K. R. Patil, A. B. Gaikwad, & S. D. Pradhan, Adsorption of octadecyltrichlorosilane on mesoporous SBA-15. *Applied Surface Science*, **252**(12), 4097-4103, **2006**
- [38] T. Kajiyama, K. Tanaka, S. R. Ge, A. Takahara: Morphology and Mechanical Properties of Polymer Surfaces via Scanning Force Microscopy. *Progress in Surface Science*, **52**(2), 1-52, **1996**
- [39] S. Gerth, "Stabilität adsorbierter Polymerschichten an Grenzflächen", Dissertation, Erlangen-Nürnberg, **2012**
- [40] M. Hussman, "Polyorganosiloxanfilme zwischen flüssigen Phasen", Dissertation, Essen, **2001**
- [41] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases on Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**(2), 309–319, **1938**
- [42] D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor & Francis, London, **1987**
- [43] C. W. Macosko, *Rheology: principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, New York, **1994**
- [44] K. H. Rehage, *Rheologie Skript zur Vorlesung*, Tu-Dortmund, **2017**
- [45] T. G. Metzger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, **2016**
- [46] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*. Carl Hansler, München, **2011**
- [47] I. A. Koleva, "Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von ebenen Polysiloxan-Netzwerken und strömungsinduzierter Deformation von Polysiloxan-Mikrkapseln im Scherfeld", Dortmund, **2012**

- [48] <https://lot-qd.de/de/produkte/spektroskopie/spektroskopische-ellipsometer/product/kleine-einfuehrung-ellipsometrie/> (22.03.18)
- [49] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. Elsevier Science Pub Co., **1987**
- [50] <https://www.uni-potsdam.de/u/physik/fprakti/ANLEIF9.pdf> (17.07.2018)
- [51] Handbuch des Ellipsometers
- [52] S. Leick, P., Degen, & H. Rehage, Rheologische Eigenschaften von Kapselmembranen, *Chemie-Ingenieur-Technik*, **83(8)**, **2011**
- [53] A. Fery, & R. Weinkamer, Mechanical properties of micro- and nanocapsules: Single-capsule measurements. *Polymer*, **48(25)**, 7221-7235, **2007**
- [54] E. Reissner, Stresses and small displacements of shallow spherical shells. II. *Journal of Mathematics and Physics*, **25**, 1-4, **1946**
- [55] A. Fery, R. Weinkamer, *Polymer*, **48**, 7221-7235, **2007**
- [56] J. O. Carneiro, V. Teixeira, P. Carvalho, S. Azevedo, & N Manninen, *Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2011**
- [57] S. W. Hell, Far-field optical nanoscopy. *Science*. **25**, 316, **2007**
- [58] S. A. J. Collins, Lens-System Diffraction Integral Written in Terms of Matrix Optics. *Journal of the Optical Society of America*, **60(9)**, 1168-1177, **1970**
- [59] L. Cademartiri, G. Ozin, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**
- [60] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Verlag, Berlin, **1985**
- [61] G. Decher, J. B. Schlenoff, *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**
- [62] W. Konoll, R. C. Advincula, *Functional Polymer Films Volume 2: Characterization and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**
- [63] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Springer-Verlag, Wien, **2013**
- [64] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz, Hannover, **2016**
- [65] D.C. Bell, A.J. Garratt-Reed: *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. Garland Science, **2003**
- [66] Elena Zwar, "Verkapselung magnetischer Nanopartikel als stabile Ferrofluide sowie Charakterisierung ihrer Anordnung an Grenzflächen", Dissertation, Dortmund, **2018**
- [67] G. Binnig, & C. F. Quate, Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, **56**, 930, **1986**
- [68] J. L. Hutter, & J. Bechhoefer, Calibration of atomic-force microscope tips. *Review of Scientific Instruments*, **64**, 1868, **1993**
- [69] K. J. Stine, Brewster Angle Microscopy, *Supramolecular Chemistry*, **2012**
- [70] J. Meunier, Why a Brewster angle microscope?, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **171(1)**, 33-40 **2000**
- [71] K. Kojio, A. Takahara, K. Omote & T. Kajiyama, Molecular aggregation state of n-octadecyltrichlorosilane monolayers prepared by the Langmuir and chemisorption methods. *Langmuir*, **16(8)**, 3932-3936, **2000**
- [72] J. Dong, A. Wang, K.Y Simon Ng, G. Mao, *Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films* 515, 2116-2122, **2006**
- [73] Q. Lei, & C. D. Bain, Surfactant-Induced Surface Freezing at the Alkane-Water Interface. *Physical Review Letters*, **92**, 176103, **2004**
- [74] Y. A. Cheng, B., Zheng, P. H. Chuang, & S. Hsieh, Solvent effects on molecular packing and tribological properties of octadecyltrichlorosilane films on silicon. *Langmuir*, 26(11), 8256-8261, **2010**

- [75] C. M. Stafford, B. D. Vogt, C. Harrison, D. Julthongpiput, & R. Huang, Elastic moduli of ultrathin amorphous polymer films. *Macromolecules*, **39**(15), 5095-5099 **2006**
- [76] Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse aus dem Wahlpflichtpraktikum von Saskia Thuns im Arbeitskreis Physikalische Chemie II
- [77] Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse aus dem Wahlpflichtpraktikum von Jonas Gerlach im Arbeitskreis Physikalische Chemie II
- [78] Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse aus dem Wahlpflichtpraktikum von Eugen Vedel im Arbeitskreis Physikalische Chemie II
- [79] Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse die in Kooperation mit Anthony Mundati (Universität Kenia) entstanden sind.
- [80] A. Walter, „Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikroakapseln“, Essen, **1999**

7. Anhang

A1-Abkürzungsverzeichnis

BAM	Brewster-Winkel-Mikroskop
BET	Brunauer Hugh Teller
CMC	Critical Micelle Concentration
CVD	Chemical Vapor Deposition chemische Gasphasenabscheidung
HTES	Hexadecyltriethoxysilan
LVE	Linear-viskoelastischer (Bereich)
OMDS	Octadecylmethoxydichlorsilan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
PDI	Polydispersitätsindex
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapor Deposition physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAM	Self Assembling Monolayer
SPOS	Solid Phase organic synthesis
TCS	Tetrachlorsilan

A2-Variablenverzeichnis

Variable	Bedeutung
A	Fläche
a	Adsorption
a'	Desorption
B	Monomerkonzentration
b	Verhältnis von Adsorption zu Desorption
d	Durchmesser
d _A	Auflösung
E	Young-Modul
E _F	Feldstärke
E ₀	Feldamplitude
E _{0p}	Amplitude der longitudinalen Welle
E _{0s}	Amplitude der transversalen Welle
F	Kraft
f _{Verlust}	Verlustfaktor
G	Schubmodul
G _E	Enthalpie
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G*	Komplexer Schubmodul
Γ	Zweidimensionale Oberflächenkonzentration
Δ _{ad} H	Adsorptionsenthalpie
Δ _v H	Desorptionsenthalpie
h	Höhe
h _m	Membrandicke
k _B	Boltzmann-Konstante
k _{DS}	Dehnsteifigkeit
k _D	Geschwindigkeitskonstante der Diffusion
η	Viskosität
l	Länge
M	Molare Masse
N	Teilchenzahl
n	Stoffmenge

n_x	Brechungsindex
θ	Belegung
N_m	Monomolekulare Teilchenzahl
P	Produktkonzentration
p	Druck
p^*	Sättigungsdampfdruck
p_c	Perkolationsschwelle
p_c^{Punkt}	Perkolationsschwelle der Punktperkolation
p_c^{Kante}	Perkolationsschwelle der Kantenperkolation
p_w	Wahrscheinlichkeit
q	Ladung
R	Gaskonstante
r	Radius
r_s/r_p	Reflexionskoeffizienten
rad	Radian
σ	Spannung
σ_o	Oberflächenspannung
T	Temperatur
t	Zeit
v	Geschwindigkeit
w_s	Wanddicke
x	Strecke
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
γ	Scherdeformation
δ	Verlustwinkel
μ'	Zweidimensionaler Speichermodul
μ''	Zweidimensionaler Verlustmodul
ν	Querkontraktionszahl
ω	Kreisfrequenz
\vec{k}	Wellenvektor
Δ_0	Phase des Lichts
ρ	Komplexes Verhältnis der Reflexionskoeffizienten
Δ	Änderung der Phasendifferenz
Ψ	Phasenwinkel

λ	Wellenlänge
φ	Brewsterwinkel
χ	Elektronegativität

A3- Bilderverzeichnis

Abbildung 2.1.1: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Silankapsel (OTS) mit flüssigem Kern.	9
Abbildung 2.2.1: Verfügbare Wechselwirkungen der Wassermoleküle abhängig von ihrer Lage in der Wasserphase.	12
Abbildung 2.2.2: Wassermolekül mit vektorieller Darstellung des Dipolmoments, sowie der Partialladungen δ .	15
Abbildung 2.2.3: Tetraedrische Wasserstruktur mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindung.	16
Abbildung 2.2.4: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.	17
Abbildung 2.2.5: Tensid Natriumlaurylsulfat ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) mit anionischer Kopf- und unpolarer Schwanzgruppe.	18
Abbildung 2.2.6: Polymerisation von Silantriol, Silandiol und Silantriol.	19
Abbildung 2.2.7: Polymerisation des Si-O-Netzwerks unter sauren Startbedingungen.	20
Abbildung 2.2.8: Octadecyltrichlorsilan ($C_{18}H_{37}SiCl_3$).	21
Abbildung 2.2.9: Hexagonale Struktur der Silancluster nach erfolgter Polymerisation ^[40] .	22
Abbildung 2.3.1: Verlauf der Adsorption mit verstreicher Zeit einer Langmuir- (blau), einer Freundlich- (orange) und einer BET- Isotherme (braun).	23
Abbildung 2.3.2: Verlauf zweier Langmuir-Isothermen bei starken Wechselwirkungen (lila) und schwachen Wechselwirkungen (blau), zwischen Adsorbens und Adsorptiv, bei gleichem Dampfdruck des Silans in der Gasphase.	26
Abbildung 2.3.3: Punktperkolation (links) und Kantenperkolation (rechts) mit je entsprechend ausgebildeten Clustern (rot), vor der Perkolationschwelle des Systems.	28
Abbildung 2.4.1: Elementarwürfel im dreidimensionalen Koordinatensystem mit zugehörigem Spannungstensor ^[44] .	31
Abbildung 2.4.2: Zwei-Platten Modell.	32
Abbildung 2.4.3: Viskoses Verhalten verschiedener Flüssigkeiten ^[44] .	33
Abbildung 2.4.4: Von links nach rechts: Ideal-elastischer, viskoelastischer, ideal-viskoser Fall.	34
Abbildung 2.4.5: An Wasseroberfläche angebrachte Messgeometrie bei laufender Filmbildung.	35
Abbildung 2.4.6: Schematisch dargestellter Zeittest eines sich bildenden Netzwerks.	36
Abbildung 2.4.7: Schematische Darstellung eines Amplitudentests eines permanent vernetzten Polymerfilms.	37
Abbildung 2.4.8: Schematisch dargestellte Frequenztests eines permanent vernetzten (links) und eines temporär vernetzten (rechts) Netzwerks.	38
Abbildung 2.4.9: Mit Materie wechselwirkender Lichtstrahl und Verlauf der verschiedenen Felder.	40
Abbildung 2.4.10: Vektorieller Zusammenhang zwischen ρ und $\tan(\psi)$.	41
Abbildung 2.4.11: Mögliche detektierbare Reaktionen der Probenoberfläche auf den primären Elektronenstrahl ^[65] .	43
Abbildung 2.4.12: Funktionsweise der EDX. Elektron wird herausgeschlagen und durch ein energiereicheres ersetzt.	44
Abbildung 2.4.13: Funktionsweise eines Brewsterwinkelmikroskops.	46

Abbildung 2.4.14: Mögliche detektierbare Reaktionen der Probenoberfläche auf den primären Elektronenstrahl.	47
Abbildung 3.1.1: Grundversion des zur Grenzflächensynthese verwendeten apparativen Aufbaus.	49
Abbildung 3.1.2: Reaktionsgefäß des Grundaufbaus.	50
Abbildung 3.1.3: Verbindungsschlauch aus PVC.	50
Abbildung 3.1.4: Reaktionsgefäß des Grundaufbaus am Rheometer.	51
Abbildung 3.1.5: Brewsterwinkelmikroskop mit Langmuir-Trog.	52
Abbildung 3.1.6: Versuchsaufbau zur Filmsynthese am Brewsterwinkelmikroskop.	52
Abbildung 3.1.7: Platzierung des Siliziumwafers und anschließende Entnahme, nach abgeschlossener Filmbildung.	53
Abbildung 3.1.8: Grundlegender Aufbau eines Ellipsometers.	54
Abbildung 3.1.9: Grundlegender Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	55
Abbildung 3.1.10: Versuchsaufbau für zur Polymerisation auf einer ultradünnen Wasserschicht.	56
Abbildung 3.2.1: Grundaufbau zur Adsorption zweidimensionaler Silanfilme am Rheometer.	57
Abbildung 3.2.2: Rheometrics Fluid Spectrometer mit Reaktionsgefäß und Messtempel.	58
Abbildung 3.2.3: Grundlegender Aufbau und Messprinzip eines Rheometers.	58
Abbildung 3.3.1: Grundaufbau für die Herstellung von Mikrobällons in einer Wasserphase.	60
Abbildung 3.3.2: Tensiometer der Reihe DCAT (Dataphysics).	61
Abbildung 3.4.1: Grundaufbau für die Herstellung von Kapseln mit flüssigem Kern.	62
Abbildung 3.5.1: Grundaufbau für die Seifenblasenverkapselung.	63
Abbildung 4.1.1: Grundaufbau zur Adsorption zweidimensionaler Silanfilme auf eine Wasseroberfläche.	67
Abbildung 4.1.2: 800fache Vergrößerung der OTS-Multischicht.	68
Abbildung 4.1.3: BAM-Aufnahme der Filmbildung mit OTS nach 5 Minuten Betriebszeit.	70
Abbildung 4.1.4: BAM-Aufnahme der Filmbildung mit OTS nach 15 (links) und 30 Minuten (rechts) Betriebszeit.	71
Abbildung 4.1.5: Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 °C Verdampfungstemperatur.	72
Abbildung 4.1.6: OTS-Schicht am Gel-Punkt bei 200facher Vergrößerung.	73
Abbildung 4.1.6: Zeitpunkte von Diffusions- und Adsorptionskontrolle während der Filmbildung.	74
Abbildung 4.1.8: 800fache Vergrößerung eines OTS-Films bei eingeschränktem Probenvolumen, von 0,1 ml (links) und 0,04 ml (rechts).	76
Abbildung 4.1.9: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken, in Abhängigkeit der verdampften Probenvolumina.	77
Abbildung 4.1.10: Mögliche Verläufe der OTS-Anlagerung bei der Bildung der Multischichten.	78
Abbildung 4.1.11: Auf gekühlter Wasserphase (3 °C) erzeugter Silanfilm bei 130facher (links) und 800facher (rechts) Vergrößerung.	80
Abbildung 4.1.12: Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 und 140 °C.	82
Abbildung 4.1.13: Zeittest von ODTs bei einer Verdampfungstemperatur von 300°C.	83
	143

Abbildung 4.1.14: Verlauf des Speichermoduls bei steigender Verdampfungstemperatur.	84
Abbildung 4.1.15: Versuchsaufbau mit abgebildeter Strömungsrichtung des Gasstroms.	86
Abbildung 4.1.16: Versuchsaufbau mit anliegender Messgeometrie in Form eines Stempels.	88
Abbildung 4.1.17: Zeittest von OTS bei einer Verdampfungstemperatur von 120°C.	89
Abbildung 4.1.18: Verlauf des Verlustwinkels während eines Zeittest der OTS-Filmbildung bei 120 °C Verdampfungstemperatur.	90
Abbildung 4.1.19: Verlauf der Speichermoduln bei steigender Deformation in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	91
Abbildung 4.1.20: Verlauf des zweidimensionalen Speichermoduls mit steigender Filmdicke.	92
Abbildung 4.1.21: Verlauf von $\frac{\mu'}{d}$ bei steigender Schichtdicke.	93
Abbildung 4.1.22: Verlauf des linear-viskoelastischen Bereiches mit steigender Filmdicke.	94
Abbildung 4.1.23: Verlauf des Verlustwinkels δ mit steigender Schichtdicke.	94
Abbildung 4.1.24: REM Bilder einer 800fach vergrößerten OTS-Schicht (links) und einer ODMS-Schicht (rechts).	97
Abbildung 4.1.25: Co-polymerisierter Film aus OTS:OMDS (1:1) bei 800facher Vergrößerung.	99
Abbildung 4.1.26: Mit Magnetit durchsetzter OTS-Film bei 800- und 10000facher Vergrößerung.	100
Abbildung 4.1.27: EDX-Spektrum bei 15 keV und REM-Bild der undurchsetzten OTS-Schicht.	101
Abbildung 4.1.28: EDX-Spektrum bei 15 keV und REM-Bild der durchsetzten OTS-Schicht.	102
Abbildung 4.1.29: In Polymerfilm eingeschlossene kristallisierte Laurinsäure.	103
Abbildung 4.1.30: In Polymerfilm eingeschlossene Laurinsäure umgeben von Magnetit.	103
Abbildung 4.1.31: Auf Glaträger immobilisierte Wassertropfen.	105
Abbildung 4.1.32: Auf Glaträger immobilisierte Wassertropfen gefüllt mit Nanopartikeln.	105
Abbildung 4.1.33: Durch OTS-Polymerisation an ultradünnem Wasserfilm erzeugte Halbkapseln.	105
Abbildung 4.1.34: Durch OMDS-Polymerisation an ultradünnem Wasserfilm erzeugte Oberfläche.	107
Abbildung 4.1.35: Verlauf der Filmbildung in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften des Systems.	108
Abbildung 4.2.1: Unmodifizierter Grundaufbau zur Mikroballyonsynthese.	110
Abbildung 4.2.2: Lichtmikroskopiebild der ersten erfolgreich synthetisierten Mikroballyons in einer Wasserphase.	111
Abbildung 4.2.3: Kapselzusammenlagerung auf Wasseroberfläche.	113
Abbildung 4.2.4: Optimierter und verwendeter Aufbau.	114
Abbildung 4.2.5: Mit Tetrachlorsilan hergestellte Kapsel unter dem Lichtmikroskop.	115
Abbildung 4.2.6: Getrocknete mit Tetrachlorsilan hergestellte Kapsel unter dem Lichtmikroskop.	116
Abbildung 4.2.7: Vorgeschlagerener Mechanismus für die nucleophile Addition eines Organosilans an Aceton.	117
Abbildung 4.2.8: Ausbildung der Membran in nanopartikeldurchsetzter Wasserphase.	118
Abbildung 4.2.9: Apparativer Aufbau zur direkten Polymerisation auf Seifenblasen in Schwefelhexafluorid.	119
Abbildung 4.2.10: Wassertropfen auf hydrophoben Untergrund.	121
	144

Abbildung 4.2.11: Zur Mikrokapselsynthese verwendete Apparatur.	122
Abbildung 4.2.12: Kopfteil der Apparatur in Form eines umfunktionierten Rotationsverdampfers.	122
Abbildung 4.2.13: Ellipsoide Siloxankapsel mit flüssigem Kern.	123
Abbildung 4.2.14: Ellipsoide und Runde Siloxankapseln im Vergleich.	124

A4-Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Einstellung des Tensiometers zur Vermessung verschiedener Sphären.	61
Tabelle 4.1.1 Rheologische Eigenschaften von OTS-Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	91
Tabelle 4.1.2 Berechneter Elastizitätsmodul von OTS-Filmen in Abhängigkeit von der Schichtdicke.	93
Tabelle 4.1.3: Rheologische Eigenschaften verschiedener Silane in Abhängigkeit der Schichtdicke.	96
Tabelle 4.2.1: Erhaltene Ergebnisse aus Vermessung und Kompressionstests verschiedener Kapseln.	117
Tabelle 4.2.1.2: Erhaltene Ergebnisse aus Vermessung und Kompressionstests.	124

A5-Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)