



# Benetzungs- und Adhäsionsverhalten von Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

vorgelegt am

16.10.2024, Wuppertal

von M.Sc. Sarah Patejdl

geboren am 23.08.1987 in Magdeburg, Deutschland

Gutachter: Prof. Dr.-Ing Ulrich Jung, Wuppertal  
Prof. Dr.-Ing Peter Urban, Wuppertal





# Curriculum Vitae

Name Sarah Patejdl  
Anschrift Spichernstr. 7,  
42103 Wuppertal  
Mobilnummer 0176 644 991 01  
E-Mail Sarah.Patejdl@web.de



## Persönliche Daten

---

Geburtsdatum/-ort: 23.08.1987, Magdeburg  
Staatsangehörigkeit deutsch  
Familienstand ledig

## Promotionsstudium

---

07/2018 - heute Wissenschaftliche Mitarbeiterin,  
*Bergische Universität Wuppertal*,  
Fachbereich: Druck- und Medientechnologie,  
Lehrstuhl: Digital- und Offsetdruck

Dissertationsthematik: „Benetzungs- und Adhäsionsverhalten  
Silan-funktionalisierter Floatglasoberflächen“

## Veröffentlichungen/Drittmittelprojekt/Patent

---

Veröffentlichungen: „Static- and dynamic contact angle measurements on  
3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized float glass  
surfaces as a method for indication adhesion forces“  
*Journal of Print and Media Technology Research*,  
*Vol.12 No.4 (2023)*

„Wetting and adhesion phenomena of  
surface-treated float glass“  
*Iarigai Conference, Greenville SC, USA, 2022*

Drittmittelprojekt „Herstellung von Lackplatten für den Flexodruck aus  
11/2019 - 11/2020 Recyclingmaterial“  
*FlexoArt GmbH, Nortrup*

Patent „Verfahren zur Herstellung eines Druckproduktes mit  
11/2017 visuellem 3D-Effekt“ (*DE102017206557A1*)

---

## Master- & Bachelorstudium

---

04/2016 - 07/2018	Masterstudiengang Druck- und Medientechnologie, <i>Bergische Universität Wuppertal</i> Studienschwerpunkt: Verpackungsdruck/-technologie
<b>Thesis-Thema:</b> (extern)	„Definition eines UV-Lacksystems zum Aufbringen von nachleuchtenden Dickschichten mit hohem Pigmentanteil für Luftfahrtleitmarkierungen“ <i>Bischoff Group, Muggensturm</i>
09/2012 - 03/2016	Bachelorstudiengang Druck- und Medientechnologie, <i>Bergische Universität Wuppertal</i>
<b>Thesis-Thema:</b> (intern)	„Untersuchungen von Sondereffekten zur Inline-Veredelung auf Basis von Kombinationsdruckverfahren im Bogenoffset- druck“ <i>Heidelberger Druckmaschinen AG, Wiesloch</i>

## Berufstätigkeit

---

08/2016 - 10/2016	Freiwilliges Praktikum
<b>Thema:</b> (extern)	„Augmented Labelling – Evaluation of potential and technical feasibility for Agro Chemical Packaging“ <i>Bayer CropScience, Monheim</i>
11/2012 - 03/2016	Werksstudententätigkeit im Rollenoffsetbereich, <i>Mohn Media, Gütersloh</i>
07/2008 - 10/2012	Medientechnologin Druck im Rollenoffsetbereich, <i>Mohn Media, Gütersloh</i>
06/2007 - 06/2008	Medientechnologin Druck im Bogenoffsetbereich, <i>Mohn Media, Gütersloh</i>

## Berufsausbildung

---

09/2004 - 06/2007	Ausbildung zur Medientechnologin Druck (Bogenoffset), <i>Mohn Media, Gütersloh</i>
-------------------	---

---

*Für alle die mich auf meinem Werdegang begleitet,  
unterstützt und an mich geglaubt haben.*

*Speak your mind, even if your voice shakes.*

*– Maggie Smith –*

*One coincidence is just a coincidence,  
two coincidences are a clue,  
and three coincidences are a proof.*

*– Agatha Christie –*



## **I. Eidesstattliche Erklärung**

gemäß § 7 Absatz 2 Satz 4 der Promotionsordnung der Bergischen Universität Wuppertal für den Fachbereich E – Elektrotechnik, Informationstechnik, Medientechnik:

Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

**Benetzungs- und Adhäsionsverhalten von Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen**

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

Bei der Abfassung der Arbeit habe ich nur die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Die vorliegende Dissertation der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung wurde nicht schon in einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegt.

Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Wuppertal, 14.10.2024

.....

Sarah Patejdl

## II. Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit untersucht das Adhäsionsverhalten einer radikalisch aushärtenden UV-Farbe in Abhängigkeit von Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen.

Der angewendete alkalische Reinigungsprozess führte zu einer beidseitigen Hydrophilie ( $\theta_{H_2O}$ :  $\approx 1^\circ$ ) und weitestgehenden Egalisierung der Floatglasoberflächen (Feuer- und Zinnseite) hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit und Rauigkeit. Mittels des Disilazans HMDS und der Silane APTES, MPS und MPTMS wurden die gereinigten Floatglasoberflächen funktionalisiert (Gas-/Flüssigphase). Aus Vorversuchen erlangte Erkenntnisse definierten die drei final angewendeten Funktionalisierungen zur Erzielung drei differenzierbarer Benetzungszustände im Bereich der „guten“ Benetzung je Disilazan bzw. Silan. Die funktionalisierten Oberflächen wiesen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $< 10,0 - > 80,5^\circ$  und OFEs im Bereich von  $34,5 - 62,7 \text{ mJ/m}^2$  auf. Eine weitere Charakterisierung der funktionalisierten Oberflächen erfolgte über die dynamische Kontaktwinkelmessung (Hysterese, Tropfenalter). Ausgewählte funktionalisierte Floatglasproben wurden mittels *Spin Coating*-Verfahren mit der eingesetzten UV-Farbe beschichtet und unter Atmosphären- und Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet. Die Haftkraft der Floatglasoberflächen wurde mittels  $90^\circ$  Peel-Test ermittelt und entsprechende Daten evaluiert.

Die Gegenüberstellung der statischen Kontaktwinkel (Median) eingesetzter Testflüssigkeiten und der evaluierten Haftkräfte (Median) zeigte **keine** eindeutige Korrelation. Dies gilt auch für die Gegenüberstellung der ermittelten Oberflächenenergien und der Haftkräfte.

Die Gegenüberstellung der statischen und dynamischen Kontaktwinkel-Mediane zeigte bei allen eingesetzten Silanen **keine** eindeutige Abhängigkeit in Bezug auf den erzeugten Benetzungszustand. Nur die HMDS-funktionalisierten Oberflächen zeigten mit steigender Hydrophobie der Oberflächen auch steigende Aqua Dest.-Hysteresen. Die dynamischen Kontaktwinkeldaten zeigen die eingeschränkte Sensitivität der dynamischen Kontaktwinkelmessung in Bezug auf den Benetzungszustand auf.

Die Gegenüberstellung dynamischer Kontaktwinkeldaten (Hysterese, Tropfenalter) funktionalisierter Oberflächen mit der evaluierten Haftkraft zeigte **keine** eindeutige Korrelation. Eine große Hysterese und ein langes Tropfenalter stellen keine verlässlichen Indikatoren für eine große Haftkraft dar.

Unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtete Proben zeigten Haftkräfte zwischen 7,3 N und 9,4 N und unter Inertgasbedingungen **eindeutig** reduzierte Haftkräfte (bis zu 1,9 N) zwischen 6,4 N und 8,2 N. Die funktionalisierten, beschichteten und UV-gehärteten Zinnseiten zeigten mehrheitlich höhere Haftkräfte, als die Feuerseiten.

Die Untersuchungen zeigten die Vorteilhaftigkeit der Verwendung des Silans MPS zur Bindung der radikalisch aushärtenden UV-Farbe an das eingesetzte Floatglas auf.

### III. Abstract

The present research work investigates the adhesion behaviour of a radical-curing UV ink as a function of silane-functionalised float glass surfaces.

The alkaline cleaning process used led to hydrophilicity on both sides ( $\theta_{H_2O}$ :  $\approx 1^\circ$ ) and the greatest possible equalisation of the float glass surfaces (fire and tin side) in terms of their wettability and roughness. The cleaned float glass surfaces were functionalised (gas/liquid phase) using the disilazane HMDS and the silanes APTES, MPS and MPTMS. Knowledge gained from preliminary tests defined the three final functionalisations used to achieve three different wetting states in the range of „good“ wetting per disilazane or silane. The functionalized surfaces exhibited  $\theta_{H_2O}$  in the range  $< 10.0 - > 80.5^\circ$  and OFEs in the range of  $34.5 - 62.7 \text{ mJ/m}^2$ . Further characterisation of the functionalised surfaces was carried out using dynamic contact angle measurement (hysteresis, drop age). Selected functionalised float glass samples were coated with the UV ink using the spin coating process and UV-cured under atmospheric and inert gas conditions (nitrogen). The adhesive strength of the float glass surfaces was determined using the  $90^\circ$  peel test and the corresponding data was evaluated.

The comparison of the static contact angles (median) of the test liquids used and the evaluated adhesive forces (median) showed **no** clear correlation. This also applies to comparing of the determined surface energies and the adhesive forces.

The comparison of the static and dynamic contact angle medians showed **no** clear dependency to the wetting state generated for all silanes used. Only the HMDS-functionalised surfaces showed increasing Aqua Dest.-hysteresis with increasing hydrophobicity of the surfaces. The dynamic contact angle data show the limited sensitivity of the dynamic contact angle measurement to the wetting state.

The comparison of dynamic contact angle data (hysteresis, drop age) of functionalised surfaces with the evaluated adhesive force showed **no** clear correlation. A large hysteresis and a long drop age are unreliable indicators of a high adhesive force.

UV-cured samples under atmospheric conditions showed adhesion forces between 7.3 N and 9.4 N and under inert gas conditions **clearly** reduced adhesion forces (up to 1.9 N) between 6.4 N and 8.2 N. The majority of the functionalised, coated and UV-cured tin sides showed higher adhesive forces than the fire sides.

The tests showed the advantages of using the silane MPS to bind the radical-curing UV ink to the float glass used.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>i</b>
<b>II. Kurzzusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>III. Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Stand der Technik . . . . .	4
1.2. Ziele der Arbeit . . . . .	8
1.3. Aufbau der Arbeit . . . . .	8
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1. Glas . . . . .	11
2.1.1. Glasstruktur und molekularer Aufbau . . . . .	11
2.1.2. Glasstrukturtheorien . . . . .	12
2.1.3. Glasoberfläche . . . . .	16
2.2. Floatglas . . . . .	18
2.2.1. Corning Down-Draw-Verfahren . . . . .	19
2.2.2. Floatglasherstellungsprozess . . . . .	19
2.2.3. Eigenschaften von Feuer- und Zinnseite . . . . .	23
2.2.4. Zerstörungsfreie Identifizierung der Floatglasseiten . . . . .	24
2.3. Reinigung von Siliziumoberflächen . . . . .	25
2.3.1. Reinigung von Si-Waferoberflächen . . . . .	26
2.3.2. Reinigung von Kalk-Natron-Glasoberflächen . . . . .	28
2.3.3. Reinigung von Floatglasoberflächen . . . . .	28
2.3.4. Fazit Reinigung . . . . .	30
2.4. Silanchemie . . . . .	31
2.4.1. Bindungsmechanismus von Silanen . . . . .	33
2.4.2. Applikation von Silanen . . . . .	35
2.4.3. Morphologie APTES-funktionalisierter Oberflächen . . . . .	37
2.4.4. Fazit Morphologie APTES-funktionalisierter Oberflächen . . . . .	41
<b>3. Messmethoden</b>	<b>42</b>
3.1. Pendant-Drop-Methode . . . . .	43
3.2. Sessile-Drop-Methode . . . . .	47
3.2.1. Bestimmung der Oberflächenenergie . . . . .	50
3.2.2. Benetzungsprüfung an Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen . . . . .	51
3.2.3. Homogenität von Oberflächen . . . . .	54
3.3. Dynamische Kontaktwinkelmessung . . . . .	55
3.4. Haftfestigkeitsmessung . . . . .	60



<b>4. Probenpräparation</b>	<b>65</b>
4.1. Reinigung . . . . .	65
4.1.1. Eingesetztes Reinigungsmittel . . . . .	65
4.1.2. Exkurs: Bestimmung der OH-Gruppendichte . . . . .	66
4.1.3. Eingesetztes Substrat . . . . .	67
4.1.4. Temperatureinfluss . . . . .	67
4.1.5. Einfluss Waschmittelkonzentration und Reinigungsdauer . . . . .	68
4.1.6. Einfluss der Konditionierungszeit . . . . .	70
4.1.7. Durchführung des Standard-Reinigungsprozesses . . . . .	71
4.1.8. Rasterkraftmikroskop-Messungen an gereinigten Floatglasoberflächen	72
4.1.9. Oberflächenenergie gereinigter Floatglasoberflächen . . . . .	73
4.1.10. Zusammenfassung erlangter Erkenntnisse . . . . .	74
4.2. Funktionalisierung . . . . .	77
4.2.1. Spezifikation eingesetzter Funktionalisierungsfluide . . . . .	77
4.2.2. Funktionalisierung in der Gasphase . . . . .	78
4.2.3. Funktionalisierung in der Flüssigphase . . . . .	79
4.2.4. Funktionalisierung in der Flüssigphase (reines Silan) . . . . .	80
4.3. Applikationsmethoden . . . . .	81
4.3.1. Eingesetzte UV-Farbe . . . . .	81
4.3.2. Spin Coating-Verfahren . . . . .	82
4.3.3. Schichtdickenmessung . . . . .	85
4.3.4. Klebebandapplikation auf Plattenmaterial . . . . .	85
4.3.5. Eingesetztes Klebeband . . . . .	86
<b>5. Experimentelle Vorversuche – APTES- und HMDS-Funktionalisierung</b>	<b>88</b>
5.1. 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) . . . . .	88
5.2. APTES-Funktionalisierung (Gasphase) . . . . .	89
5.2.1. Wiederholbarkeit der APTES-Funktionalisierung . . . . .	89
5.2.2. Einfluss der thermischen Nachbehandlung . . . . .	90
5.2.3. Einfluss der Funktionalisierungsdauer . . . . .	90
5.2.4. Einfluss auf die Haftfestigkeit . . . . .	91
5.2.5. Testflüssigkeit als Indikator für die Oberflächenenergie . . . . .	92
5.2.6. Fazit der APTES-Funktionalisierung in der Gasphase . . . . .	93
5.3. APTES-Funktionalisierung (Flüssigphase) . . . . .	95
5.3.1. Einfluss von Piranhasäure- und alkalischer Reinigung auf die APTES-Funktionalisierung . . . . .	95
5.3.2. Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen . . . . .	97
5.3.3. Einfluss der Konzentration auf die Benetzbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	99
5.3.4. Fazit der APTES-Funktionalisierung in Flüssigphase . . . . .	100

5.4. HMDS-Funktionalisierung (Flüssigphase) . . . . .	101
5.4.1. Hexamethyldisilazan (HMDS) . . . . .	101
5.4.2. Vorversuche HMDS-Funktionalisierung . . . . .	102
<b>6. Versuchsplanung</b>	<b>105</b>
6.1. Substratdurchlauf . . . . .	108
<b>7. Auswertung</b>	<b>109</b>
7.1. Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	109
7.1.1. Chargenwiederholbarkeit HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	110
7.1.2. Chargenwiederholbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	113
7.1.3. Chargenwiederholbarkeit MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen	116
7.1.4. Chargenwiederholbarkeit MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	118
7.1.5. Fazit Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Floatglasoberflächen	120
7.2. Benetzung funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	122
7.3. Standardabweichung funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	125
7.4. Gegenüberstellung stat./dyn. Kontaktwinkel funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	130
7.4.1. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	130
7.4.2. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	135
7.4.3. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	137
7.4.4. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	141
7.4.5. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	143
7.4.6. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	146
7.4.7. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	148
7.4.8. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) . . . . .	151
7.4.9. Fazit stat. und dyn. Kontaktwinkelmessungen . . . . .	153
7.5. Adhäsion funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	157
7.5.1. Adhäsion HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	158
7.5.2. Adhäsion APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	160
7.5.3. Adhäsion MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	163
7.5.4. Adhäsion MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	165

7.5.5. Fazit Adhäsion funktionalisierter Floatglasoberflächen . . . . .	168
<b>8. Zusammenfassung</b>	<b>177</b>
<b>V. Literatur</b>	<b>181</b>
<b>VI. Abbildungsverzeichnis</b>	<b>199</b>
<b>VII. Tabellenverzeichnis</b>	<b>205</b>
<b>VIII. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>206</b>
<b>VIII. Anhang</b>	<b>211</b>

## 1. Einleitung

Die marktdominierenden Verfahren zur Bedruckung von Glasoberflächen in der grafischen Industrie sind das Inkjet-, das Siebdruck- und das Tampondruckverfahren<sup>1</sup>. Insbesondere das Bedrucken von Container-Glas, wie z. B. Trinkgläser (s. Abb. 1), Glasflaschen und Dekorationsartikeln, oder das Bedrucken von Flachglasprodukten mit dekorativen und funktionalen Schichten (z. B. Schutzschichten (*engl.: protective coatings*)) via strahlenhärtender Farb- und Lacksysteme, ist gefragter denn je (vgl. [1, S. 2]).



**Abb. 1:** Marabu Inkjet-UV-LED-Farben auf Trinkgläsern (Quelle: [www.linkedin.com](http://www.linkedin.com) → Jürgen Volkmann). Die Applikation hält 700 Waschzyklen ohne Qualitätseinbußen (Drupa 2024, Düsseldorf).

Die strahlenhärtenden Fluidsysteme werden durch energiereiche Strahlung im ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich von 100 – 380 nm zur Härtung angeregt. Die Vorteile der Verwendung dieser Fluidsysteme, im Vergleich zu konventionellen Fluidsystemen, sind hinreichend bekannt. Mit den lösemittelfreien strahlenhärtenden Systemen können applizierte Schichten in kürzester Zeit (1 – 100 ms) und unter Ausbildung geringer Substraterwärmung härten (vgl. [2, S. 140]). Das bedruckte Produkt kann nach der Härtung direkt der Weiterverarbeitung zugeführt werden und folglich hohe Durchsatzgeschwindigkeiten erzielen. Emissionen (*engl.: volatile organic compound (VOC)*) werden, aufgrund der lösemittelfreien Formulierung der UV-härtenden Fluidsysteme, vermieden. Auch führt der Härtungsprozess nicht zu einer verminderten Schichtdicke und kann zusätzlich den Produktausschuss, insbesondere bei der Applikation funktionaler Dünn- und Dickschichten, reduzieren (vgl. [2, S. 140]; [3, S. 543]; [4, S. 3 – 4]).

Auch in anderen industriellen Anwendungen, wie der Automobilindustrie und im Architektursektor, finden UV-härtende Fluidsysteme, wie Farb- und Lacksysteme, als auch Kleb- und Dichtstoffe, ihren Einsatz. Der Fokus der genannten Industriebereiche liegt auf dem anwendungs- und materialspezifischen haftfesten Verbinden von Fluid (Adhäsiv) und Substrat (Adhärend) oder Materialverbunden (z. B. Glas-Glas, Glas-Metall oder Glas-Kunststoff).

Im Falle des haftfesten Verbindens von UV-härtenden Fluidsystemen mit Glas erschwert die sehr glatte ( $\leq 10$  nm), nicht saugfähige Glasoberfläche, die Erzielung spezifischer Adhäsionseigenschaften. Das UV-härtende Fluidsystem kann nicht, wie z. B. im Fall von grafischen Papieren, durch Kapillarwirkung, in die Poren des Bedruckstoffs eindringen und/oder sich in dessen Oberflächenrauigkeit verankern.

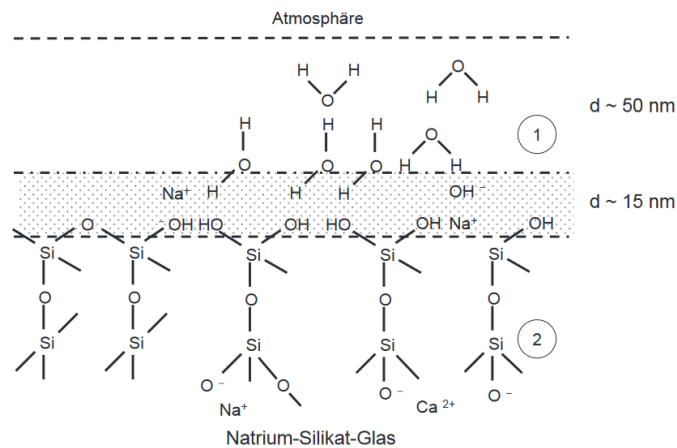
<sup>1</sup>E-Mail: Bundesverband Druck und Medien, Harry Belz, 14.07.2021

Auch die Diffusionstheorie von Vojuckij kann in Bezug auf Glasoberflächen nicht in Betracht gezogen werden. Die Adhäsionstheorie von Vojuckij beschreibt das Anlösen der zu bedruckenden Oberfläche durch Diffusion des im konventionellen Fluidsystem enthaltenen Lösemittels. Dadurch baut sich eine Grenzschicht zwischen Fluid und Substrat auf, die zur stoffschlüssigen Verbindung beider Partner führt (vgl. [5, S. 61]). Das Ausmaß des AnlöSENS wird durch die Löslichkeit bzw. die Lösemittelbeständigkeit des Untergrundes bestimmt und betrifft vor allem Kunststoffsubstrate (vgl. [3, S. 33]).

Eine weitere Herausforderung für das haftfeste Verbinden von UV-härtenden Fluidsystemen, meist Acrylat-basierte Systeme, mit Materialien, besteht in der radikalischen Aushärtungsreaktion des UV-härtenden Fluids selbst und kann zu Einbußen hinsichtlich des Adhäsionsverhaltens führen. Radikalisch härtende UV-Fluidsysteme bestehen aus 25 – 95 % Acrylat-Präpolymer, 0 – 60 % Reaktivverdünner, 1 – 5 % Photoinitiator, 0 – 50 % Füllstoffe/Pigmente und Additiven (vgl. [6, S. 329]). Die UV-Strahlung wird von geeigneten Photoinitiatoren, abgestimmt auf den Wellenlängenbereich der Strahlungsquelle, absorbiert und sie zerfallen im Temperaturbereich 40 – 100 °C in freie reaktive Radikale. Diese lösen die Polymerisationsreaktion im UV-härtenden Fluidsystem aus, in dem sie vorhandene  $\text{CH}_2 = \text{CH}^-$ -Doppelbindungen der (Meth-)acrylgruppen aufbrechen. In einer Kettenreaktion erzeugen die Radikale weitere Radikale und vernetzen so die reaktiven Komponenten zu einer Netzstruktur (vgl. [3, S. 542]; [7, S. 47]). Die schnelle Aushärtungsreaktion führt jedoch, je nach Formulierung des UV-härtenden Fluidsystems, zu einem Volumenschrumpf im Bereich 4 – 15 % (vgl. [8, S. 129]). Die Verkürzung der Molekularverbindungen (Van der Waals Bindungen  $\rightarrow$  kovalenten Bindungen) beim Härtingsprozess führt zu inneren Spannungen im gebildeten Polymernetzwerk, die nicht ausreichend abgebaut werden können (vgl. [9, S. 1]; [8, S. 129]; [10, S. 12]; [11, S. 344 – 45]). Dieser Volumenschrumpf kann von einer reduzierten Adhäsion bis zu einer vollständigen Delamination der UV-gehärteten Schicht führen (vgl. [12]). Mittels kationischer Härtung oder Polymeren höheren Molekulargewichts kann der Volumenschrumpf auf  $< 3$  % reduziert, aber nicht vollständig eliminiert werden (vgl. [13, S. 83]; [14, S. 417]; [15, S. 182]; [16, S. 118]).

Eine weitere Herausforderung bei der Härtung von UV-Fluidsystemen stellt die Anwesenheit von Sauerstoff, auch als Sauerstoff-Inhibition (*engl.: oxygen inhibition*) bekannt, dar. Sauerstoff hemmt die radikalische Aushärtungsreaktion durch Bildung weniger reaktiver Peroxy-Radikale und führt zu nicht ausreichend vernetzten, „klebrigen“ und nicht kratzfesten Oberflächen. Insbesondere dünne Fluidschichten sind im Vergleich zu dicken Fluidschichten stärker von der Sauerstoffdiffusion betroffen. Auch die Viskosität  $\eta$  spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Sauerstoff-Inhibition. UV-härtende Fluide mit niedriger Viskosität, wie es z. B. beim Inkjetverfahren ( $\eta$ : 1 – 30 mPas [2, S. 147]) vonnöten ist, sind stärker von der Sauerstoffdiffusion betroffen, als höher viskose UV-härtende Fluide. Die Produktion unter Inertgasbedingungen, wie z. B. Stickstoff oder  $\text{CO}_2$ , reduziert die Sauerstoff-Inhibition in hohem Maße und sorgt für eine ausreichende Vernetzung des Polymernetzwerks. Der Einsatz von Inertgas ist für Untersuchungen im Labormaßstab gut umzusetzen, aber im industriellen Maßstab sehr schwierig und teuer (vgl. [17, S. 562]).

Auch die Glasoberfläche selbst erleichtert die Bildung eines adhäsiven Verbunds nicht. Trotz der hohen Oberflächenenergie (OFE) von Glas im Bereich von  $300 - 500 \text{ mJ/m}^2$  (vgl. [18, S. 711]; [19, S. 105]) ist das definierte haftfeste Bedrucken oder Verkleben von Gläsern, aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaft, problematisch. Glasoberflächen besitzen eine „permanent“ chemisch gebundene Wasserhaut von ca. 15 nm, die nur durch das Ausheizen bei  $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt werden kann (s. Abb. 2). Die chemisch gebundene Wasserhaut wiederum bindet über Van der Waals Kräfte eine „temporäre“ physikalisch gebundene Wasserhaut von bis zu 50 nm, die bei Temperaturen von  $150 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden kann, sich aber innerhalb von 15 min wieder neu bildet (vgl. [20, S. 30]; [21, S. 48]; [22]; [23, S. 17799]). Diese gebundenen Wasserschichten führen in der Regel zu reduzierten Haftkräften (vgl. [24, S. 22]).



**Abb. 2:** Schematische Darstellung adsorbierter Wasserschichten auf Glas. ① adsorbiertes Wasser (temporäre Wasserhaut), ② Gelschicht (permanente Wasserhaut) nach Hofmann ([25, S. 23]).

Als Grundvoraussetzung zur Erzielung von Adhäsion zwischen Adhäsiv und Adhärenz gilt im Allgemeinen, dass die Substratoberfläche frei von Kontaminationen sein sollte. Kontaminationen organischer oder anorganischer Art können in Gas-, Flüssig- oder in fester Form (Partikel) auf den Oberflächen auftreten und zur späteren partiellen oder vollständigen Delamination der applizierten Schicht führen (vgl. [21, S. 48]).

Des Weiteren gilt in der Adhäsionsforschung die ausreichende Benetzung eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit (intimer molekularer Kontakt von Fluid zu Substrat) als Grundvoraussetzung zur Erzeugung eines haftfesten Verbundes (vgl. [26, S. 1025]; [27, S. 36], [28, S. 30]). Die ausreichende Benetzung garantiert jedoch nicht automatisch eine ausreichende Haftung (vgl. [29, S. 23]).

Nach der Polarisierungstheorie von de Bryne sollten Adhäsiv und Adhärenz eine gleichartige Polarität aufweisen, um eine Adhäsion zu erzielen (vgl. [30, S. 18]). De Bryne formulierte: „Feste Bindungen können weder zwischen polarem Adhärenz und unpolarem Adhäsiv noch zwischen unpolarem Adhärenz und polarem Adhäsiv entstehen“ ([30, S. 18]). Aufgrund dieser Theorie haben sich zur Vorbehandlung von Glasoberflächen die Flammbehandlung (Pyrosil-Verfahren), sowie Corona- und Plasmavorbehandlungen zur Verbesserung des haftfesten Verbundes etabliert (vgl. [4, S. 1]). Die Anwendung dieser Vorbehandlungs-

methoden bringt polare funktionale Gruppen in die Substratoberfläche (z. B. Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxylatgruppen), erhöhen die Oberflächenenergie (OFE) und dadurch die Benetzung des Substrates (vgl. [27, S. 36]).

Eine weitere Möglichkeit Adhäsiv und Adhärend haftfest miteinander zu verbinden bietet der Einsatz von Organosilanen, fungierend als Haftvermittler (*engl.: adhesion promoter*). Durch Chemisorption sind Organosilane in der Lage organische Beschichtungen, durch die Ausbildung kovalenter Bindungen, haftfest mit anorganischen Substraten, wie z. B. Glas oder Metall, zu verbinden. Wypych definiert den Begriff „*adhesion promoter*“ wie folgt:

„[ ] ... a primary single compound which is able to interact (either based on chemical or physical principles) with two layers of materials for which adhesion needs to improve.“ ([31, S. 1])

In da Silva ([27]) werden weitere gängige Adhäsionstheorien ausführlich beschrieben.

### 1.1. Stand der Technik

Im Allgemeinen gilt, dass zur Erzielung einer Adhäsion ein intimer Kontakt zwischen Adhäsiv und Adhärend benötigt wird (vgl. [28, S. 17]; [32, S. 195]). Dies gelingt, in dem die Oberfläche (Adhärend) durch eine physikalische und/oder chemische Modifizierung in einen Zustand der guten Benetzung, bevorzugt mit einem Wasserkontaktwinkel ( $\theta_{H_2O}$ ) gegen  $0^\circ$ , und hoher Oberflächenreinheit überführt wird. Die gute Benetzung des Adhärens durch das Adhäsiv stellt jedoch keine Garantie für eine gute Haftfestigkeit dar. Besonders das spezifische haftfeste Verbinden von radikalisch UV-härtenden Fluidsystemen auf glatten, nicht saugfähigen und hygroskopischen Glasoberflächen ist eine Herausforderung (vgl. [33, S. 1499]; [34, S. 981], s. Kap. 1).

Die benetzungsmodifizierende und adhäsionsfördernde Wirkung von Organosilanen ist seit langem, insbesondere durch die Werke von Plueddemann (z. B. [32]), bekannt. Organosilane, fungierend als Haftvermittler, sind in der Lage organische Beschichtungen über Chemisorption mit anorganischen Substratoberflächen (z. B. Glas oder Metall) kovalent miteinander zu verbinden. Wei ([35, S. 154]) beschreibt schon 1993 das mit der Modifizierung einhergehende unterschiedliche Benetzungsverhalten Silan-funktionalisierter Glasoberflächen in Abhängigkeit von Konzentration und Zeitdauer, sowie von der organischen Funktionalität des eingesetzten Silans (s. Kap. 2.4).

Die Funktionalisierung von Siliziumoberflächen, insbesondere von Silizium-Wafer- und Mikroskopglasoberflächen (z. B. Kalk-Natron-Glas, *engl.: soda lime silica glass (SLSG)* in Cras ([36]), Borosilikatglas in Wang ([37])), thematisierte zahlreiche Forschungsarbeiten. Beiträge zu Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen, differenziert in Feuerseite (FS) und Zinnseite (ZS), wurden nicht von der Autorin gefunden.

Im Folgenden wird der Einfluss der Reinigung und von Silanen unterschiedlicher organischer Funktionalität auf das Benetzungsverhalten von Siliziumoberflächen aufgezeigt.



## Einfluss der Reinigung auf die Benetzbarkeit funktionalisierter Siliziumoberflächen

Der angewendete Reinigungsprozess besitzt einen großen Einfluss auf die Benetzbarkeit und das spätere Funktionalisierungsergebnis von Siliziumoberflächen. Han ([38, S. 177]) untersuchte die Benetzbarkeit von Si-Waferoberflächen in Abhängigkeit von der angewendeten Reinigung (s. Kap. 2.3.1) und Cras ([36, S. 684 – 86]) untersuchte den Einfluss der Reinigung auf Mikroskopglasoberflächen (s. Kap. 2.3.2). Weiterhin zeigt Lazauskas ([39, S. 182 – 83]) den Einfluss der Reinigung anhand von Floatglasoberflächen (Feuer- und Zinnseite) auf. Die ermittelten Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  sind in Kapitel 2.3.3 aufgezeigt und zeigen ein unterschiedliches Benetzungsverhalten von Feuer- und Zinnseite. Untersuchungen von Dey ([40, S. 4], s. Tab. 1) zeigen die Benetzbarkeit ( $\theta_{H_2O}$ : 11,7 – 37,6°) und  $R_q$ -Rauigkeit (0,11 – 1,66 nm) unterschiedlich gereinigter Si-Waferoberflächen nach Cras und anschließend mit einem Aminosilan (3-Aminopropyltriethoxysilan, APTES) funktionalisierter Si-Waferoberflächen auf ( $\theta_{H_2O}$ : 37,1 – 66,3°). In Abhängigkeit vom angewendeten Reinigungsprozess weisen die Funktionalisierungsergebnisse eine klar voneinander differenzierbare Benetzbarkeit auf. Die originale Si-Waferoberfläche weist einen  $\theta_{H_2O}$  von 47,7° mit einer  $R_q$ -Rauigkeit von 0,12 nm auf.

**Tab. 1:** Gegenüberstellung von Wasserkontaktwinkeln  $\theta_{H_2O}$  unterschiedlich gereinigter Si-Waferoberflächen mit  $R_q$ -Rauigkeit und APTES-funktionalisierter Si-Waferoberfläche nach Dey ([40, S. 4]). Die Tabelle zeigt eindeutig die Abhängigkeit des Funktionalisierungsergebnisses hinsichtlich der Benetzbarkeit in Bezug auf den vorangegangenen Reinigungsprozess.

Reinigungsmethode		$\theta_{H_2O}$ [°]	$R_q$ [nm]	$\theta_{H_2O}$ APTES [°]
<b>A</b>	MeOH/HCl	24,6	0,11	37,1
<b>B</b>	A + konz. $H_2SO_4$	16,9	1,66	38,9
<b>C</b>	Piranha	24,2	0,11	54,9
<b>D</b>	Konz. $H_2SO_4$	16,9	0,29	64,6
<b>E</b>	$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$	11,7	0,24	54,2
<b>F</b>	1M NaOH	37,6	0,16	66,3

Im Gegensatz zu Dey funktionalisierte Cras ([36, S. 685]) Mikroskopglasoberflächen mittels des Organosilans (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MPTMS) in Abhängigkeit von der vorangegangenen Reinigung. Die evaluierten Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  sind in Kapitel 2.3.2 in Tabelle 7 abgebildet. In Abhängigkeit vom Reinigungsprozess und dem nachfolgenden Funktionalisierungsprozess (2 %-ige MPTMS/Toluol-Lösung unter Stickstoffatmosphäre) zeigen die Mikroskopglasoberflächen ebenso eine differenzierbare Benetzbarkeit. Während die durchgeführten Reinigungen von Dey  $\theta_{H_2O} \geq 11,7^\circ$  aufweisen, zeigen die Untersuchungen von Cras bei vergleichbarer Reinigungsmethode deutlich geringere bis nicht messbare  $\theta_{H_2O}$ . Die Funktionalisierungsergebnisse dagegen zeigen ähnliche  $\theta_{H_2O}$  im Vergleich zu Dey im Bereich 32,2 – 70°. Die Ergebnisse von Dey und Cras zeigen die Abhängigkeit des Reinigungs- und Funktionalisierungsergebnisses vom eingesetzten Siliziumsubstrat und Silan. Die Forschungsarbeit von Schließke ([41, S. 81]) verdeutlicht den Substrateinfluss (z. B. SLSG, Borofloatglas, n-dotiertes Silizium) in Bezug auf eine Plasmavorbehandlung und der Funktionalisierung mittels Silanen.



Schleißke ([41, S. 73, 74]) zeigt ergänzend, unter Einsatz verschiedener Silane (APTES, TEPS, PFPTS, TTFPS, TEOS, PFDTS), unterschiedliche Oberflächeneigenschaften (Benetzung) auf Borofloatglas mit Wasserkontaktwinkeln  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $30,3 - 104,2^\circ$  mit Oberflächenenergien im Bereich  $13 - 47 \text{ mJ/m}^2$  auf. Das Borofloatglas wurde mittels 5 %-iger Silan/Ethanol-Lösung über die Rotationsbeschichtung (*engl.: spin coating*) appliziert und anschließend bei  $95^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelt.

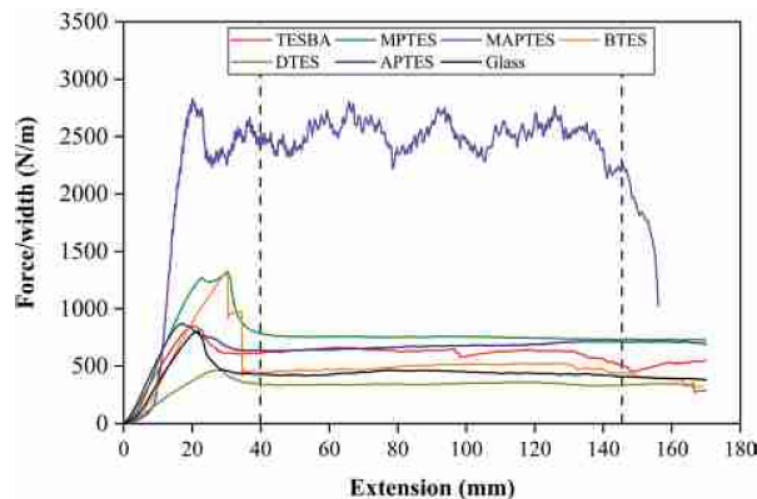
### **Silankompatibilität**

Zur Auswahl geeigneter Silane für zu funktionalisierende Substratoberflächen können Übersichten von Pape ([42]), Sathyanarayana ([43]) und Teschner ([44]) herangezogen werden. Radikalisch härtende UV-Fluide sind meist Acrylat-basierte Systeme (vgl. [1, S. 2]; [45, S. 54]). Pape ([42, S. 504]) zeigt die Kompatibilität von Amin- und Methacrylatsilanen, z. B. APTES bzw. A-1100 und 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan (MPS) bzw. A-174, zu Acrylaten u. a. auf. Sathyanarayana ([43, S. 298]) beschreibt für die Adhäsionsförderung von UV-härtenden Beschichtungen eine Primerung der Substrate, wie z. B. Glas, mit Glycidyl(meth)acrylat-Derivaten und zeigt zum Einsatz in UV-härtenden Systemen das Silan MPS auf. Sathyanarayana ([43, S. 298]) zeigt weiterhin für die Funktionalisierung von Glas das Silan MPMTS bzw. A-189 auf. Teschner ([44, S. 137]) zeigt die Eignung von Silanen in Abhängigkeit vom eingesetzten Harz zur Erzielung eines haftfesten Verbundes mit Glasfaseroberflächen auf. Für Acrylharze sind u. a. APTES und  $\gamma$ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (A-187) geeignet. Wolf ([24, S. 25]) nennt das Silan MPS als geeignetes Mittel zur Adhäsionsförderung radikalisch härtender Polymersysteme.

### **Einfluss des Silans auf die Haftfestigkeit**

Zhang ([33, S. 1505]) versetzte eine eigens formulierte UV-härtende Farbe mit den Silanen MPS, (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilan und APTES, um das adhäsive Verhalten der UV-härtenden Farbe zu optimieren. Die Untersuchungen bestätigten die Verwendung von APTES und MPS zur Adhäsionsförderung von UV-härtenden Farben. Sowohl die Aminogruppen, als auch die Doppelbindungen können mit den eingesetzten UV-Monomeren und -Oligomeren reagieren. Die Epoxygruppen des (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilans eignen sich nicht. Die organische Funktionalität (s. Kap. 2.4) der Silane besitzt also nicht nur einen Einfluss auf die Benetzbarkeit von Substraten, sondern wirkt sich auch auf die Haftfestigkeit des Verbundes aus. Matinlinna ([46, S. 7]) zeigt Forschungsarbeiten im Dentalbereich auf, in denen das Adhäsionsverhalten verschiedener Silane in Abhängigkeit von ihrer organischen Funktionalität auf z. B. Titanoberflächen untersucht wird. Je nach funktionaler Gruppe variieren die Adhäsionsergebnisse. Trotz der adhäsionsfördernden Wirkung von Silanen beschreibt Pape ([42, S. 506]), dass ein Feuchteangriff auf die gebundene Zwischenschicht dennoch zu Adhäsionsverlusten führen kann.

Wang ([37]) leistete für die vorliegende Forschungsarbeit einen wertvollen Beitrag. Er erzeugt mit den Silanen Triethoxysilylbutyraldehyd (TESBA), 3-Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES), Methacryloxypropyltriethoxysilan (MAPTES), Benzyltriethoxysilan (BTES), Docosyltriethoxysilan (DTES) und APTES unterschiedliche Benetzungszustände ( $\theta_{H_2O}$ :  $55,8 - 95,6^\circ$ ) auf Borosilikatglasoberflächen. Die Funktionalisierung erfolgt je Silan über eine 2 %-ige Ethanol/Wasser-Lösung. Ein formuliertes aliphatisches Urethan-Acrylat-Harz wurde sowohl auf die gereinigte Glasoberfläche ( $\theta_{H_2O}$ :  $5,4^\circ$ ), als auch auf die funktionalisierten Glasoberflächen appliziert und UV-gehärtet. Anschließend wurden  $90^\circ$  Peel-Tests nach ASTM 6862 ([47]) mit einer 10 kN Messdose durchgeführt und Adhäsionskräfte evaluiert. MAPTES-funktionalisierte Oberflächen mit evaluiertem Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $57,3^\circ$  und einer OFE von  $40,0 \text{ mJ/m}^2$  zeigen mit ca.  $2500 \text{ N/m}$  mit Abstand die höchste Haftkraft im Vergleich zu den weiteren funktionalisierten Oberflächen (s. Abb. 3). Als Grund für die hohe Haftkraft gibt Wang die Methacrylatgruppen des MAPTES an, die sich bevorzugt durch kovalente Bindungen, mit den Acrylatgruppen des aliphatischen Urethan-Acrylat-Harzes verbinden. Sowohl die Benetzungseigenschaften im Bereich  $55,8 - 95,6^\circ$ , als auch die ermittelten OFE im Bereich  $26,0 - 45,1 \text{ mJ/m}^2$  zeigen nur einen geringen Einfluss auf die evaluierten Adhäsionskräfte. Der Haftkraft-Vergleich der MPTES- und MAPTES-funktionalisierten Oberfläche verdeutlicht dies.



**Abb. 3:** Durchgeführte  $90^\circ$  Peel-Tests an gereinigter Glasoberfläche und in 2 %-iger Ethanol/Wasser-Lösung funktionalisierter Glasoberflächen ( $n = 5$ ). Das Kraft-Weg-Diagramm zeigt maximale Haftkräfte (ca.  $2500 \text{ N/m}$ ) an MAPTES-funktionalisierten Oberflächen nach Wang ([37]). Trotz ähnlicher Oberflächenenergie ( $40,0 \text{ mJ/m}^2/41,4 \text{ mJ/m}^2$ ) und Wasserkontaktwinkeln von MAPTES ( $\theta_{H_2O}$ :  $58,8^\circ$ ) und MPTES ( $\theta_{H_2O}$ :  $57,3^\circ$ ) zeigt das MPTES eine wesentlich geringere Haftkraft im Vergleich zu den MAPTES-funktionalisierten Glasoberflächen.

Weitere Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Morphologie Silan-funktionalisierter Siliziumoberflächen. Untersucht wurden u. a. die Oberflächenrauigkeit und die Schichtdicke Silan-funktionalisierter Oberflächen in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierungsmethode (Gas-/Flüssigphase). Auf die Morphologie Silan-funktionalisierter Oberflächen wird in Kapitel 2.4.3 eingegangen.

## 1.2. Ziele der Arbeit

Die vorliegende Forschungsarbeit untersucht das Adhäsionsverhalten einer radikalisch aushärtenden UV-Farbe in Abhängigkeit von Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen.

Bisherige Forschungsarbeiten führten Silan-Funktionalisierungen an Si-Wafern (Han, [38]), Borosilikatglas (Wang, [37]), Borofloatglas (Schließe, [41]) und Kalk-Natron-Glas (Cras, [36]), durch und charakterisierten die funktionalisierten und nachträglich beschichteten Oberflächen hinsichtlich ihrer Benetzungs- und Adhäsionseigenschaften und zeigten den Einfluss der organischen Funktionalität in Bezug auf das Adhäsionsverhalten auf.

Die vorliegende Arbeit soll an die genannten Forschungsarbeiten anknüpfen und eine mögliche Abhängigkeit von Benetzung und Adhäsion näher untersuchen. Dazu sollen mit jedem eingesetzten Silan bzw. Disilazan drei klar differenzierbare Benetzungszustände im Bereich der „guten“ Benetzung ( $\theta_{H_2O}$ :  $0 - 90^\circ$ ) auf den Floatglasoberflächen (FS/ZS) erzeugt werden. Die funktionalisierten Proben sollen anschließend mit einer UV-Farbe beschichtet, gehärtet und  $90^\circ$  Peel-Tests unterzogen werden. Die evaluierten Benetzungsdaten (statische/dynamische Kontaktwinkel und Oberflächenenergie) und die evaluierten Adhäsionskräfte sollen gegenübergestellt werden, um eine mögliche Abhängigkeit von Benetzung und Adhäsion zu untersuchen.

## 1.3. Aufbau der Arbeit

**Kapitel 1** zeigt die Herausforderungen in Bezug auf das haftfeste Bedrucken von Glasoberflächen mittels radikalisch härtender UV-Fluidsysteme auf. Des Weiteren wird im Kapitel 1.1 auf die Oberflächeneigenschaften (Benetzung, Rauigkeit) gereinigter Siliziumoberflächen und deren Einfluss auf das spätere Benetzungsverhalten Silan-funktionalisierter Oberflächen eingegangen. Weiterhin wird Literatur zur Kompatibilität von Silanen, in Bezug auf das Substrat (Glas) und Beschichtungsfluid (UV-härtendes Fluidsystem), aufgezeigt. Forschungsbeiträge, die sich mit dem Adhäsionsverhalten radikalisch härtender Fluidsysteme auf Silan-funktionalisierten Oberflächen beschäftigen, werden vorgestellt. Die vorliegende Forschungsarbeit orientiert sich besonders an dem Forschungsbeitrag von Wang ([37]).

**Kapitel 2** vermittelt sowohl grundlegende Kenntnisse in Bezug auf die Glasstruktur und deren molekularen Aufbau (s. Kap. 2.1.1), als auch zu gängigen Glasstrukturtheorien (s. Kap. 2.1.2) und Eigenschaften der Glasoberfläche (s. Kap. 2.1.3). Nachfolgende Abschnitte gehen auf das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Floatglassubstrat, sowie dessen Herstellungsprozess und Charakteristik ein (s. Kap. 2.2). Weiterhin werden an Siliziumwafer-, Mikroskopglas- und Floatglasoberflächen angewendete Reinigungsmethoden vorgestellt und deren Einfluss auf die Benetzbarkeit und Rauigkeit aufgezeigt (s. Kap. 2.3). Zuletzt werden grundlegende Kenntnisse zur eingesetzten Silanchemie vermittelt (s. Kap. 2.4). Die aufgezeigten beeinflussenden Faktoren geben entscheidende Hinweise für die Definition der Funktionalisierungsprozesse der Kapitel 4.2.2, 4.2.3 und 4.2.4, sowie zur Interpretation der eigenen Messdaten.

**Kapitel 3** geht auf die angewendeten Messmethoden der vorliegenden Arbeit ein. Vorgestellt werden zunächst die *Pendant-Drop*-Messung (Methode des hängenden Tropfens, s. Kap. 3.1) und die *Sessile-Drop*-Messung (Methode des liegenden Tropfen, s. Kap. 3.2) und ihre jeweilige Durchführung. Weiterhin wird die Vorgehensweise zur Bestimmung der Oberflächenenergie (OFE) von gereinigten und Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen (Feuerseite (FS)/Zinnseite (ZS)) in Kapitel 3.2.1 aufgezeigt. Zuletzt wird in Kapitel 3.3 auf die dynamische Kontaktwinkelmessung (Kipptisch-Methode) und ihre Durchführung, sowie in Kapitel 3.4 auf die Haftfestigkeitsmessung und deren Durchführung eingegangen. In den genannten Kapiteln finden sich ergänzende Untersuchungen der Autorin, welche die Qualität der Arbeit aufzeigen und grundlegende Erkenntnisse über die Eigenschaften von Floatglasoberflächen (FS/ZS) und Adhäsionsfolien vermitteln, auf die im weiteren Verlauf der Arbeit zurückgegriffen wird.

**Kapitel 4** stellt die angewendeten Probenpräparationen unter Einsatz des Substrates Floatglas hinsichtlich der Reinigung (s. Kap. 4.1), Funktionalisierung (s. Kap. 4.2) und Haftfestigkeit (s. Kap. 4.3) vor. Ausführliche Untersuchungen hinsichtlich der Reinigungstemperatur, Waschmittelkonzentration und Konditionierungszeit definieren den in der vorliegenden Arbeit angewendeten Standard-Reinigungsprozess (s. Kap. 4.1.7). Rauigkeitsuntersuchungen und Oberflächenenergiebestimmung charakterisieren das gereinigte Floatglassubstrat. Weiterhin werden die eingesetzten Funktionalisierungsfluide und angewendeten Funktionalisierungsprozesse (Gas-/Flüssigphase) beschrieben und definiert. Nachfolgend werden die eingesetzte UV-härtende Inkjetfarbe, im weiteren Verlauf der Arbeit UV-Farbe genannt, und deren Applikation mittels *Spin Coating*-Verfahren beschrieben und mittels Schichtdickenmessungen charakterisiert. Zuletzt wird der Klebebandapplikationsprozess, zur Vorbereitung der Substratproben für die folgenden Haftfestigkeitstests, und das eingesetzte Klebeband charakterisiert.

In **Kapitel 5** werden durchgeführte experimentelle Vorversuche zur Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) von gereinigten Floatglassubstraten mittels des Silans APTES und des Hexamethyldisilazans (HMDS) vorgestellt. Die Vorversuche werden durch die genannten Messmethoden des Kapitels 3 klar quantifiziert und geben erste Eindrücke über zu erwartende Ergebnisse in den Hauptversuchen. Die Ergebnisse unterstützten vor allem die Definition der in Kapitel 4.2 genannten Funktionalisierungsmethoden. Innerhalb der Vorversuche wird die Wiederholbarkeit (s. Kap. 5.2.1), der Einfluss der thermischen Nachbehandlung (s. Kap. 5.2.2) und Funktionalisierungsdauer (s. Kap. 5.2.3), sowie der Einfluss auf die Haftfestigkeit (s. Kap. 5.2.4) in Gasphase APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen untersucht. In Kapitel 5.3 wird das Funktionalisierungsergebnis in Abhängigkeit von vorherig angewendeter Reinigungsmethode (sauer/basisch) in Flüssigphase APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen, sowie in Kapitel 5.3.2 der Einfluss von einer Atmosphären-Plasmavorbehandlung, der thermischen Nachbehandlung und der Silankonzentration (s. Kap. 5.3.3) untersucht. Zuletzt wird in Kapitel 5.4 auf den Einfluss der HMDS-Temperatur bei der Funktionalisierung in Flüssigphase und die Wiederholbarkeit des Funktionalisierungsergebnisses innerhalb einer Charge eingegangen.

In **Kapitel 6** wird die Versuchsplanung der vorliegenden Forschungsarbeit vorgestellt und erläutert, sowie der Substratdurchlauf graphisch dargestellt und erläutert (s. Kap. 6.1).

In **Kapitel 7** werden die funktionalisierten Floatglasoberflächen in Kapitel 7.1 zunächst hinsichtlich ihrer Chargenwiederholbarkeit mittels statischer Kontaktwinkelmessung ( $\theta_{H_2O}$ ) nach Kapitel 3.2 untersucht. Die, für die weiteren Auswertungen relevanten statischen Kontaktwinkelmessergebnisse, werden übersichtlich im Kapitel 7.2 mit ihren spezifischen Oberflächenenergien (OFE) dargestellt. Weiterhin untersucht das Kapitel 7.3 die evaluierten Standardabweichungen der funktionalisierten Floatglasoberflächen. Das Kapitel 7.4 stellt die evaluierten statischen Kontaktwinkeldaten (s. Kap. 7.2) den evaluierten dynamischen Kontaktwinkeldaten (Hysterese (CAH), Tropfenalter (DA)) gegenüber. Im anschließenden Kapitel 7.5 werden die jeweils evaluierten Haftkräfte funktionalisierter, UV-Farbenbeschichteter und UV-gehärteter (Atmosphäre/Inertgas) Floatglasoberflächen tabellarisch dargestellt und beschrieben.

Das **Kapitel 8** fasst die wesentlich erlangten Erkenntnisse der vorliegenden Forschungsarbeit zusammen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Glas

Ernst Abbe, Otto Schott, Carl Zeiß (Glasforschung), Sir Alastair Pilkington (Floatglasprozess), W. J. Zachariasen und B. E. Warren (Netzwerktheorie), sowie A. Dietzel (Feldstärke-theorie) und A. A. Lebedew (Kristallittheorie) u. v. m. prägten die moderne Glasforschung des 20. Jahrhunderts, sowohl hinsichtlich der Glaszusammensetzungsforschung und Glasherstellungsoptimierung, als auch mit der Entwicklung von Glasstrukturhypothesen (vgl. [48, S. III]; [49, S. 13]). Über diese Jahrzehnte der Glasforschung entstanden unterschiedliche Definitionen des Begriffes „Glas“ jeweils angepasst an den aktuellen Forschungsstand. Eine ausführliche Übersicht der entstandenen Definitionen, ab dem Jahr 1930 bis 2015, gibt Karmakar [50, S. 7 – 9]. Diese Übersicht wird durch folgende Definitionen ergänzt:

*„Im engeren Sinne wird G. definiert als anorg. [...] meist oxidisches Schmelzprod., das durch einen Einfriervorgang ohne Auskristallisation der Schmelzphasenkomponenten in den festen Zustand überführt wird.“ ([51, S. 1575])*

*„Glas sind alle Stoffe, die strukturmäßig einer Flüssigkeit ähneln, deren Zähigkeit bei normalen Umgebungstemperaturen aber so hoch ist, daß sie als fester Körper anzusprechen sind.“ ([52, S. 25])*

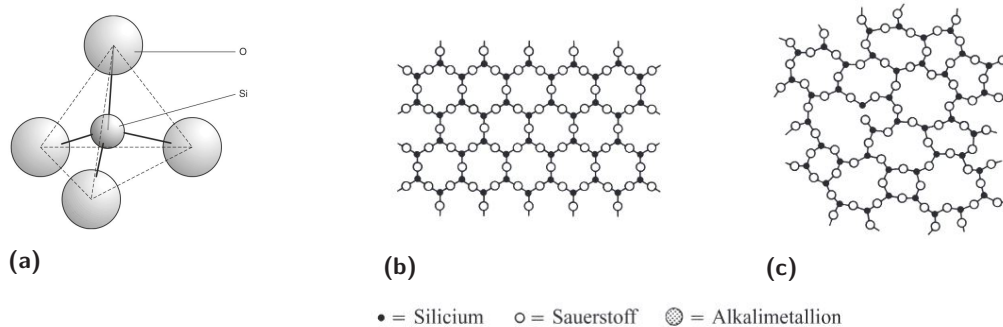
*„Unter einem „Glas“ im weiteren Sinne versteht man ganz allgemein eine amorphe, d. h. ohne Kristallisation erstarrte (metastabile), beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze („eingefrorene Flüssigkeit“), deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen [...]“ ([53, S. 1126])*

#### 2.1.1. Glasstruktur und molekularer Aufbau

Kristalline Festkörper, wie z. B. kristalliner Quarz, bestehen aus einem symmetrisch bzw. periodisch angeordnetem Netzwerk aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ )-Tetraedern, bei dem jedes  $\text{Si}^{4+}$ -Zentralatom von insgesamt vier molekularen Sauerstoff ( $\text{O}^{2-}$ )-Ionen in gleichem Abstand umgeben ist (s. Abb. 4 (a)). Diese tetraedrische Anordnung von Anionen (Negativ geladenes Ion) um das Kation (Positiv geladenes Ion) beschreibt die Koordinationszahl CN (*engl.: coordination number*) des Kations. Die CN resultiert aus dem Ionenradienverhältnis  $r^+/r^-$  von Kation und Anion. In der Literatur aufgezeigte Ionenradien beziehen sich oftmals auf die CN 6 (vgl. [53, S. 139]; [48, S. 56]; [54, S. 108 – 09]). Ionenradien der CN 4 sind ca. 10 pm (0,1 Å) kleiner als die Ionenradien der CN 6 (vgl. [53, S. 139]). Mittels des Pauling-Umwandlungskoeffizienten von 0,922 ergibt sich für das  $\text{Si}^{4+}$ -Kation ein Ionenradius von 38 pm und für das  $\text{O}^{2-}$ -Anion ein Radius von 129 pm (vgl. [55, S. 22]). Das  $\text{Si}^{4+}$ -Kation passt damit gerade so in den zwischen vier  $\text{O}^{2-}$ -Anionen gebildeten Hohlraum. Das Verhältnis der Radien beträgt 0,29 (38 pm/129 pm) und entspricht damit einer tetraedrischen Anordnung ( $r^+/r^- > 0,225$ ) der  $\text{O}^{2-}$ -Anionen um das  $\text{Si}^{4+}$ -Zentralatom nach Wiberg ([53, S. 139]).



Das  $\text{SiO}_2$ -Rückgrat des Glases bildet sich, in dem sich jeweils zwei  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen durch ein gemeinsames  $\text{O}^{2-}$ -Ion kovalent zu einer Siloxanverbindung ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) miteinander verbinden (s. Abb. 4 (b)). Diese  $\text{O}^{2-}$ -Ionen werden Sauerstoffbrücken (*engl.: bridging oxygen (BO)*) genannt. Die so entstehende Glasstruktur weist einen energetisch günstigen Zustand mit einer hohen Teilchendichte von  $10^{23} \text{ cm}^3$  auf und besitzt sowohl eine Nah-<sup>2</sup>, als auch eine Fernordnung<sup>3</sup>. Amorphe Festkörper, wie z. B. Quarzglas oder auch Kieselglas genannt (*engl.: vitreous silica*), weisen dagegen nur eine Nah- und **keine** Fernordnung mit einer Teilchendichte von  $10^{22} \text{ cm}^3$  auf (s. Abb. 4 (c)) (vgl. [57, S. 405 – 6]; [54, S. 6]; [58, S. 20 – 21]; [59, S. 8]; [60, S. 4]; [61, S. 37]). Einen detaillierten Einblick in den Aufbau von amorphen Glasstrukturen gibt das folgende Kapitel 2.1.2 im Zuge der Vorstellung der Zachariasen’schen Netzwerktheorie.



**Abb. 4:** (a) Dreidimensionale tetraedrische Struktur von  $\text{SiO}_2$  (Quarz) ([57, S. 406]) und zweidimensionale Strukturmodelle von (b) kristallinem Quarz und (c) Quarzglas ([53, S. 1127]).

### 2.1.2. Glasstrukturtheorien

Im 19. Jahrhundert wurden Glasstrukturtheorien u. a. von G. Tamman (1903), V. M. Goldschmidt (1926), W. J. Zachariasen (1932) und B. E. Warren (1933), sowie von A. Dietzel (1942) und A. A. Lebedew (1921) diskutiert, (weiter-) entwickelt und veröffentlicht. Besonders die gegensätzlichen Glasstrukturtheorien von Zachariasen und Lebedew wurden vehement von ihren jeweiligen Anhängern vertreten, wobei die Netzwerktheorie (*engl.: random network theory (RNT)*) von Zachariasen auch heute noch eine der zentralen Struktur- und Arbeitshypothesen ist (vgl. [62, S. 11]; [48, S. 49 – 67, 53 – 54]; [63, S. 558]). Auf die Netzwerktheorie von Zachariasen und aktuelle Forschungsergebnisse wird in folgendem Abschnitt eingegangen.

#### Zachariasen’sche Netzwerktheorie

Zachariasen definierte den Begriff „Glas“ wie folgt:

„A glass has an extended three-dimensional network and its energy content is comparable to that of the corresponding crystal but without periodicity and symmetry.“ ([50, S. 7])

<sup>2</sup>Nahordnung: „Konstante Abstände zu nächsten Nachbaratomen“ [56, S. 174]

<sup>3</sup>Fernordnung: „Regelmäßige Wiederholung eines Basisgitters“ [56, S. 174]

Seine Netzwerktheorie beschreibt den amorphen Aufbau von einfachen Oxidglasstrukturen, wie z. B.  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -,  $\text{GeO}_2$ - und  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gläsern (s. Abb. 4 (c)) (vgl. [48, S. 50]). Außerdem kategorisierte Zachariasen alle am Glasaufbau beteiligten Kationen nach den folgenden Regeln:

*„An oxide glass may be formed (1) if the sample contains a high percentage of cations which are surrounded by oxygen tetrahedra or by oxygen triangles; (2) if these tetrahedra or triangles share only corners with each other and; (3) if some oxygen atoms are linked to only two such cations and do not form further bonds with any other cations.“ ([64, S. 3848])*

Abgeleitet aus diesen Regeln etablierten sich drei Kationen-Termini (i – iii), welche für den vorliegenden wissenschaftlichen Beitrag übernommen und nachfolgend erläutert werden. Den drei genannten Termini werden beispielhaft den zur Glasherstellung eingesetzten chemischen Elementen zugeordnet und deren Funktion, CN und Ionenradius beschrieben.

i **Netzwerkbildner** (*engl.: network former (NWF)*)

ii **Netzwerkmodifizierer** (*engl.: network modifier (NWM)*)

iii **Zwischenoxide** (*engl.: network intermediates (NWI)*)

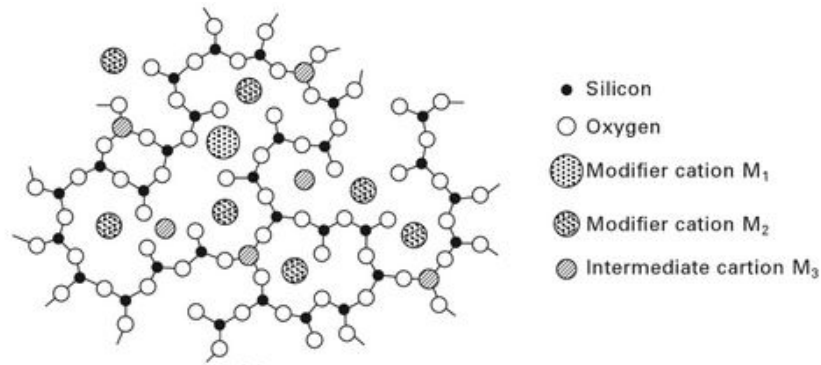
Zu den **Netzwerkbildnern** (NWFs) zählen z. B. die Elemente Silizium (Si), Phosphor (P), Bor (B) und Germanium (Ge) bzw. deren Oxide aus den Hauptgruppen der Halb- und Nichtmetalle (vgl. [60, S. 6]; [65, S. 3 – 4]; [48, S. 52]; [66, S. 187]; [44, S. 5]; [67, S. 41, 45]; [50, S. 11]; [68, S. 8]). Sie werden auch als „saure“ Oxide bezeichnet, weil sie mit Wasser eine saure Lösung erzeugen, wie z. B.  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{GeO}_2$ . Dagegen werden die Oxide, wie z. B.  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ , zu den amphoteren Oxiden gezählt, da sie sich gegenüber stärkeren Säuren wie Basen und gegenüber stärkeren Basen wie Säuren verhalten können (vgl. [69, S. 7 – 8]; [56, S. 177]). Die NWFs vernetzen sich über kovalente Bindungen mit den  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und können, außer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alleine ein dreidimensionales stabiles Glasnetzwerk bilden. Sie besitzen vorwiegend die CN 3 oder 4 und Ionenradien (CN 3 – 6) im Bereich 25 – 87 pm (vgl. [48, S. 52]; [60, S. 6]; [54, S. 108 – 09]).

Zu den **Netzwerkmodifizierern** (NWMs) zählen hauptsächlich die Elemente aus den Hauptgruppen der Alkali- und Erdalkalimetallen, wie z. B. Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) bzw. deren Oxide (vgl. [60, S. 6 – 7]; [65, S. 4]; [48, S. 52]; [66, S. 187]; [44, S. 5]; [67, S. 45]). Sie werden auch als „basische“ Oxide bezeichnet, weil sie mit Wasser eine alkalische Lösung erzeugen. Sie besitzen vorwiegend eine  $\text{CN} \geq 6$  mit Ionenradien (CN 4 – 12) zwischen 46 – 165 pm (vgl. [66, S. 187]; [60, S. 6]). Die NWMs liegen eingelagert, unter statistischer Verteilung, in dem  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk vor (vgl. [48, S. 52]). Sie können, im Gegensatz zu den NWFs, alleine **kein** dreidimensionales stabiles Glasnetzwerk bilden, jedoch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glasnetzwerks verändern, wie z. B. die thermische und elektrische Leitfähigkeit, die Viskosität, die chemische Beständigkeit und die Dichte. Fontana ([65, S. 4]) unterteilt die



NWMs in Flussmittel (*engl.: fluxes*) und Stabilisatoren (*engl.: stabilizer*). Zu den Flussmitteln zählt sie, z. B. die Oxide  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  und zu den Stabilisatoren  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Teschner ([44, S. 9 – 11]) erläutert ausführlich den Einfluss aller am Glasaufbau beteiligten Oxide auf die Eigenschaften des Glases.

Die NWMs öffnen das, z. B. aus  $\text{SiO}_2$ -Tetraedern, gebildete Glasnetzwerk und führen zu dessen **Depolymerisation** bzw. zur **Trennstellenbildung** (s. Abb. 5). Dies schwächt das Glasnetzwerk, aufgrund der Umwandlung von *bridging oxygen* (BO) in *non-bridging oxygen* (NBO) (vgl. [67, S. 45]; [66, S. 187]; [70, S. 45]; [71, S. 103]). Die NWMs binden sich unter Abgabe von Elektronen stark ionisch an das NBO, während sich die BOs kovalent an das Siliziumatom binden (vgl. [65, S. 4]; [72, S. 171]). NWMs mit einem großen Ionenradius setzen sich in die Lücken, die durch Trennstellen gebildet werden, da sie aufgrund ihrer Größe nicht in den Tetraeder eingebunden werden können (s. Abb. 5 → Kation M1). Die Ionenbindung kann Bindungsenergien zwischen 335 – 1050 kJ/mol aufweisen, während die kovalente Bindung Bindungsenergien im Bereich von 63 – 920 kJ/mol aufweisen kann (vgl. [73, S. 88]).



**Abb. 5:** Zweidimensionale Darstellung eines Multikomponentenglases ([74, S. 314]).

Der Parameter  $Q_n$  beschreibt die durchschnittliche Anzahl von BO/Tetraeder und wird zur Feststellung der Depolymerisation des Netzwerks verwendet (vgl. [75, S. 84]). Reines Quarzglas, in dem die Tetraeder vollständig über BOs miteinander verbunden sind und keine NBOs enthalten, werden mit  $Q = 4.0$  oder mit dem Verhältnis von NBO/Tetraeder durch den Wert 0.0 beschrieben (s. Abb. 4 (b)). Ein Kalk-Natron-Glas hingegen wird z. B. mit  $Q = 3.2$  beschrieben oder als Verhältnis von NBO/Tetraeder mit  $\approx 0.75$  ausgedrückt (vgl. [76, S. 14 – 15]). Es gilt: Je kleiner das Verhältnis NBO/Tetraeder, desto höher die Vernetzung. Das Verhältnis von NBO-BO kann z. B. mittels des Oberflächenanalyseverfahrens Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (*engl.: time of flight-secondary ion mass spectrometry* (TOF-SIMS)) oder Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*engl.: X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS)) bestimmt werden (vgl. [77, S. 2, 5]). Mit diesem Verfahren werden sowohl die atomare, als auch die molekulare Zusammensetzung der obersten 1 – 3 Monolagen analysiert<sup>4</sup>. Die NBOs sind maßgeblich für die Reaktivität der Glasoberfläche verantwortlich (vgl. [78, S. 1221]). Weiterführende Informationen zur Thematik des Parameters  $Q_n$  gibt Shelby ([75, S. 82 – 89]).

<sup>4</sup>Quelle: <https://www.tascon.eu/de/tof-sims-analyse.html>

Die **Zwischenoxide** können nicht eindeutig den NWFs oder den NWMs zugeordnet werden. Zu ihnen zählen nach Vogel ([48, S. 52]) und Salmang ([60, S. 6]) z. B. die Elemente Aluminium (Al), Zink (Zn), Blei (Pb), Beryllium (Be) mit einer CN 4 – 6 und Ionenradien (CN 2 – 8) zwischen 34 – 132 pm (vgl. [60, S. 6]). Sie können entweder das Glasnetzwerk festigen **oder** schwächen und sind nicht in der Lage alleine ein stabiles Glas zu bilden (vgl. [48, S. 53]; [65, S. 4]).

### Netzwerktheorie nach Dietzel und Lebedew

Die Netzwerktheorie von Zachariasen wurde durch A. Dietzel weiterentwickelt. Er führte die physikalische Größe der Feldstärke  $F^5$ , zur Beschreibung der Wechselwirkung von Ionen ( $Anion^- / Kation^+$ ) ein. Dies führte zur Bestätigung der Kategorisierung und der Klärung von Unstimmigkeiten der Netzwerktheorie von Zachariasen (vgl. [48, S. 55]). Nach Dietzel liegen die NWFs in einem Feldstärkebereich von  $\approx 1,4 - 2,0$ , die NWMs in einem Feldstärkebereich von  $\approx 0,1 - 0,4$  und die Zwischenoxide in einem Feldstärkebereich von  $\approx 0,5 - 1,0$  (vgl. [48, S. 56]). Scholze ([54, S. 108 – 09]) und Salmang ([60, S. 6 – 7]) geben eine ausführliche Übersicht der am Glasaufbau beteiligten Kationen, deren Kategorisierung, Ionenradius, Koordinationszahl und Feldstärke. Die Feldstärke  $F$  erklärt, warum die Mischung von zwei Netzbildnern, wie z. B.  $SiO_2-B_2O_3$ , glasig und Mischungen von  $SiO_2-P_2O_5$  und  $B_2O_3-P_2O_5$  kristallin oder, bei sehr schneller Abkühlung, als entmischte Gläser erstarren, trotz der Erfüllung der Zachariasen'schen Regeln (s. Tab. 2). Der Grund dafür liegt in ihrer Feldstärkedifferenz  $\Delta F$ . Eine Feldstärkedifferenz  $\Delta F$  von  $> 0,3$  fördert die Kristallisation und Phasentrennung von entsprechenden Schmelzen (vgl. [48, S. 57]).

**Tab. 2:** Differenzierung von glasigem oder kristallinem Zustand einer Glasschmelze anhand der Feldstärkedifferenz  $\Delta F$  nach A. Dietzel.

Kation	F	NWF-Kombination	$\Delta F$	Glaszustand
$B^{3+}$	1,63	$B^{3+} - Si^{4+}$	0,06	glasig
$Si^{4+}$	1,57	$B^{3+} - P^{5+}$	0,47	kristallin
$P^{5+}$	2,10	$P^{5+} - Si^{4+}$	0,53	kristallin

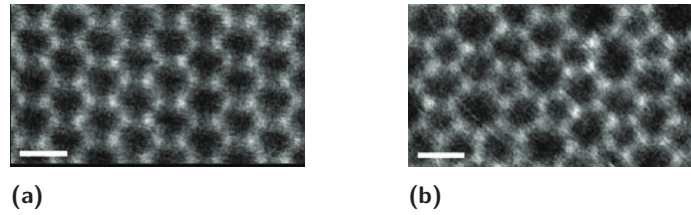
Parallel zur Netzwerktheorie von Zachariasen entwickelte A. A. Lebedew die Kristallittheorie. Im Gegensatz zur Netzwerktheorie geht die Kristallittheorie von einer nicht statischen Verteilung der Kationen im ungeordneten Glasnetzwerk aus, sondern von einer beträchtlich höheren Ordnung der Kationen im Glasnetzwerk. Mit dieser Theorie wurden Unstetigkeiten in den Eigenschaftskurven von Glassystemen erklärt, die alleine mit der Netzwerktheorie nicht geklärt werden konnten (vgl. [79, S. 257]).

Beide Theorien hielten sich, trotz ihrer gegensätzlichen Ansätze, sehr lange parallel. Im Jahr 2012 veröffentlichte Huang 2D-Bildnachweise mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) von kristallinen und amorphen Glasstrukturen, die stark die Netzwerktheorie von Zachariasen stützen (s. Abb. 6 im Vergleich zu Abb. 4 (b) und (c)).

<sup>5</sup>Feldstärke  $F = \frac{Z_K}{a^2}$ , wobei

$Z_K$ : Wertigkeit des Kations;  $r_A$ : Radius des Anions;  $r_K$ : Radius des Kations und  $a$ :  $r_K + r_A$

Nach Schaeffer ([49, S. 25]) liegt die Wahrheit der „realen“ Glasstruktur irgendwo zwischen der Netzwerktheorie und der Kristallittheorie, da Glasstrukturen oft Merkmale beider Theorien aufweisen.



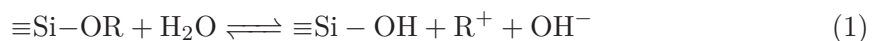
**Abb. 6:** 2D Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (TEM) von einer kristallinen (a) und einer amorphen Glasstruktur (b) nach Huang ([80, S. 1082]).

### 2.1.3. Glasoberfläche

Bereits 1977 wurde durch vorangegangene Untersuchungen festgestellt, dass sich die Struktur und Zusammensetzung der Glasoberfläche, aufgrund fehlender Atompartner auf der Oberflächenseite, von dem Glasinneren unterscheidet (vgl. [81, S. 82]; [82, S. 41]; [83, S. 1]). In wässriger Umgebung kann sich die Glasoberfläche durch Korrosion verändern. In der Literatur werden für diesen Vorgang synonym Begriffe, wie Veränderung, Abbau, Auslaugung oder Verwitterung verwendet (vgl. [84, S. 107]). Die Korrosion bzw. die Veränderung der Glasoberfläche wird z. B. durch die Zeitdauer, die Temperatur, den pH-Wert, die Luftfeuchte, die Zusammensetzung des Glases und der unmittelbaren Umgebung beeinflusst (vgl. [84, S. 108]). Die Korrosionsbeständigkeit kann z. B. durch Anteile von Calcium oder Aluminium erhöht werden (vgl. [85, S. 644]). Paul ([68, S. 109]) beschreibt die Reaktionsmechanismen von Glas in Kontakt mit einer wässrigen Lösung wie folgt:

Die Wasser-Protonen  $H^+$  oder auch  $H_2O$  oder  $H_3O^+$  diffundieren in das Glas und es findet ein Ionenaustausch (*engl.: Stage I Corrosion*) mit den Alkali-Ionen (z. B.  $Na^+$  oder  $Li^+$ ) nach Reaktionsgleichung (1) statt, so dass freie Silanolgruppen  $Si-OH$  und  $OH^-$ -Ionen entstehen. Die Siloxanverbindung  $Si-O-Si$  ist sehr polar. Aufgrund der positiven Ladung des Si-Atoms kann es leicht von z. B.  $OH^-$  angegriffen werden (vgl. [86, S. 2251]).

Es kommt zu einer Alkaliauslaugung der Glasoberfläche, bzw. der Ausbildung einer Gel- bzw. elektrischen Doppelschicht, die in der Regel als Barrierschicht fungiert und die Geschwindigkeit der Auslaugung abbremst (vgl. [87, S. 24]). Die  $OH^-$ -Ionen führen zu einem ansteigenden pH (vgl. [88, S. 2]; [89, S. 2668]). Je höher der pH-Wert und die Temperatur der Lösung, desto schneller löst sich die Glasmatrix auf.

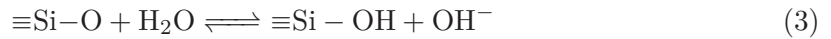


Die aus Reaktionsgleichung (1) entstandenen  $OH^-$ -Ionen zerstören die Siloxanstruktur ( $Si-O-Si$ ) des Glases und es kann zu einer Freisetzung von Silizium in die wässrige Lösung kommen. Es verbleibt ein NBO ( $O^-$ ) und man spricht in diesem Fall von einer *Stage II* Korrosion ( $pH > ca. 9.0$ ) (vgl. [90, S. 736]; [91, S. 12]). Die Bildung von Silanolgruppen ( $Si-OH$ ) wird hierbei begünstigt (vgl. [87, S. 224]). Laut Abenojar ([92, S. 1])

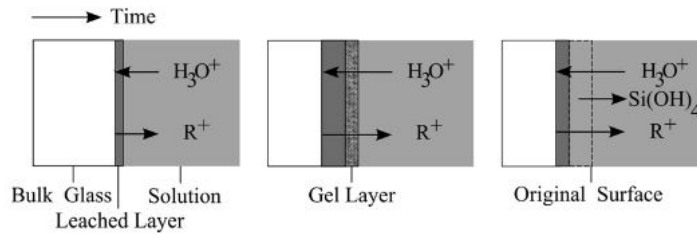
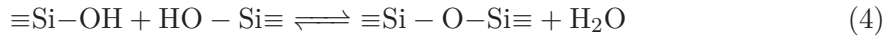
sind die  $\text{Si-O}^-$ -Gruppen (NBO) verantwortlich für die Erstellung von Wechselwirkungen mit Klebstoffen. Auch Lundevall ([77, S. 2]) beschreibt, dass die Haftung von Klebstoffen auf Glas durch Wechselwirkungen mit NBOs, z. B.  $\text{Si-OH}$ , entstehen. Abenojar ([92, S. 7]) zeigt auch reduzierte  $\text{Si-O}^-$  auf der Glasoberfläche nach einer Atmosphären-Plasmavorbehandlung auf. Die OFE wurde durch die Behandlung gesteigert und die Benetzbarkeit verbessert. Die Plasmavorbehandlung führt jedoch **nur** bei der Verwendung eines Polyurethan-Klebstoffes zu einer höheren Haftung. Applizierte Silikon-, Epoxy- und Cyanoacrylat-Klebstoffe zeigen nach der Plasmavorbehandlung eine geringere Haftkraft.



Das aus Reaktionsgleichung (2) entstandene NBO ( $\text{O}^-$ ) kann nun wiederum mit weiteren Wassermolekülen ein  $\text{OH}^-$ -Ion erzeugen (Hydrolyseprozess) (3), welches die Reaktion aus (2) wiederholt.



Stattfindende Kondensationsprozesse (4) unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ , führen zu einer Umkehrung des Hydrolyseprozesses (2). Lynch ([89, S. 2668]) zeigt die vorherig genannten Reaktionen schematisch in Abbildung 7 auf.



**Abb. 7:** Glaskorrosion nach Lynch ([89, S. 2668]).

Wenn die Glasoberfläche nur einem kurzen Kontakt zum wässrigen Medium ausgesetzt ist, können gebildete Natriumkarbonate abgewaschen werden. In diesem Fall verbleibt eine an NWMs verarmte hydratisierte Schicht (kieselsäurereiche Schicht) auf der Glasoberfläche. Dauert der Kontakt jedoch länger an, steigt der pH-Wert soweit, dass es zu einer Ätzung bzw. auch Zerstörung der Oberfläche kommt. Dies gilt für das Eintauchen in Wasser, schwache Basen und Säuren. Statt einer verarmten hydratisierten Schicht, bildet sich eine Gel-Schicht aus, die viel poröser als die hydratisierte Schicht ist. Insbesondere bei der Reinigung von Glas sind die Auswirkungen des jeweils angewendeten Reinigungsprozesses auf die Glasoberfläche und insbesondere auf eine nachfolgende Oberflächenfunktionalisierung, zu berücksichtigen (s. Kap. 2.3).

## 2.2. Floatglas

Floatglas ist ein kostengünstiges Flachglasprodukt mit feuer-polierter Oberfläche und wird vorwiegend in Architektur-<sup>6</sup>, Automobil-, dekorativen und funktionalen Industriebereichen (z. B. Solar- und Photovoltaikanlagen) eingesetzt (vgl. [93, S. 135]; [94, S. 455]; [92, S. 1]). Weitere Beispiele für die Verwendung von Floatglas sind die Verglasung von Gebäuden (z. B. die Kuppel des deutschen Reichstags) und Fahrzeugen (z. B. Windschutzscheiben) oder die Herstellung von Bildschirmen (vgl. [94, S. 2507]; [51, S. 1576]; [77, S. 1]; [95, S. 1148]; [96, S. 1272]).

Über die Jahrhunderte wurden viele Methoden zur Glasherstellung entwickelt. Eine umfangreiche Beschreibung der Geschichte des Glases und dessen Herstellungsmethoden werden in Musgraves ([97, S. 3 – 46]) und Richet ([98]) aufgezeigt. Der Durchbruch für die industrielle Glasherstellung begann mit der Entwicklung des Floatglasverfahrens von Sir Alastair Pilkington im Jahr 1959 ([99]).

Für die Floatglasherstellung werden die Komponenten des Kalk-Natron-Glases, auch bekannt als Fensterglas, verwendet. Nach DIN EN 572-1:2016-06 besteht ein Kalk-Natron-Glas aus den Oxid-Massenanteilen Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) 69 – 74 %, Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) 5 – 12 %, Natriumoxid ( $\text{NaO}$ ) 12 – 16 %, Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) 0 – 6 % und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 0 – 3 % (vgl. [100]). Die Oxide entstehen bei der Glasschmelze aus den entsprechenden Elementen (vgl. [100, S. 7]). Die Glaszusammensetzung kann z. B. über Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasmen (*engl.: inductively coupled plasma emission spectroscopy* (ICP-ES)) ermittelt werden (vgl. [90, S. 736]).

Das Kalk-Natron-Glas wird in gebräuchlichen Materialstärken von 2 – 10 mm über den *Top roller*-Prozess hergestellt. Für Spezialanfertigungen,  $d \leq 35$  mm über den *Fender*-Prozess (vgl. [101, S. 1790]; [82, S. 43]; [98, S. 69]). Es besitzt eine Dichte von ca.  $2,5 \text{ g/cm}^3$  ( $18^\circ\text{C}$ ) (vgl. [100, S. 8]; [102, S. 25]; [52, S. 57]), eine Viskosität bei Raumtemperatur von  $\eta \approx 10^{18} \text{ dPas}$  (vgl. [63, S. 563]; [59, S. 12]) und eine Oberflächenenergie von  $300 \text{ mJ/m}^2$  (vgl. [103]; [19, S. 105]). Senturk ([104, S. 338]) gibt für SL SG einen Brechungsindex von 1.51 – 1.52 an. Weissmann ([105, S. 40 – 43]) beschreibt Floatglas als sehr hydrolyse- und säurebeständiges Glas (s. Tab. 3).

**Tab. 3:** Chemische Beständigkeit von Floatglas nach Weissmann ([105, S. 40 – 43]).

Beständigkeit	Testmethode	Klasse
Säure	DIN 12166 ISO 699	1
Lauge	DIN 52327 ISO 719	1 – 2
Hydrolytische	DIN 12111	4 – 5

<sup>6</sup>E-Mail Kontakt: Saint Gobain, 13.07.2021, Metalloxidbeschichtungen im Baubereich

Im Gegensatz zu dem im nachfolgenden Kapitel 2.2.1 beschriebenen *Overflow-Fusion*-Verfahren besitzen die Glasseiten des Floatglases (Feuer- und Zinnseite) eine **unterschiedliche** Oberflächenqualität, resultierend aus dem Durchlaufen eines Zinnbades während des Herstellungsprozesses. Das Kapitel 2.2.2 beschreibt den Herstellungsprozess von Floatglas und geht auf die spezifischen Eigenschaften der Floatglasoberflächen (FS/ZS) ein.

### 2.2.1. Corning Down-Draw-Verfahren

Eine weiteres Herstellungsverfahren für Kalk-Natron-Glas ist das „*Overflow Fusion*“-Verfahren oder auch als „*Corning Down-Draw*“-Verfahren bezeichnet (vgl. [49, S. 171]). Entwickelt wurde es vom Corning Mitarbeiter Stuart M. Dockerty im Jahr 1964 und wird zur Herstellung technischer Gläser, insbesondere Dünnschichtgläser ( $d < 0,7$  mm), mit feuer-polierter Oberfläche **identischer** Oberflächenqualität genutzt. Im Allgemeinen können über das *Down-Draw*-Verfahren Materialstärken von 1,1 mm bis zu 25  $\mu$ m hergestellt werden und die Oberflächen besitzen eine Rauigkeit von  $< 1$  nm (vgl. [106, S. 393]; [107, S. 41 – 43]). Mittels dieses Herstellungsprozesses werden auch flexible *thin-film-transistor* (TFT) oder *liquid-crystal-displays* (LC), sowie Touch Panels, Laptops, Smartphones, Glas Wafer, Gorilla<sup>®</sup> Glas Victus ( $d$ : 0,4 – 1,2 mm) und Willow<sup>TM</sup> Glas ( $d$ : 0,1 mm;  $R_a$ :  $< 0,5$  nm<sup>7</sup>) hergestellt. Mikroskopglas wird allgemein aus Kalk-Natron-Glas im Floatglasverfahren **oder** in einem *Draw*-Verfahren hergestellt (vgl. [108, S. 25]; [109, S. 87]). Die Firma Marienfeld Superior bestätigte dies für ihre angebotenen Objektträger. Weitere Verfahren zur Glasherstellung sind z. B. die Flammenhydrolyse (*engl.: chemical vapor deposition (CVD)*), Sinterverfahren und Sol-Gel-Verfahren. Das Sol-Gel-Verfahren gilt, im Vergleich zu den anderen Glasherstellungsprozessen, als Verfahren, bei dem Glas unter milden Konditionen hergestellt werden kann (vgl. [110, S. 976]; [49, S. 188]; [111]).

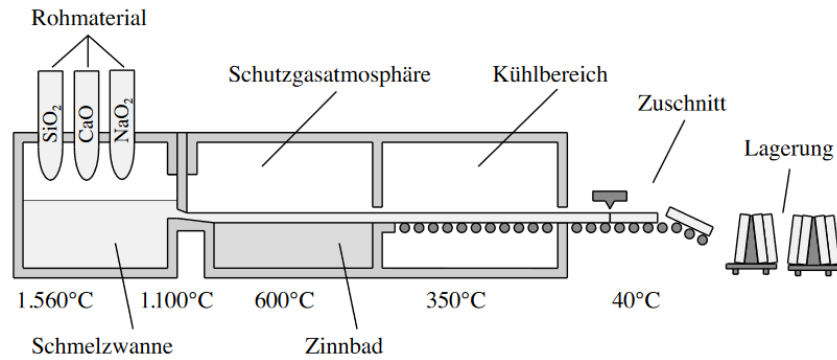
### 2.2.2. Floatglasherstellungsprozess

Der Herstellungsprozess von Floatglas basiert, wie auch andere Glasherstellungsverfahren, auf den Kernprozessen Schmelzen (1600 – 1800 °C), Formen (800 – 1600 °C) und Kühlen (100 – 800 °C) und ist ein reversibler Vorgang (vgl. [112, S. 1]). Der Aufbau einer typischen Floatglaslinie ist in Abbildung 8 dargestellt.

Für die Floatglasherstellung wird zunächst das Rohmaterial dosiert, intensiv gemischt und anschließend dem Schmelzprozess zugeführt (vgl. [51, S. 1576]). Die Schmelztemperatur ( $T_s$ ) von kristallinem Siliziumdioxid liegt zwischen 1710 °C und  $\approx 2000$  °C nach Paul ([68, S. 6]) und Bohrer ([113, S. 175]). Die Beigabe von Natrium verringert die Schmelztemperatur zur Herstellung von SLSG auf  $\approx 1450$  °C (vgl. [70, S. 4]; [102, S. 6]; [85, S. 644]). Während des Schmelzprozesses stattfindende chemische Reaktionen und physikalische Vorgänge werden ausführlich in Salmang ([60, ab S. 92]) behandelt. Nach den Phasen der Rauhschmelze (Bildung der Silikatschmelze bei 800 – 1100 °C), der Läuterung, der Homogenisierung ( $\log \eta \approx 10^2$  dPas [52, S. 27]) und des Abstehens (Abkühlung der Schmelze von ca. 1560 °C auf 1100 °C Formgebungstemperatur) ist die eigentliche Glasbildung abgeschlossen (vgl. [51, S. 1578]).

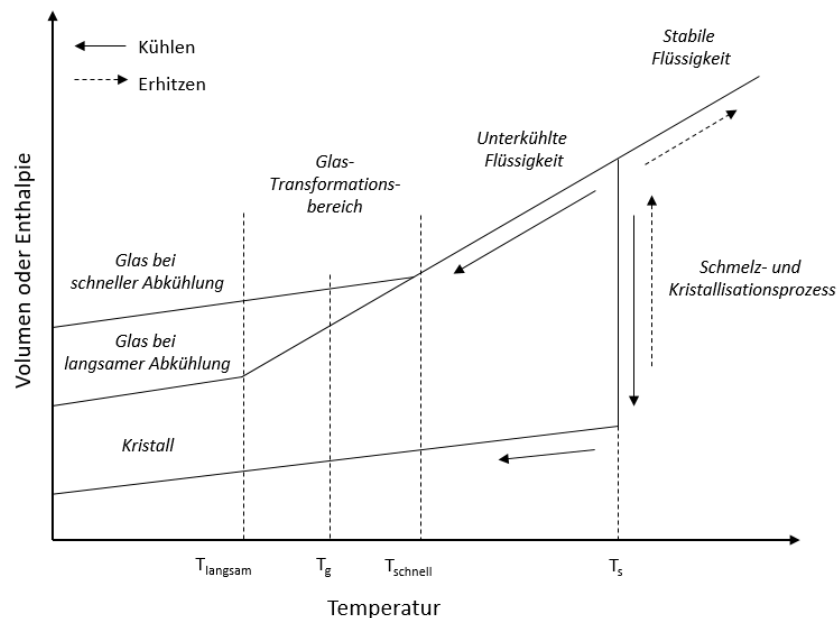
<sup>7</sup>www.corning.com





**Abb. 8:** Aufbau einer Floatglaslinie nach Worner ([102, S. 179]).

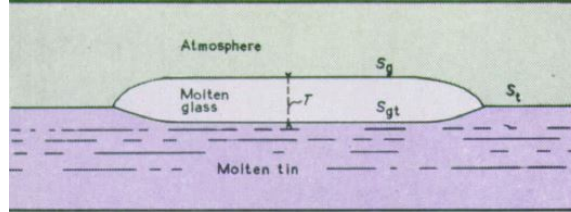
Mit der Abkühlung der Schmelze (Unterkühlte Flüssigkeit, s. Abb. 9) findet eine zunehmende Verdichtung bzw. Vernetzung der Glasschmelze bis in den Transformationsbereich  $T_g$  ( $\log \eta \approx 10^{13} - 10^{14,5}$  dPas), mit begleitender Zunahme der Viskosität, aufgrund der Verkettung von  $\text{SiO}_2$ -Tetraedern, statt, die eine Kristallbildung bzw. strukturelle Umordnung behindert und den glasig-amorphen Zustand „einfriert“. Oft wird statt eines Transformationsbereiches, der obere Kühlpunkt (engl.: *annealing point*) als  $T_g$  angegeben. Oberhalb des Transformationsbereiches  $T_g$  wird Glas als Schmelze (Newton'sche Flüssigkeit) angesehen und unterhalb  $T_g$  als Festkörper (vgl. [82, S. 40]; [57, S. 406]; [51, S. 1575 – 76]; [75, S. 115]). Je schneller die Glasschmelze abkühlt, desto leichter kann der glasige Zustand eingefroren und damit eine Kristallisation bzw. Entglasung<sup>8</sup> vermieden werden (vgl. [52, S. 27]; [44, S. 12]). Weitere Informationen zum Viskosität-Temperaturverhalten von SLSG sind im Anhang A.1 hinterlegt.



**Abb. 9:** Volumen- und Enthalpieänderung als Funktion der Temperatur bei Abkühlung und Erwärmung eines glasbildenden Systems mit Angabe des Glasumwandlungsbereichs, der Glasumwandlung und der fiktiven Temperatur nach Karmakar ([50, S. 6]).

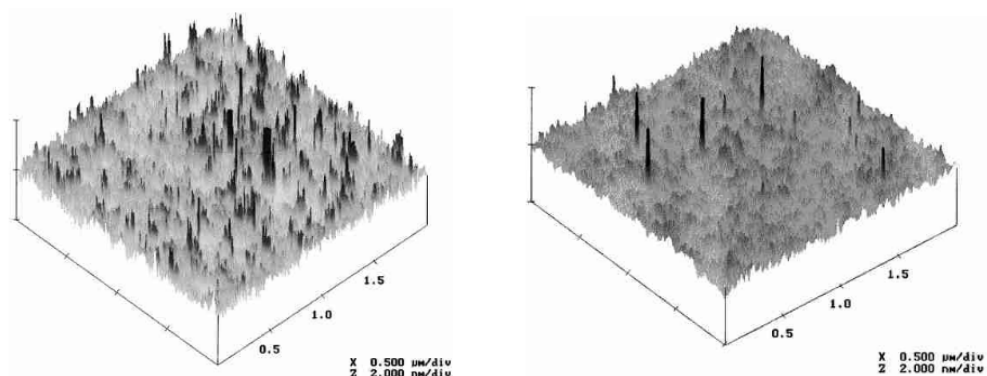
<sup>8</sup>Entglasung: „Eintrübung infolge Bldg. feiner Kristallite“ ([51, S. 1173])

Die abgestandene Glasschmelze ( $\approx 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fließt oder „*floatet*“ nun unter Schutzgasatmosphäre (Formiergas:  $N_2$  (92 – 98 %)/ $H_2$  (2 – 8 %)) auf ein Zinnbad unter Ausbildung einer Gleichgewichtsdicke zwischen 6 mm und 7 mm. Die Gleichgewichtsdicke (s. Abb. 10) bildet sich durch die Phasengrenzen Glas/Luft ( $\sigma_g$  bzw.  $s_g$ ), Glas/Zinn ( $\sigma_{gt}$  bzw.  $s_{gt}$ ) und Zinn/Luft ( $\sigma_t$  bzw.  $s_t$ ) (vgl. [98, S. 74]; [95, S. 1151]; [99, S. 15]; [109, S. 87]).



**Abb. 10:** Ausgebildete Floatglas-Gleichgewichtsdicke von ca. 6 – 7 mm, gebildet durch die Phasengrenzen Glas/Luft ( $\sigma_g$ ), Glas/Zinn ( $\sigma_{gt}$ ) und Zinn/Luft ( $\sigma_t$ ) in der Floatkammer ([114, S. 154]).

Das Formiergas wird, während des *Floatens*, zur Vermeidung von Zinnoxidation eingesetzt, die sonst zu späteren Glasfehlern, wie z. B. mikroskopischer Faltenbildung (*Bloom-Effekt*), führt (vgl. [49, S. 168]; [115, S. 759]; [99, S. 22]). Die niedrige Schmelztemperatur ( $T_s$ :  $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und der hohe Siedepunkt von Zinn ( $2720\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ermöglichen die Aufrechterhaltung des flüssigen Zustands der Glasschmelze über die Phase des *Floatens* im Floatbad ( $60 \times 4 - 8\text{ m} \hat{=} \approx 200\text{ t}$  Zinn) (vgl. [52, S. 56]; [21, S. 51]; [95, S. 1151]). Durch die dreimal so hohe Dichte des Zinns ( $\rho$ :  $7,31\text{ g/cm}^3$ ), im Vergleich zur Glasschmelze ( $\rho$ :  $2,5\text{ g/cm}^3$ ), kann diese auf dem Zinnbad schwimmen, wodurch eine plan-parallele, porenfreie und 1 nm bis 2 nm glatte Glasoberfläche erzielt wird (s. Abb. 11 (b)) (vgl. [116, S. 18]; [82, S. 43]). Die Zinnbad-durchlaufende Glasseite wird als Zinn- oder Badseite bezeichnet, während die der Schutzgasatmosphäre zugewandte Seite als Feuer- oder Luftseite bezeichnet wird. Auf der Feuerseite kann es zur Zinn/Zinnoxid-Kontamination durch herabfallende Zinntropfen aus dem Gewölbe des Floattunnels kommen. Diese können mithilfe von Säuren, gegen die das Glas relativ resistent ist und das Glas nicht beschädigen, entfernt werden<sup>9</sup>. Die Feuerseite besitzt nach Stiell ([117, S. 5]) eine Rauigkeit im Bereich von 4 – 10 nm.



**Abb. 11:** REM-Aufnahmen von Feuer- und Zinnseite eines Floatglases. Die ermittelte Rauigkeit der Feuerseite (l) beträgt 4 – 10 nm und für die Zinnseite (r) 1 – 2 nm nach Stiell ([117, S. 5]).

<sup>9</sup>E-Mail-Kontakt: Berliner Glas, Karsten.Schaude@berlinerglas.de, 28.05.2021



Weiterhin zeigt Zinn die Eigenschaft gegenüber der Glasschmelze reaktionsträge zu sein. Trotz dieser Trägheit diffundiert Zinn, während des Floatvorganges, in die gebildete Glasoberfläche. Die Zinndiffusion beschäftigte folgende Forschungsbeiträge (s. Tab. 4):

**Tab. 4:** Forschungsbeiträge zur Zinndiffusion in Floatglas, während des Herstellungsprozesses.

Autor	Zinnkonzentration
Rossington (1983) [83, S. 7]	30 Gew.-% Zinnoxid in den ersten 10 – 100 nm der Glasoberfläche 5 Gew.-% und 2 Gew.-% Zinnoxid im Schichtbereich 10 – 50 $\mu\text{m}$
Principi (1993) [118, S. 215]	10 % $\text{SnO}_2$ in den oberen 20 nm 2 % $\text{SnO}_2$ in einer Tiefe von 0,5 $\mu\text{m}$
Krohn (2005) [94, S. 136]	Eindringtiefe Zinn von bis zu 40 $\mu\text{m}$ in die Glasoberfläche
Goodman (2011) [101, S. 1790]	Höchste Zinnkonzentration in den oberen 100 – 200 nm der Glasoberfläche

Nach Goodman ([101, S. 1790]) befindet sich die höchste Zinnkonzentration in den oberen 100 – 200 nm der Zinnseite mit einer Eindringtiefe von bis zu 40  $\mu\text{m}$ . Krohn beschreibt das Eindringen in Form von  $\text{Sn}^{2+}$ , fungierend als NWM (s. Kap. 2.1.2), nahe der Oberfläche und  $\text{Sn}^{4+}$ , fungierend als NWF (s. Kap. 2.1.2), in den unteren Oberflächenregionen (vgl. [94, S. 455]; [96, S. 1273 – 74]). Im Bereich der Herstellung funktionaler Schichten zur Erzeugung von Glasverbunden, Glasverklebungen oder Beschichtungen wird z. B. eine Eliminierung der  $\text{Sn}^{2+}$  Moleküle gefordert, um die Anforderungen an die Oberflächenreinheit zu erfüllen (vgl. [119, S. 2]). Somit sollten vor der Weiterverarbeitung ca. 20  $\mu\text{m}$  der Zinnseite abgetragen werden. Die vollständige Angleichung der Zinnseite an die Feuerseite kann, abgeleitet von den Untersuchungsergebnissen von Rossington ([83, S. 7]), nur durch einen mindestens 50  $\mu\text{m}$  Abtrag der Glasoberfläche erfolgen.

Das Maß der Zinn-Dotierung ist im Wesentlichen abhängig von der Expositionszeit, der Temperatur, der Menge und Art der Verunreinigungen im Zinnbad, der Glaszusammensetzung, der Ionen-Austausch- und Redoxreaktionen an der Grenzfläche Glasschmelze/Zinn, und der Glasdicke (vgl. [120, S. 246]; [96, S. 1273]; [83, S. 7]; [121, S. 232]; [94, S. 455]). Weiterhin diffundieren, während des Floatvorganges, Inhaltsstoffe der Glasschmelze, wie z. B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  in das Zinnbad und führen zu einer „Alkali-Verarmung“ der Glasoberfläche (vgl. [120, S. 247]; [122, S. 270 – 71]; [123, S. 1272]). Die Zinn-Dotierung führt außerdem zu Unterschieden in den mechanischen, thermischen und elastischen Eigenschaften der Glasoberfläche im Vergleich zum Glasinneren und zwischen Floatgläsern aus verschiedenen Floatwannen (vgl. [94, S. 2507]; s. a. [77, S. 6]).

Wenn die Glasschmelze eine Temperatur von 900 °C (*engl.: working point*) erreicht, ist die Viskosität hoch genug, um die Glasdicke mittels *Top roller*- oder *Fender*-Prozess einzustellen. Dieser Prozess muss abgeschlossen sein, wenn die Glasschmelze eine Temperatur von 800 °C erreicht (vgl. [95, S. 1150]). Nach dem Zinnbad wird das Glas kontrolliert von 500 °C auf 100 °C abgekühlt und dem Zuschnitt zugeführt (vgl. [82, S. 43]).

### 2.2.3. Eigenschaften von Feuer- und Zinnseite

Die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von Feuer- und Zinnseite beschäftigten u. a. folgende wissenschaftliche Untersuchungen (s. Tab. 5):

**Tab. 5:** Exemplarisch aufgezeigte Forschungsarbeiten zu den mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von Feuer- und Zinnseite eines Floatglases.

Eigenschaften	Feuerseite	Zinnseite	Literatur
Oberflächenenergie	67 – 71 mJ/m <sup>2</sup>	51 – 68 mJ/m <sup>2</sup>	[77, S. 6]
Benetzbarkeit & Schlierenbildung	geeignet	nicht geeignet	[124, S. 2]
Langzeitbeständigkeit von Klebungen	geeignet	nicht geeignet	[125, S. 29 – 30]
Festigkeit von Klebungen	höher	geringer (35 %)	[126, S. 116]
Homogenität	lokal gleichmäßig	lokal ungleichmäßig	[127, S. 215]
Dichte	2,45 g/cm <sup>3</sup>	2,56 g/cm <sup>3</sup>	[128, S. 788]
Energiebedarf zum Lasern	112 J/cm <sup>2</sup>	920 J/cm <sup>2</sup>	[129, S. 5420]
Haftung	stetig	unstetig durch Blooming-Effekt	[99, S. 22]
Haltbarkeit Schutzbeschichtung	nicht zuverlässig	zuverlässig	[119, S. 2]
Kratzfestigkeit & chem. Haltbarkeit	schlechter	besser	[83, S. 7]
Hydrolytische Beständigkeit	schlechter	besser	[130, S. 15]
Affinität für organ. Substanzen	niedriger	höher	[131, S. 44]
OH-Gruppendichte	niedriger	höher	[131, S. 44]

Lundevall ([77, S. 6]) ermittelte die Oberflächenenergie auf der Feuer- und Zinnseite von Floatgläsern unterschiedlicher Hersteller. Die Untersuchungsergebnisse zeigen evaluierte Oberflächenenergien zwischen 67 mJ/m<sup>2</sup> und 71 mJ/m<sup>2</sup> ( $\Delta$  4 mJ/m<sup>2</sup>) auf der Feuerseite und zwischen 51 mJ/m<sup>2</sup> und 68 mJ/m<sup>2</sup> ( $\Delta$  17 mJ/m<sup>2</sup>) auf der Zinnseite. Durch die ermittelten Oberflächenenergien, insbesondere auf der Zinnseite, wird deutlich, dass sich zusätzlich zu den mechanischen, thermischen und elastischen Eigenschaften der Glasoberfläche auch das Benetzungsverhalten durch die Zinn-Dotierung verändert. Lundevall beschreibt, dass eine adhäsive Bindung auf Glas via Wechselwirkung mit den NBOs, wie z. B. den Silanolgruppen (Si–OH) auf der Glasoberfläche stattfindet und, dass aufgrund dessen die Zinnseite schwierig zu verkleben ist.

Das Patent EP 0 594 171 B1 ([124, S. 2]) beschreibt, dass die Nutzung von badseitigen Flächen für Windschutzscheiben aufgrund ihrer schlechten Benetzbarkeit und Schlieren-

bildung schlecht geeignet sind.

Weller ([125, S. 29 – 30]) beschreibt, dass die Verwendung der Feuerseite für Langzeitbeständige Klebungen mit strahlungshärtenden Acrylaten (Floatglas-Metallverbunde) geeignet ist und die Zinnseite eher nicht.

Tasche ([126, S. 116]) evaluierte die Festigkeit von Klebungen auf der Feuer- und Zinnseite. Die Festigkeit von Klebungen auf der Zinnseite fielen um 35 % geringer aus, als auf der Feuerseite, sowohl im gealterten als auch im ungealtertem Zustand. Für Klebungen empfiehlt sie deshalb die Feuerseite.

Hildebrand ([127, S. 215 – 16]) ermittelte, dass die Zinn-angereicherte Oberfläche nicht lokal gleichmäßig und homogen ist, die Feuerseite hingegen schon. Auch die geringere Rauigkeit der Zinnseite beeinflusst negativ die Festigkeit von Klebungen.

Auch die Dichte der Feuer- und Zinnseite unterscheiden sich nach Untersuchungen von Hüppauff ([128, S. 788]). Die Feuerseite besitzt mit  $2,45 \text{ g/cm}^3$  eine geringere Dichte als die Zinnseite mit  $2,56 \text{ g/cm}^3$ .

Zur Erzeugung von Mikrostrukturen mittels ultrakurzen Lasern (Pulsdauer: 20 ns mit 1064 nm Laser) in aufgebrachte Dünnschichten (z. B. Aluminium) ist entscheidend, auf welcher Seite des Floatglases gelasert wird. Auf der Zinnseite ( $920 \text{ J/cm}^2$ ) wird eine 8 x so starke Energie ( $\text{J/cm}^2$ ) benötigt, um eine Materialabtragung zu erzeugen, als auf der Feuerseite ( $112 \text{ J/cm}^2$ ) (vgl. [129, S. 5420]).

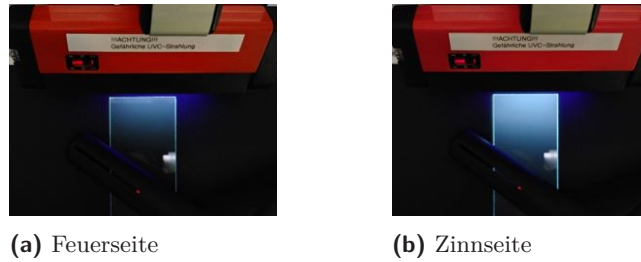
Pilkington ([99]) gibt für die Zinnseite ein unstetiges Haftungsverhalten, durch den auftretenden Blooming-Effekt (s. a. [115, S. 761]), im Vergleich zur Feuerseite an.

Ostendarp ([119, S. 2]) beschreibt die Haltbarkeit von Schutzbeschichtungen auf der Zinnseite als zuverlässiger. Laut Pantano ([83, S. 7]) bewirkt die Zinn-Dotierung eine Verbesserung der Kratzfestigkeit und der chemischen Haltbarkeit.

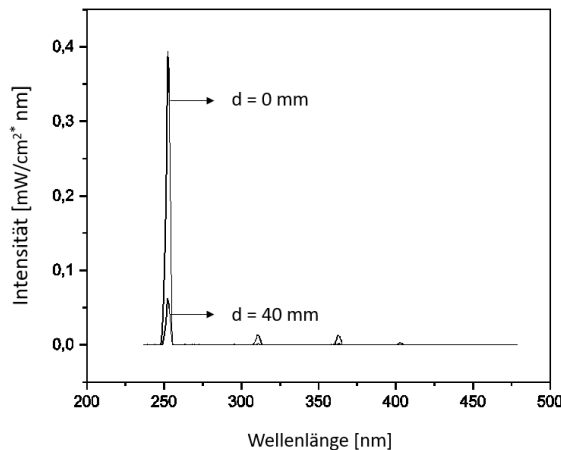
Untersuchungen von Takeda ([131, S. 44]) zeigen, dass die Zinnseite eine höhere Affinität zur Bindung anorganischer Substanzen zeigt und auch die OH-Gruppendichte auf der Zinnseite höher ist als auf der Feuerseite.

#### 2.2.4. Zerstörungsfreie Identifizierung der Floatglasseiten

Das Patent EP2131183 A1 ([119, S. 2]) beschreibt die optische Identifizierung der Zinnseite mittels Anstrahlung der Probenoberfläche mit UV-Licht, welches mit einer bestimmten Wellenlänge die enthaltenen Zinnatome zu einer milchig-blaugrauen Fluoreszenz anregt. Durch die Verwendung einer Standard-Quecksilber-Niederdruckdampflampe wird dieser Fluoreszenzeffekt von anderen Effekten überlagert, was zu ungenauen Ergebnissen führt. Bevorzugt wird deshalb eine *UV-Light Emitting Diode (LED)* in einem Wellenlängenbereich von 100 – 280 nm eingesetzt. Mittels eines Zinndetektors kann die Zinnseite durch die Anregung der Zinn-Ionen durch UV-Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  zerstörungsfrei identifiziert werden. In der Abbildung 12 sind die visuellen Effekte der Feuer- und Zinnseite durch die Verwendung eines Zinndetektors veranschaulicht. In der Abbildung 13 ist das entsprechende Intensitätsspektrum des in der vorliegenden Arbeit genutzten Zinndetektors dargestellt. Das Intensitätsspektrum weist einen klaren Peak bei 254 nm auf.



**Abb. 12:** Betrachtung der Feuer- und Zinnseite eines gereinigten Floatglases mittels Zinndetektor. Die Feuerseite (a) spiegelt das ultraviolette Licht der Zinndetektorlampe klar wieder, während die Zinnseite (b) eine milchig-weiße fluoreszierende Oberfläche aufweist.



**Abb. 13:** Intensitätsspektrum des eingesetzten Zinndetektors zur Identifizierung der Feuer- und Zinnseite von Floatgläsern unter Abständen von  $d = 0$  mm und  $d = 40$  mm. Der 254 nm Peak ist deutlich in beiden Spektren sichtbar. Quelle: Dr.-Ing. Alexander Mick-Schäfer

### 2.3. Reinigung von Siliziumoberflächen

Die Reinheit von anorganischen (z. B. Glas, Metall) und organischen Substratoberflächen (z. B. Kunststoff) spielt in allen Klebe- und (funktionalen) Druck- und Beschichtungsprozessen eine zentrale Rolle. Insbesondere für die Halbleiter- und (Mikro)-Elektronikindustrie besitzt die Reinheit der zu verarbeitenden Siliziumoberflächen höchste Priorität. Erzielt wird diese Reinheit durch Reinraumbedingungen und dem Durchlaufen eines mehrstufigen, überwiegend nass-chemischen Reinigungsprozesses (ca. 90 %), um spätere Defekte in aufgetragenen mehrschichtigen Leiterstrukturen zu vermeiden (s. a. Patenschrift [132]). Die Reinigung zur Herstellung von *dynamic random access memory* (DRAM) besteht z. B. aus 60 – 70 Reinigungsschritten (vgl. [133, S. 444]).

Im Allgemeinen werden zur Reinigung von Silizium-Oberflächen Kombinationen aus ...

- **mechanischen Methoden,**  
z. B. Mikrofasertücher, Bürsten, Wasserstrahl, CO<sub>2</sub>-Schneestrahlsreinigung und Transferlack, sowie
- **(nass-) chemischen Methoden,**  
z. B. Wasser + Additive, Säuren (Chlorwasserstoff (HCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Flusssäure (HF)), Laugen (NaOH), Alkohol (Isopropanol), und

- **physikalischen Methoden,**

z. B. Glimmentladung, Plasma, Pyrolysis, Sputtern, Laser, Ultraschall, (UV)-Strahlung und Ozon (Quecksilberniederdrucklampe ( $\lambda$ : 184,9 – 253,7 nm) oder UV-Excimerlampe ( $\lambda$ : 172 nm))

... zur Entfernung organischer Kontaminationen (z. B. Öle, Fette), Partikeln (z. B. Staub) und der natürlich gebildeten Oxidschicht (d: 1,0 – 1,5 nm) angewendet (vgl. [106, S. 398]; [91, S. 8]; [134, S. 22]).

Insbesondere die nass-chemischen Reinigungen führen zu Veränderungen der Siliziumoberflächen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, ihrer Oberflächentopografie und ihres Benetzungsverhaltens. Durch die Vielzahl an Reinigungsmethoden, deren Kombinationen, dem eingesetzten Equipment, inklusive der Einflussgrößen Zeitdauer, Temperatur und Konzentrationsverhältnis, sowie der unterschiedlichen hydrolytischen-, Laugen- und Säurebeständigkeit der Silizium-Materialien sind Forschungsergebnisse schwer miteinander vergleichbar. Die folgenden Kapitel zeigen beispielhaft in wissenschaftlichen Untersuchungen eingesetzte Reinigungsmethoden von Siliziumoberflächen, wie Si-Wafer, Kalk-Natronglas und Floatglas auf (s. Tab. 6, 7, 8). Die unterschiedlich gereinigten Siliziumoberflächen werden zum Teil über statische Kontaktwinkelmessungen ( $\theta_{H_2O}$ ) und Oberflächenrauigkeitsmessungen ( $R_q/R_a$ ) charakterisiert. Die aufgezeigten Messdaten geben einen ersten Eindruck von den Oberflächeneigenschaften Benetzung und Rauigkeit der Siliziumoberflächen nach Reinigungsprozessen und dienen im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit zur Einordnung der eigenen evaluierten Ergebnisse. Ergänzende Übersichten zu Silizium-Reinigungsmethoden geben, z. B. Aegerter ([108, S. 19 – 34]), Pulker ([21, S. 60 – 71]) und ProChimia Surfaces ([135]).

### 2.3.1. Reinigung von Si-Waferoberflächen

Für die Reinigung von Si-Wafer-,  $SiO_2$ - oder Quarzglasoberflächen werden u. a. eine Kombination aus alkalischer und saurer nass-chemischer Reinigung angewendet, auch bekannt als *Radio Corporation of America*-Reinigungsprozess oder kurz, *RCA*-Prozess genannt.

Der **alkalische RCA-1** oder auch SC-1-Prozess (*engl.: Standard Clean 1*) wird abgekürzt als „APM“ (*engl.: ammonia/peroxide mixture*) bzw. als Ammoniak/Peroxid-Gemisch bezeichnet und dient zur Entfernung organischer Verunreinigungen und Partikeln zumeist im Verhältnis 1 : 1 : 5 aus Ammoniumhydroxid ( $NH_4OH$ ), Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) und Wasser ( $H_2O$ ), besitzt einen pH-Wert von  $\approx 11$  und erzeugt Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $5,5^\circ$  (vgl. [136, S. 43]; [137, S. 122]).

Der **saure RCA-2** oder auch SC-2-Prozess, wird abgekürzt „HPM“ (*engl.: hydrochloric/peroxide mixture*) bzw. als Salzsäure/Peroxid-Gemisch bezeichnet und dient zur Entfernung von Alkali- und Metallrückständen auf Siliziumoberflächen. Zumeist wird ein Verhältnis 1 : 1 : 5 bis 1 : 1 : 8 aus  $HCl$ ,  $H_2O_2$  und  $H_2O$  bei Temperaturen bis  $80^\circ C$  für 5 – 10 min eingesetzt. Die Reinigungsflüssigkeit besitzt einen pH-Wert von  $\approx -0,7$  (vgl. [136, S. 67]; [137, S. 122]).

Weitere Methoden zur Entfernung von organischen Kontaminationen sind die **Piranha-Reinigung** in Konzentrationen 1 : 1 ([138, S. 1]), 2 : 1 ([139, S. 11143]), 3 : 1 ([140, S. 14825]), 4 : 1 ([141, S. 408]) aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) bei 100 – 130 °C für 10 – 15 min (vgl. [134, S. 23]) oder die **Entfettung** (*engl.: degreasing*), bestehend aus dem Eintauchen des Si-Wafers in kochendes Trichloroethylen (5 min), dem Eintauchen in Aceton nach der Abkühlung und anschließender Tauchung in Methanol erhitzt und wieder abkühlen gelassen (vgl. [142, S. 674]). Die Tabelle 6 zeigt angewendete Reinigungsmethoden in Bezug auf Si-Waferoberflächen mit evaluierten Wasserkontaktwinkeln  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  von Han ([38, S. 177]) und weiteren Quellen auf.

**Tab. 6:** Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $V_{\text{Tropf}}$ : 5  $\mu\text{l}$ ) verschieden gereinigter Si-Waferoberflächen nach Han ([38, S. 177]) mit  $R_q$ -Rauigkeit von 0,11 – 1,66 nm und ergänzende Literatur (Methode 8 – 13) zu angewendeten Reinigungsprozeduren von Si-Waferoberflächen aus wissenschaftlichen Untersuchungen mit nur teilweiser Charakterisierung des Benetzungsverhaltens und der Rauigkeit ( $R_a$ ,  $R_q$ ).

Reinigungs- methoden Si-Wafer	Reinigungsschritte	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ [°]	$R_q/R_a$ [nm]
1	Original Si-Waferoberfläche	47,7	0,12
2	Methanol (MeOH)/Chlorwasserstoff (HCl)	24,6	0,11
3	Methode 2 + konz. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	16,9	1,66
4	Piranha	24,2	0,11
5	Konz. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	16,9	0,29
6	Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) + $\text{H}_2\text{SO}_4$	11,7	0,24
7	1 M Natriumhydroxid (NaOH)	37,6	0,16
8 [143, S. 236]	Piranha (70 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 30 % $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mit doppelt destilliertem Wasser + $\text{N}_2$	35	-
9 [143, S. 239]	Methode 8 + Flusssäure (HF)	82	-
10 [143, S. 239]	Atmosphären-Plasma	<5	-
11 [142, S. 675]	Entfettung ( <i>engl.: Degreasing</i> )	-	2,32 ( $R_a$ )
12 [142, S. 675]	Piranha	-	0,65 ( $R_a$ )
13 [142, S. 675]	RCA-gereinigt	-	0,89 ( $R_a$ )

Abhängig vom Reinigungsprozess weisen die Si-Waferoberflächen unterschiedliche Benetzungseigenschaften ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) zwischen 11,7° und 82,0° auf. Nur die Atmosphären-Plasma-vorbehandlung zeigt ein hohes Reinigungsniveau (Level 1) nach Zapka ([106, S. 398]) im Bereich von  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ : 5 – 10° auf. In Abhängigkeit vom angewendeten Reinigungsprozess verändert sich auch die Rauigkeit der Siliziumoberfläche im Bereich von  $R_q$ : 0,11 – 1,66 nm oder im Bereich  $R_a$ : 0,65 – 2,32 nm (Methode 11 – 13). Für die originale Si-Waferoberfläche wird von Han ([38, S. 177]) eine Oberflächenrauigkeit  $R_q$  von 0,12 nm angegeben, von Birch eine rms-Rauigkeit von 0,3 nm ([144, S. 49], [145, S. 146]) und von Tsukruk eine rms-Rauigkeit von 0,2 nm  $\pm$  0,05 ([146, S. 6616]). Die fortgeführte Recherche zur Oberflächenrauigkeit und dem Benetzungsverhalten unterschiedlich gereinigter Si-Waferoberflächen zeigt nur teilweise die Charakterisierung beider Oberflächengrößen auf (Methode 8 – 13). Untersuchungen von Petri ([147, S. 4521]), Smith ([148, S. 12407]) und Zhang ([149, S. 2310]) zeigen ergänzend weitere Si-Wafer-Reinigungsmethoden.



### 2.3.2. Reinigung von Kalk-Natron-Glasoberflächen

Die evaluierten Wasserkontaktwinkel von Cras ([36, S. 684 – 86]) unterschiedlich gereinigter Kalk-Natron-Mikroskopglasoberflächen zeigen bei vier Reinigungsmethoden (1 – 4) sehr hydrophile Oberflächen  $< 8^\circ$  (s. Tab. 7). Jedoch werden auch hier, wie bei den Si-Wafer-Reinigungsmethoden in Kapitel 2.3.1, hohe gefährdungspotenzial-bietende Chemikalienlösungen eingesetzt. Weiterhin wurden Wasserkontaktwinkel im Bereich  $9 – 31^\circ$  evaluiert. Nach dem Hauptreinigungsschritt wurden die Oberflächen zumeist mit destilliertem Wasser klargespült und unter einem  $N_2$ -Gasstrom getrocknet. Untersuchungen von Chaudhary ([150, S. 23]), Marques ([151, S. 348]) und Qin ([152, S. 244]) zeigen ergänzend weitere Kalk-Natron-Glas-Reinigungsmethoden auf. Arkles ([153, S. 3]) zeigt einen Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $< 15^\circ$  für eine Kalk-Natron-Glasoberfläche auf.

**Tab. 7:** Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  ( $V_{Tropf}$ :  $1 \mu l$ ) verschieden gereinigter Kalk-Natron-Mikroskopglasoberflächen nach Cras ([36, S. 684 – 86]).

Reinigungs- methoden Kalk-Natronglas	Reinigungsschritte	$\theta_{H_2O}$ [°]	$R_q$ [nm]
1	30 min MeOH : HCl (1 : 1)	$< 8$	
2	Methode 1 + zusätzliche Inkubation (30 min) in konz. $H_2SO_4$	$< 8$	-
3	Methode 2 + zusätzliche Inkubation (30 min) in $10^\circ C$ $H_2O$ , Trocknung: $N_2$	$< 8$	-
4	1 : 1 : 5 ( $NH_4OH$ : $H_2O_2$ (30 %) : $H_2O$ ) bei $80^\circ C$ (5 min)	$< 8$	-
5	Methode 4 + zusätzliche Inkubation (5 min) in 1 : 1 : 5 (HCl : $H_2O_2$ (30 %) : $H_2O$ ) bei $80^\circ C$	$31 \pm 2$	-
6	10 % KOH in Isopropanol (30 min)	$9 \pm 3$	-
7	1 M NaOH (20 min)	$19 \pm 6$	-
8	Methode 7 + zusätzliche Inkubation (30 min) Piranha 1 : 2 ( $H_2O_2$ : $H_2SO_4$ )	$12 \pm 5$	-

### 2.3.3. Reinigung von Floatglasoberflächen

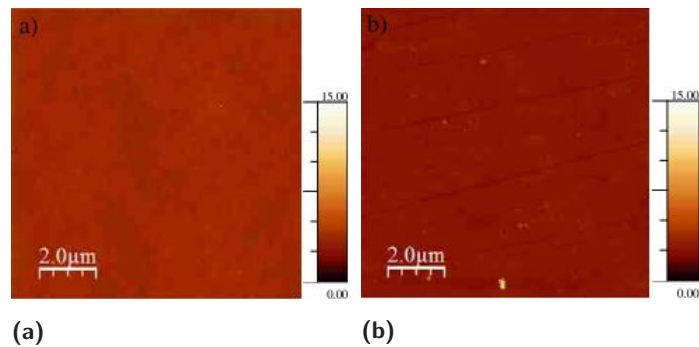
Untersuchungen von Lazauskas ([39, S. 182 – 83]) zum Benetzungsverhalten unterschiedlich gereinigter Floatglasoberflächen, differenziert in Feuer- und Zinnseite (FS/ZS), zeigen bei den Methoden 5, 6 und 8 auf der Zinnseite höhere Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$ , als auf der Feuerseite (s. Tab. 8). Allein die Piranha-Reinigung zeigt höhere Wasserkontaktwinkel auf der Feuerseite. Die  $O_2$ -Plasma-behandelten Floatglasoberflächen (Methode 2, 3, 4) zeigen, im Vergleich zu den vorherig genannten Methoden, beidseitig schon nach einminütiger Behandlungszeit sehr hydrophile und anzunehmende egalisierte Oberflächen mit hohem Reinigungsniveau ( $\theta_{H_2O}$ :  $< 8^\circ$ ), sowie auch die Anwendung des alkalischen RCA-1 Reinigungsprozesses der Methode 7. Diese Benetzungsergebnisse legen beidseitig OH-Gruppenreiche Oberflächen, entstanden durch die  $O_2$ -Plasma- und alkalische Behandlung, nahe. Im Umkehrschluss bedeutet dies für die anderen eingesetzten Reinigungsmethoden, dass diese, über den sauren und hydrolytischen Angriff (s. Kap. 2.1.3), die Benetzungseigenschaften der Floatglasseiten (FS/ZS) beeinflussen können bzw. die Glasseiten eine unterschiedliche

Affinität zu den Reinigungsflüssigkeiten bzw. -methoden aufweisen.

Rauigkeitsmessungen (*engl.: atomic force measurement (AFM)*) von Banga ([154, S. 4395]) zeigen einen  $R_a$ -Wert von  $0,254 \text{ nm} \pm 0,01$  auf der Feuerseite und Risgaard ([155, S. 2]) evaluierte eine rms-Rauigkeit von  $0,4 \text{ nm} \pm 0,3$  auf der Feuerseite und eine ähnliche rms-Rauigkeit von  $0,7 \text{ nm} \pm 0,4$  auf der Zinnseite eines Floatglases (s. Abb. 14). Die beidseitig durchgeführten Rauigkeitsmessungen liegen sogar noch unter dem Bereich der festgestellten Rauigkeit von Stiell ( $1 - 2 \text{ nm}$ ) auf der Zinnseite (s. Abb. 11). Auch die Untersuchungen von Takeda ([131, S. 43]) zeigen nur eine minimal ( $0,1 \text{ nm}$ ) erhöhte Rauigkeit auf der Zinnseite ( $\approx 0,4 \text{ nm}$ ) im Vergleich zur Feuerseite ( $\approx 0,3 \text{ nm}$ ) nach 10-minütiger UV/O<sub>3</sub> Reinigung der Floatglasoberflächen. Rauigkeitswerte im Bereich von  $4 - 10 \text{ nm}$ , wie in Stiell für die Feuerseite angegeben, konnten bei keiner der gereinigten Siliziumoberflächen aus den vorangegangenen Kapiteln festgestellt werden. Die aufgezeigten Benetzungsunterschiede von Lazauskas (s. Tab. 8) resultieren aus Sicht der Autorin aus der chemischen Affinität (sauer/hydrolytisch) der Floatglasseiten durch die angewendeten Reinigungsmethoden und weniger aufgrund entstehender Oberflächenrauigkeit durch die angewendeten Reinigungsmethoden.

**Tab. 8:** Gemittelte Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  ( $V_{Tropf}$ :  $5 \mu\text{l}$ ) unterschiedlich gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS) ([39, S. 182 – 83]).

Reinigungs- methoden Floatglas	Reinigungsschritte	$\theta_{H_2O}$ [°]	$R_q$ [nm]
1	Spülen in dest. Wasser H <sub>2</sub> O, Trocknung: Kompr. O <sub>2</sub>	$20 \pm 2$	-
2	Methode 1 + O <sub>2</sub> Plasma (1 min)	$4 - 8$	-
3	Methode 1 + O <sub>2</sub> Plasma (3 min)	$4 - 8$	-
4	Methode 1 + O <sub>2</sub> Plasma (5 min)	$4 - 8$	-
5	Ultraschallreinigung in Aceton (10 min) + Methode 1	22 (FS); 25 (ZS)	-
6	50 °C DI H <sub>2</sub> O, für 5 Tage	17,5 (FS); 22 (ZS)	-
7	RCA-1 (60 min)	$4 - 8$	-
8	Beschuss durch Ar <sup>+</sup> -Ionenstrahl (5 min)	20 (FS); 21 (ZS)	-
9	Piranha (30 min)	25 (FS); 18 (ZS)	-



**Abb. 14:** AFM-Messungen auf (a) Feuerseite und (b) Zinnseite von unbeschichtetem Floatglas nach Risgaard ([155, S. 2]) mit rms-Rauigkeit  $0,4 \text{ nm} \pm 0,3$  auf der Feuerseite und  $0,7 \text{ nm} \pm 0,4$  auf der Zinnseite.



Weitere Daten zum Benetzungsverhalten und zur Rauigkeit gereinigter Floatglasoberflächen sind nur rar gesät. Untersuchungen von Tsukruk ([146]) zeigen eine höhere rms-Rauigkeit von Floatglasoberflächen ( $2,5 \text{ nm} \pm 1$ ) mit Oberflächendefekten und mikroskopischen Wellen im Vergleich zu Si-Waferoberflächen ( $0,2 \text{ nm} \pm 0,05$ ) auf. Eine vergleichende Untersuchung mittels Röntgenreflexion (X-ray) bestätigte diese Messdaten mit  $0,4 \text{ nm} \pm 0,1$  Rauigkeit für die Si-Waferoberfläche und  $3 \text{ nm} \pm 1$  für das Floatglas, jedoch ohne Hinweis, ob die Messwerte für die Feuer- oder Zinnseite stehen. SLSG, für 15 min in stark alkalischer (pH: 14.0) Kalilauge eingelegt, führt zu einer Steigerung der Oberflächenrauigkeit der feuer-polierten Oberflächen von rms:  $0,3 \text{ nm}$  auf  $0,7 \text{ nm}$  (vgl. [156, S. 76]).

#### 2.3.4. Fazit Reinigung

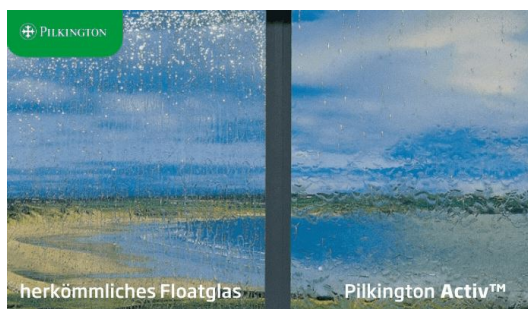
Primäres Ziel der Reinigung ist die Entfernung von organischen und anorganischen Verunreinigungen auf den Oberflächen, z. B. zur nachfolgenden Aufbringung (funktionaler-) Beschichtungen oder für Klebprozesse (z. B. Glas-Glas-, Glas-Metall-, Glas-Kunststoff-Verbunde). Verunreinigungen sind meist über Nebenvalenzkräfte im Bereich  $2 - 20 \text{ kJ/mol}$  (z. B. elektrostatische Kräfte, van der Waals Kräfte oder Flüssigkeitsbrücken) an die Oberfläche gebunden und somit  $10 - 100$  mal schwächer als die Hauptvalenzbindungen (vgl. [157, S. 4]; [158, S. 76]).

Nur wenige Reinigungsmethoden erzeugen ein sehr hydrophiles, und im Falle des Floatglases, egalisiertes Benetzungsverhalten auf den Siliziumoberflächen. Zu ihnen zählen die Atmosphären- oder  $\text{O}_2$ -Plasmavorbereitung (Methode 10, s. Tab. 6), sowie die Methoden 2 – 4 der Tabelle 8 und die Methoden 1 – 4 und 6 der Kalk-Natronglas-Reinigung unter Einsatz von Methanol, HCl, Schwefelsäure, Ammoniak, Wasserstoffperoxid und Kaliumhydroxid der Tabelle 7. Außerhalb des sehr guten Benetzungsverhaltens ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $5 - 10^\circ$  nach Zapka ([106, S. 398]) wurden Wasserkontaktwinkel auf Siliziumoberflächen zwischen  $11,7^\circ$  und  $82,0^\circ$  ermittelt. Siliziumoberflächen nehmen folglich verschiedene Oberflächenzustände ausgehend vom angewendeten Reinigungsprozess an.

In Bezug auf die Rauigkeit von Siliziumoberflächen sind sowohl eine gezielte Förderung, als auch die Beibehaltung oder Verringerung, abhängig vom Weiterverarbeitungsschritt gewollt, und werden durch die eingesetzten Reinigungskemikalien gesteuert. Die vorgestellten Untersuchungen zur Rauigkeit gereinigter Siliziumoberflächen zeigen Werte im Bereich  $R_q$ :  $0,1 - 1,66 \text{ nm}$  und  $R_a$ :  $0,25 - 2,32 \text{ nm}$ .

Die aufgezeigten Benetzungsunterschiede resultieren aus Sicht der Autorin aus der chemischen Affinität der Floatglasseiten durch die angewendeten Reinigungsmethoden und weniger aufgrund entstehender Oberflächenrauigkeit durch die angewendeten Reinigungsmethoden.

Seit 2001 geht der Glashersteller Pilkington den Weg selbst-reinigender Glasoberflächen z. B. in der Fensterglasproduktion mit ihrem Produkt „Pilkington Activ<sup>TM</sup>“ ( $\rightarrow$  hydrophile Oberfläche durch Titandioxid-Beschichtung), zur Einsparung von Kosten und zur Vermeidung von Chemikalien (vgl. [70, S. 671], s. Abb. 15).



**Abb. 15:** Benetzungsverhalten eines herkömmlichen Floatglases (l) und eines selbstreinigenden, hydrophilen Pilkington Activ<sup>TM</sup> Glas mit Titandioxid-Beschichtung (r). Quelle: [www.pilkington.com](http://www.pilkington.com).

Innerhalb des vorliegenden wissenschaftlichen Beitrags wird in Kapitel 4.1 eine Floatglasreinigungsmethode angewendet, die aus einem zweistufigen Prozess besteht, keine oberflächenaktiven Substanzen enthält, kostengünstig, sowie einfach und, im Vergleich zu eingesetzten nass-chemischen Reinigungsmethoden, relativ gefahrlos zu handhaben ist.

Die folgenden Kapitel 2.4 vermitteln grundlegende Kenntnisse zur Silanchemie. Der Einsatz von Organosilanen bietet die Möglichkeit das Benetzungsverhalten anorganischer Materialoberflächen, wie z. B. Siliziumoberflächen, zu beeinflussen.

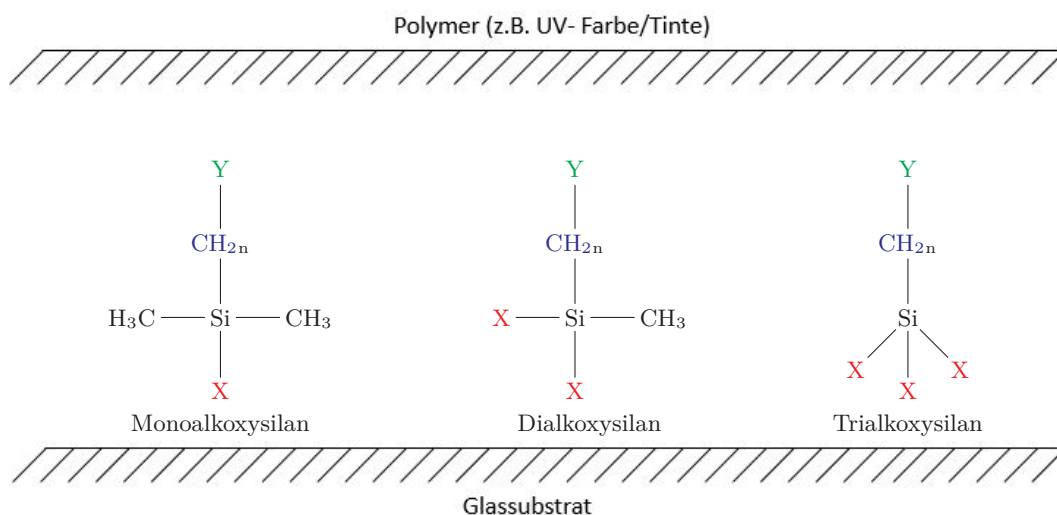
## 2.4. Silanchemie

Organosilane, insbesondere Alkoxysilane, wie z. B. APTES, MPS und MPTMS, zählen zu den Silizium-organischen Materialien und werden für die chemische und physikalische Modifizierung von Oxidoberflächen (z. B. Glas, Metall) oder auch Polyolefine (PVC, PS oder Polyacrylsubstrate (vgl. [159, S. 32])) eingesetzt. Auch finden sie als Haftvermittler bzw. Primer (*engl.: coupling agent* oder *adhesion promoter*), als Additiv in Farben und Beschichtungen (0,5 – 2 % [43, S. 278]) oder als Hydrophobierungs- oder Hydrophilierungsmittel Anwendung. Ebenfalls werden Silane als Korrosionsschutzmittel (vgl. [160, S. 435]), in Lithografieanwendungen (vgl. [161]) oder als NWM in Sol-Gel Prozessen zur Erlangung unterschiedlicher Glaseigenschaften, z. B. verbesserte physikalische und mechanische Eigenschaften, eingesetzt (vgl. [162, S. 868]; [108, S. 13]). Eine gute Übersicht zur Chemie von (Trialkoxy-) Silanen gibt Plueddemann ([163]). Auch Siloxane oder Disilazane, wie z. B. Hexamethyldisilazan (HMDS), werden als Haftvermittler und zur Funktionalisierung von Oxidoberflächen, besonders in Lithografieanwendungen, eingesetzt.

Die allgemeine Formel von Organosilanen lautet  $(X)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ , wobei **X**,  $n = 0 - 3$ , hydrolysierbare hydrophile Alkoxygruppe(n) identifiziert, wie z. B. eine oder mehrere Methoxy- oder Ethoxygruppen ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , *engl.: leaving group*). Die hydrolysierbaren Gruppen beeinflussen im Wesentlichen die Hydrolysegeschwindigkeit des Silans (vgl. [24, S. 4]). Arkles ([164, S. 5]) beschreibt, dass ein Methoxysilan mit der sechs- bis zehnfachen Geschwindigkeit eines Ethoxysilans hydrolysiert. Das Silizium (Si) bildet das Brückenatom zwischen der anorganischen Funktionalität (Alkoxygruppe: **X**) und der organischen Funktionalität (**Y**) und kann durch seine Stellung als Halbmetall sowohl ionische, als auch kovalente Bindungen ausbilden (vgl. [165, S. 13]).

**Y** stellt die hydrophobe organische Funktionalität bzw. Kopfgruppe (*engl.*: *headgroup*) dar, wie z. B. eine Amino- ( $\text{NH}_2$ ), Epoxy-, Methacryloxy-, Vinyl- ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) oder Mercaptokopfgruppe ( $-\text{SH}$ ). Die organische Funktionalität **Y** nimmt starken Einfluss auf die Reaktivität des Monomers und dessen Löslichkeit (vgl. [166, S. 6780]).  $\text{CH}_2$  kennzeichnet die Alkylenbrücke oder den Spacer (*engl.*: *linker*) genannt, und ist typischerweise eine Propylenkette bestehend aus drei Kohlenstoffatomen (vgl. [24]; [167, S. 766 – 68]; [32, S. 185]; [168, S. 64]; [27, S. 239]; [160, S. 435]; [169, S. 14]; [170, S. 3]).

Im Allgemeinen wird zwischen Mono-, Di- und Trialkoxysilanen unterschieden (s. Abb. 16). Ein monofunktionelles Silan besitzt nur **eine** hydrolysierbare Gruppe und kann somit keine Quervernetzungen ausbilden, sondern nur eine kovalente Verbindung zum anorganischen Substrat eingehen. Dies ist besonders hilfreich bei der Erzeugung reproduzierbarer Oberflächenstrukturen (vgl. [171, S. 7268]). Difunktionale Silane, mit **zwei** hydrolysierbaren Gruppen, können sich kovalent an die Oberfläche binden und zusätzlich vertikal, aber nicht horizontal, polymerisieren. Aufgrund dessen werden allgemein die reaktiveren trifunktionellen Silane eingesetzt, da bei ihnen zusätzlich auch eine horizontale Vernetzung stattfindet. Diese Vernetzungsmöglichkeiten bilden jedoch unterschiedlichste Oberflächenstrukturen aus, die eine kontrollierte Polymerisation erschweren (vgl. [171, S. 7269]; [172, S. 3181]; [153, S. 5]). Acres ([173, S. 6296]), Zhu ([174, S. 417]), Smith ([148, S. 12406]) und Kyaw ([175, S. 2347]) zeigen z. B. mögliche Orientierungen von APTES-Molekülen anhand des Silans APTES auf. In Bezug auf die Haftfestigkeit stellen sich nach Miller ([176]) di- und trifunktionelle Silane als vorteilhaft dar.

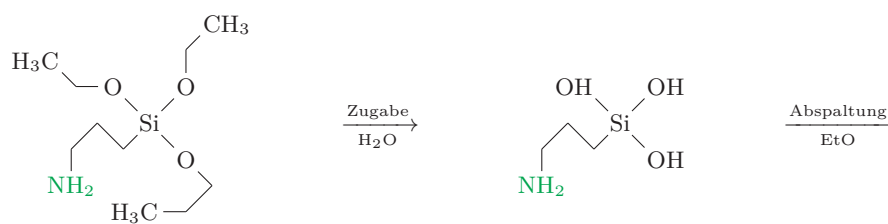


**Abb. 16:** Silanmolekülstrukturen mit aufsteigender Anzahl hydrolysierbarer Gruppen **X** nach Antonucci ([177, S. 543]). Das Monoalkoxysilan besitzt eine hydrolysierbare Gruppe, das Dialkoxysilan besitzt zwei hydrolysierbare Gruppen und das Trialkoxysilan besitzt drei hydrolysierbare Gruppen. Das trifunktionelle Silan wird bevorzugt eingesetzt, da es sich nicht nur kovalent an die Oberfläche bindet, sondern sich auch horizontal und vertikal vernetzen kann.

### 2.4.1. Bindungsmechanismus von Silanen

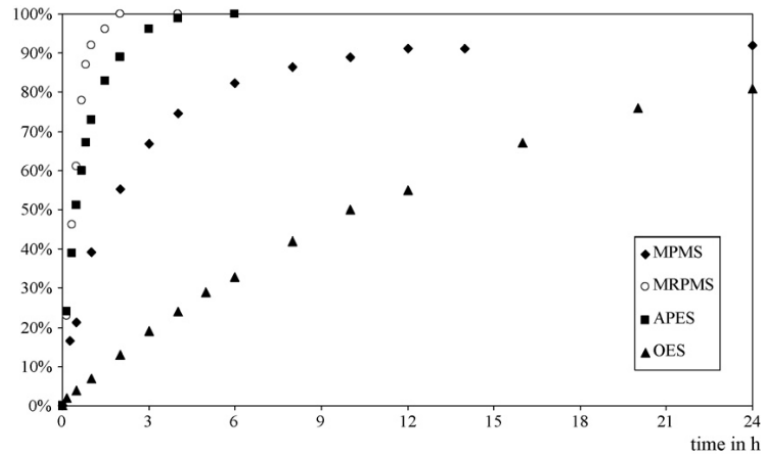
Das Binden von anorganischem mit organischem Material mittels der Verwendung von Silanen oder Disilazanen basiert auf reversiblen Hydrolyse- und Kondensationsprozessen, die stark von dem pH-Wert und der Temperatur der Silanisierungsflüssigkeit, als auch von der organischen (Y) und anorganischen Funktionalität (X) des einzusetzenden Silans abhängen (vgl. [178, S. 146]; [179, S. 1083]; [163, S. 35]; [180, S. 83]).

Die Alkoxygruppen X des Silans hydrolysieren in der Präsenz von Wasser, z. B. durch die Luftfeuchte, Wasser in der Funktionalisierungsflüssigkeit und Wasser auf der Substratoberfläche, während schrittweise hydrophile Alkoxy-Silanolgruppen (Si–OH) gebildet werden und der korrespondierende Alkohol als Nebenprodukt entsteht, z. B. wird eine Ethoxygruppe zu Ethanol umgesetzt (Alkoholyse) (vgl. [163, S. 35]; [167, S. 768]; [181, S. 283]; [27, S. 240]; [182, S. 1]). Die entsprechende Hydrolyserate kann z. B. anhand des Alkoholgehalts über Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR), Kernspinresonanz- (NMR) und Raman-Spektroskopie bestimmt werden (vgl. [183, S. 42]; [184, S. 817]). In Abbildung 17 ist beispielhaft die Hydrolyse eines APTES-Moleküls dargestellt (s. a. [185]; [186, S. 158]).



**Abb. 17:** Dargestellt ist der Hydrolyseprozess eines APTES-Moleküls. Die Zugabe von Wasser bewirkt die Bildung von Alkoxy-Silanolgruppen (Si–OH) unter Abspaltung von Ethanol (EtO). Der Hydrolyseprozess ist Voraussetzung für den Kondensationsprozess.

Im Allgemeinen findet in einem sauren Medium die Hydrolyse sehr schnell und die Kondensation sehr langsam statt. Laut Mittal ([187, S. 5]) führt dies zu stabilen und homogenen Schichten (s. a. [180, S. 82]). Eine langsame Kondensationsrate ist besonders in Bezug auf die Haltbarkeit von Funktionalisierungsflüssigkeiten erwünscht. In neutralem Medium laufen sowohl Hydrolyse, als auch Kondensation sehr langsam ab. In einem alkalischen Medium läuft die Kondensation schnell und die Hydrolyse sehr langsam ab (vgl. [182, S. 15]). Plueddemann beschreibt, dass die Hydrolyse von Trialkoxysilanen im Allgemeinen innerhalb von ein paar Minuten, die Kondensation aber über mehrere Stunden stattfindet (vgl. [188, S. 33]). Durch den Einsatz von Katalysatoren (Säure/Base), wie z. B. Essigsäure, HCl oder NaOH, kann der pH-Wert eingestellt und der Polymerisationsprozess gesteuert werden (vgl. [182, S. 8]). In Abbildung 18 sind beispielhaft die Hydrolyse-Reaktionsraten in saurem Medium für die Silane APTES (alias APES), MPS (alias MPMS), MPTMS (alias MRPMS) und das Octyltriethoxysilan (OES) nach Salon abgebildet ([189, S. 88], s. Abb. 18). Salon unterstützt damit Bernards ([190, S. 12] Forschungsergebnisse. Sowie die Erhöhung der Säure-Katalyst-Konzentration unter Einsatz der Silane TMOS, TEOS und TPOS, als auch die Erhöhung des Wassergehalts führen zu einer gesteigerten Hydrolyserate.



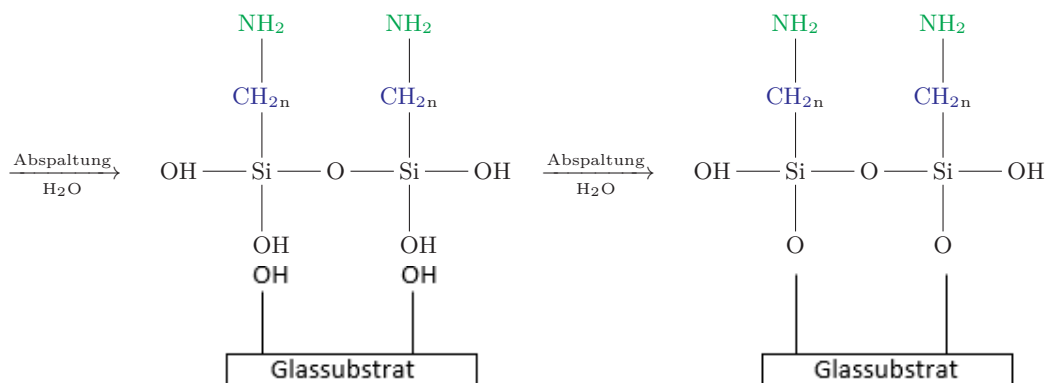
**Abb. 18:** Hydrolyserate der Silane APTES (alias APES), MPS (alias MPMS), MPTMS (alias MRPMS) und OES unter sauren Bedingungen nach Salon ([189, S. 88]).

Als reaktivstes Silan über die Zeit zeigt sich nach Salon ([189]) das Silan MPTMS gefolgt von APTES, MPS und OES. Unter neutralen Bedingungen zeigen dagegen alle Silane, außer APTES, eine sehr geringe Reaktivität. Der pH-Wert wirkt sich also entscheidend auf die Reaktionsraten aus (s. a. [182, S. 4]; [164, S. 2]). Die entsprechenden Hydrolyseraten der Silane im neutralen und basischen Medium sind in Salon ([189, S. 85, 87]) dargestellt. Nach Osterholtz ([178, S. 146]) verzehnfacht sich mit jedem pH-Schritt, in die saure oder basische Richtung, die Hydrolyserate. Bei einem pH-Wert von 5.0 verläuft die Hydrolyse also 100 mal schneller ab als in neutralen Bedingungen (pH: 7.0).

Auch beeinflusst die Art der hydrolysierbaren Gruppe in saurer pH-Umgebung die Hydrolyserate. Eine Methoxygruppe besitzt in saurer Umgebung z. B. eine schnellere Hydrolysegeschwindigkeit als eine Ethoxygruppe und ist somit reaktiver (vgl. [182, S. 4]; [46, S. 5]). Jiang ([184, S. 8618]) zeigt eine Verlangsamung der Hydrolyserate in Abhängigkeit von der Temperatur. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer die Hydrolyserate. Das Methyltriethoxysilan (MTES) braucht in alkalischer Lösung bei 50 °C eine Stunde um vollständig zu hydrolysieren, bei einer Temperatur von 20 °C war die Hydrolyse nach 4 Stunden noch nicht abgeschlossen. Auch zeigt Jiang die Abhängigkeit der Hydrolyserate vom Lösemittel auf. Die Untersuchungen zeigen z. B. eine schnellere Hydrolyserate bei der Verwendung von Methanol als Lösemittel (30 min) im Vergleich zur Verwendung von Ethanol als Lösemittel (60 min). Auch die Viskosität des Lösemittels beeinflusst die Hydrolyserate. Je viskoser das Lösemittel, desto langsamer die Hydrolyserate (vgl. [182, S. 14]). Weiterhin beschreibt Issa ([182, S.13]), die Förderung von Hydrolyse- und Kondensationsraten durch eine Erhöhung der Funktionalisierungstemperatur.

Der Kondensationsprozess, beispielhaft aufgezeigt anhand des Silans APTES in Abbildung 19, bewirkt die Entfernung von einem Wasser- oder Alkoholmolekül aus zwei Alkoxysilanmolekülen und führt zur Bildung von Siloxanverbindungen ( $\text{Si-O-Si}$ ), die zunächst über Wasserstoffbrückenbindungen (20 kJ/mol) mit der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche verknüpft sind. Auch verbinden sich Nachbarmoleküle zu Siloxanverbindungen. Eine thermische Nachbehandlung führt schließlich zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zur  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche und es entsteht ein dreidimensional vernetztes Polysiloxannetzwerk (vgl. [182, S. 1]; [46,

S. 5]; [181, S. 283]); [191, S. 581]; [192, S. 5171]). Nach Dillard ([167, S. 768]) bestimmt der Grad der Vernetzung die Filmeigenschaften. Der Grad der Vernetzung wird durch den Wassergehalt und den organischen Substituenten bestimmt (vgl. [167, S. 768]).



**Abb. 19:** Der Kondensationsprozess entfernt ein Wasser- oder Alkoholmolekül aus zwei Alkoxy-silanmolekülen und führt unter Bildung von Siloxanverbindungen zur Vernetzung der Polymerschicht. Die Polymerschicht ist zu diesem Zeitpunkt über Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen der Glassubstratoberfläche verbunden. Durch eine nachfolgende thermische Nachbehandlung bindet sich die Polymerschicht kovalent, unter Abspaltung von Wasser, an die Glassubstratoberfläche. Quelle: <https://technical.gelest.com>.

Bein ([193, S. 2966]) untersuchte mittels Reflection-Absorption-Infrarot-Spektroskopie (RAIR) die Vernetzung einer in wässriger Gasphase MPS-funktionalisierten Aluminiumoberfläche über die Präsenz von Methoxygruppen, welche auf eine nicht vollständig hydrolysierte und vernetzte funktionale Schicht hinwiesen.

Die Hydrolyse- und die Kondensationsprozesse werden weiterhin vom Wasser/Silan-Verhältnis, vom verwendeten Katalysator (z. B. Essigsäure, Kalium- oder Natriumhydroxid) und dem eingesetzten Lösemittel beeinflusst (vgl. [182, S. 1]; [111, S. 116]; [194, S. 2041]).

#### 2.4.2. Applikation von Silanen

Werden Silane nicht in Farb- oder Lackformulierungen oder allgemein in Beschichtungssysteme integriert, wie z. B. in Zhang ([33, S. 1505]), kann das zu verwendende Substrat (z. B. Glas) mit den zwei verbreitetsten Funktionalisierungsmethoden, in Gasphase oder in Flüssigphase (1 – 10 Vol.-% Silankonzentration) funktionalisiert werden (vgl. [46, S. 3]; [195]; [196, S. 202]).

Die Funktionalisierung in der Gasphase wird aufgrund der Ausbildung weniger und schmaler Partikel ( $\varnothing < 30 \text{ nm}$ ) und gleichmäßiger Ausbildung von Einzelschichten (Monolayer) und reproduzierbaren Funktionalisierungsergebnissen präferiert (vgl. [174]; [197, S. 117]; [148, S. 12405]). Die Funktionalisierung in Gasphase wird z. B. über selbstgebaute Vorrichtungen, über Exsikkatoren, über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), das Molekularschichtabscheidungsverfahren (MLD), die Atomlagenabscheidung (ALD), *Sputtering* oder die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) durchgeführt (vgl. [198, S. 2]; [196, S. 202]; [199, S. 10219]; [123, S. 14649]; [200, S. 4767]; [21]; [157, S. 129]). Besonders die Funktionalisierung mittels CVD-Prozess wird präferiert (vgl. [123, S. 14649]). Die Funktionalisierung in Gasphase kann mit reinem Silan oder in verdünnter Form, z. B. nach



Petri ([147]), durchgeführt werden (s. a. [201, S. 67]). Weiterführende Literatur wird in Wikström ([202, S. 105]) aufgezeigt. Nachteil der Funktionalisierung in Gasphase sind die relativ langen Reaktionszeiten von 12 – 24 h (vgl. [197, S. 117]). Diese können aber durch die Präsenz eines Katalysators verkürzt werden (vgl. [202, S. 105]). Arkles ([153]) gibt einen Zeitraum von 4 – 12 h bei Temperaturen von 50 – 120 °C für die Funktionalisierung in Gasphase an.

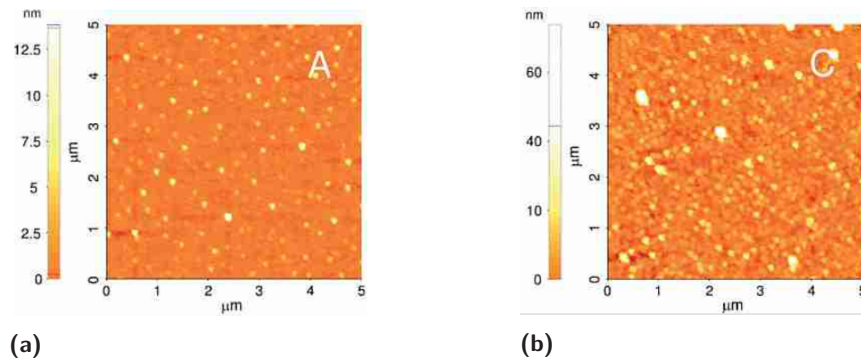
Für die Funktionalisierung in der Flüssigphase, wird häufig, nach Empfehlung von Gelest ([203, S. 21]), eine Ethanol/Wasser-Lösung im Verhältnis 95 : 5, wie z. B. bei Wang ([37, S. 31143]), angewendet. Gelest ([203, S. 21]) empfiehlt für die Funktionalisierung in Flüssigphase einen pH-Wert zwischen 4.5 und 5.5 für eine Ethanol/Wasser-Lösung, eingestellt über den Katalysator Essigsäure. Das Wasser wird zur Prehydrolyse der Silane eingesetzt ([204, S. 7]). Auch Toluene-Lösungen, z. B. angewendet von Fiorilli ([143, S. 236]) und Pasternack ([205, S. 12964]), werden zur Funktionalisierung eingesetzt. Am häufigsten kommen wässrige und organische Silanlösungen (Ethanol, Toluol) zum Einsatz. Weitere Lösemittel (Homogenisierungsmittel) werden in [143, S. 235], [206, S. 793], [207, S. 6442], [208, S. 397], [209, S. 157] eingesetzt. Zhang ([123, S. 14649]) beschreibt die Funktionalisierung in Flüssigphase als nicht industriell praktikabel aufgrund des hohen entstehenden Lösemittelabfalls. Die Funktionalisierung in der Flüssigphase erschwert die kontrollierte Polymerisation, insbesondere in Bezug auf das Organosilan APTES (Selbstpolymerisation), besitzt eine geringere Reproduzierbarkeit, erzeugt ungeordnete funktionale Schichtlagen und ist stark von der Reinheit der Reagenzien und den Atmosphärenbedingungen abhängig (vgl. [123, S. 14649]; [143, S. 235 – 36]; [210, S. 2727]; [199, S. 10218]; [207, S. 6441]).

Auch die Funktionalisierung in reinem Silan ist möglich, meist, aufgrund des hohen Kostenfaktors, aber wirtschaftlich nicht erstrebenswert.

Weiterhin ist die Funktionalisierung über die Rotationsbeschichtung (*engl.: spin coating*) möglich, jedoch nur empfehlenswert bei schnell hydrolysierenden Silanen. Angewendet wurde dieses Verfahren z. B. in Almeida ([211, S. 6915]) unter Einsatz des Silans APTES. Auch wird das *Spin Coating* bei dem Disilazan HMDS angewendet (vgl. [212, S. 2997]). Für das Disilazan HMDS kann diese Art der Applikation aufgrund des hohen Verbrauchs und der hohen Fluidkosten nicht empfohlen werden.

AFM-Aufnahmen von Wang ([201, S. 70]) zeigen die Höhe der entstehenden Partikel/Agglomerate auf unterschiedlich (Gas-/Flüssigphase) APTES-funktionalisierten Oberflächen. In konzentrierter APTES-Gasphase funktionalisierte Glasoberflächen weisen Partikel mit einer Höhe von 5 – 10 nm auf, während in organischer Flüssigphase (Toluol, APTES: 2 %) die funktionalisierten Oberflächen Partikelhöhen von 50 nm aufweisen (s. Abb. 20). In wässriger Lösung fallen die Partikelhöhen mit 2 nm deutlich kleiner aus. Haller ([213, S. 8051]) zeigt auftretende Partikeldimensionen von 100 nm. Die Si-Waferoberflächen wurden dafür in einer 5 %-igen APTES/Toluol-Lösung für 16 h funktionalisiert.

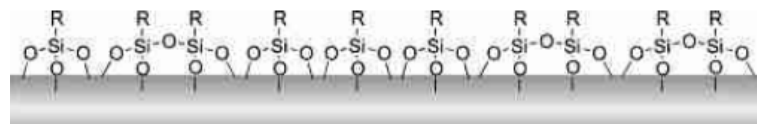




**Abb. 20:** AFM-Aufnahmen in konzentrierter APTES-Gasphase funktionalisierter Glasoberfläche und in 2 %-iger APTES/Toluol-Lösung funktionalisierte Glasoberfläche nach Wang ([201, S. 70]). Die in Gasphase funktionalisierte Glasoberfläche weist kleinere Partikel auf als die in Flüssigphase.

### 2.4.3. Morphologie APTES-funktionalisierter Oberflächen

Im Allgemeinen ist das Ziel der Funktionalisierung eine stabile, homogene, reaktive, geordnete und frei von Defekten (Löcher, Klumpen, vgl. [147, S. 4520]) funktionalisierte Schicht (*engl.: self-assembled monolayers (SAMs)*) auf der Siliziumoberfläche zu erzeugen. Aufgrund dessen ist die Optimierung der Herstellung funktionaler Schichten mittels Silizium-organischen Materialien hinsichtlich der oben genannten Eigenschaften Thema zahlreicher Untersuchungen (vgl. [172, S. 3181]). In Abbildung 21 ist eine ideale Silan-Monolayerschicht abgebildet. Deutlich erkennbar ist die kovalente Bindung zur Substratoberfläche.



**Abb. 21:** Ideale Silan-Monolayerschicht (SAM) auf einer Oberfläche nach Tanaka ([214, S. 6362]).

Insbesondere das eingesetzte Silan und dessen Konzentration, die Art und Qualität des Lösemittels, die Funktionalisierungstemperatur, die Reaktionszeit und die angewendete Funktionalisierungsmethode beeinflussen die Morphologie der funktionalisierten Oberfläche. Auch die vor der Funktionalisierung angewendete Reinigung und Konditionierung des Substrats, dessen Hydrationsgrad zum Zeitpunkt der Funktionalisierung, die nach der Funktionalisierung erfolgende thermische Nachbehandlung (Dauer/Temperatur), sowie deren Kühlung und Lagerung führen zu einer schwierigen Kontrolle der Silanstrukturen auf der Oberfläche (vgl. [147]; [172, S. 3181]; [215]; [216, S. 400]; [217, S. 825]; [46, S. 3]; [179, S. 1083]; [218, S. 2]). In den folgenden Abschnitten wird die Morphologie, am Beispiel von APTES-funktionalisierten Siliziumoberflächen, in Bezug auf die Schichtdicke (Funktionalisierungsmethode, -temperatur, -dauer und Silankonzentration und Benetzung) aufgezeigt. Die Schichtdicken wurden in der aufgezeigten Literatur mittels XPS-, AFM- oder Ellipsometrieverfahren ermittelt. Die ermittelte Schichtdicke kann je nach eingesetzter Messtechnik variieren (s. [123, S. 14653]).

### Schichtdicke APTES-funktionalisierter Oberflächen

Die Schichtdicke der funktionalen Schicht gilt als wichtiger Faktor zur Erzeugung eines haftfesten Verbundes. Sowohl eine zu dicke, als auch eine zu dünne Silanschicht können zu einer nicht ausreichenden Haftfestigkeit führen (vgl. [42, S. 515 – 16]). Kruszelnicki ([219, S. 2] beschreibt, dass bei der Funktionalisierung in Gasphase eine Schicht von 2 – 3 Molekülen an die Oberfläche gebunden wird, in Flüssigphase jedoch bis zu 60 nm Schichten. Die aufgeführte Literatur zeigt unter der Verwendung einer 0,4 – 2 %-igen APTES/Toluol-Lösung oder 2 %-igen APTES/Ethanol-Lösung und einstündiger Funktionalisierungsdauer Schichtdicken im Bereich 0,8 – 1,8 nm ([220, S. 115]; [215, S. 107]; [221, S. 1120]; [192, S. 5172]. Die funktionalisierten Proben wurden teilweise nicht thermisch nachbehandelt, wie z. B. bei Kim ([220, S. 115], s. a. Tab. 9, und Kim ([192, S. 5172]).

Abweichende Schichtdicken wurden von Yadav ([181]) evaluiert. Yadav zeigt nach einstündiger Funktionalisierung in 1 %-iger APTES/Toluol-Lösung eine Schichtdicke von 150 Å bzw. 15 nm auf (thermische Nachhärtung: 30 min bei 110 °C).

Die genannten Untersuchungen zeigen die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Funktionalisierungsdauer. Je länger die Funktionalisierungsdauer, desto höhere Schichtdicken bilden sich aus.

### Einfluss des Lösemittels auf die Schichtdicke

Vandenberg ([215, S. 107]) untersuchte die Abhängigkeit der Schichtdicke vom eingesetzten Lösemittel. Verschiedene Lösemittel, u. a. Ethanol, Toluol und Wasser, wurden mit 0,4 % APTES versetzt und Si-Wafer für 15 min funktionalisiert. Die Schichtdicke wird mittels Ellipsometrieverfahren ermittelt. Einstündig bei Raumtemperatur in APTES/Ethanol-Lösung funktionalisierte Si-Wafer zeigen eine Schichtdicke von  $0,8 \text{ nm} \pm 0,1$ , in Toluol-Lösung von  $0,9 \text{ nm} \pm 0,1$  und in wässriger Lösung  $0,3 \text{ nm} \pm 0,1$ . Die ausgebildete Schichtdicke unter Einsatz der Lösemittel Ethanol und Toluol ist sehr ähnlich ( $\Delta$ : 0,1 nm), während die Schichtdicke in wässriger Lösung deutlich niedriger ist (s. a. [181]).

### Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Lagerung

Untersuchungen von Kim ([220, S. 222]) zeigen mit längerer Funktionalisierungsdauer eine Erhöhung der Schichtdicke (s. Tab. 9). Si-Wafer wurden in einer 2 %-igen APTES/Toluol-Lösung funktionalisiert, für 10 min in einem Lösemittel Ultraschall-gereinigt und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Es fand keine thermische Nachhärtung statt. Der Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  erhöht sich um nur 4° in Abhängigkeit von der Funktionalisierungsdauer (0,25 – 24 h). Die Schichtdicke wächst über die Funktionalisierungsdauer im Bereich 1,0 – 14,4 nm. Die Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  weisen eine Standardabweichung im Bereich 1 – 3° auf. Die Standardabweichungen deuten auf eine steigende Inhomogenität der funktionalisierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Funktionalisierungsdauer und Schichtdicke hin.

**Tab. 9:** Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Funktionalisierungsdauer nach Kim ([220]). Die funktionalisierten Proben wurden **nicht** thermisch nachbehandelt. Die Schichtdicke wird mittels Ellipsometrieverfahren ermittelt und zeigt, dass diese nur in geringem Maße die Hydrophobie der APTES-funktionalisierten Oberfläche beeinflusst. Auch wächst die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Funktionalisierungsdauer. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt auch die Standardabweichung zu.

Funktionalisierungsdauer	Schichtdicke [Å bzw. nm]	$\theta_{H_2O}$ [°]	$\sigma$ [°]
0,25 h	10 Å $\equiv$ 1,0 nm	50,7	1
1 h	17 Å $\equiv$ 1,7 nm	52,4	1
4 h	61 Å $\equiv$ 6,1 nm	53,0	2
24 h	144 Å $\equiv$ 14,4 nm	54,7	3

Flink ([141]) evaluierte eine Schichtdicke von  $6,7 \text{ Å} \pm 0,5$  (0,67 nm) aus einer 10 mM APTES/Toluol-Lösung nach 4 h Funktionalisierungsdauer mit einem Fortschrittswinkel von  $67^\circ$  und einem Rückzugswinkel von  $32^\circ$  (Hysterese:  $35^\circ$ ). Als Grund für die große Hysterese wird eine nicht ausreichend geordnete Molekülstruktur genannt.

Mittal und O’Kane ([222, S. 96]) zeigen in Gasphase APTES-funktionalisierte (20 min) Metallsubstrate mit einer Schichtdicke von 7,8 nm auf. Interessanterweise zeigen die Untersuchungen steigende Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  nach der Funktionalisierung. Nach der Funktionalisierung und Lagerung in Stickstoffatmosphäre zeigen die funktionalisierten Metallsubstrate einen  $\theta_{H_2O}$  von  $39^\circ$ , nach 24 h/48 h von  $44^\circ$  und nach 72 h von  $54^\circ$ .

Heiney ([223, S. 2653]) funktionalisierte Si-Wafer in 1 %-iger APTES Methanol/Wasser-Lösung und stellte über eine 60-minütige Funktionalisierungszeit keine Veränderung des Wasserkontaktwinkels  $\theta_{H_2O}$  mehr fest ( $\approx 43 - 44^\circ$ ) mit einer Schichtdicke von 9 Å (0,9 nm).

Chaudhary ([150, S. 24]) funktionalisierte Mikroskopglas in 2 – 8 %-igen APTES/Toluol-Lösungen bei  $50^\circ\text{C}$  für 12 h und behandelte die Proben bei  $100^\circ\text{C}$  für 24 h thermisch nach. Er ermittelte folgende Wasserkontaktwinkel: Bei 2 %-iger Konzentration einen  $\theta_{H_2O}$  von  $40^\circ$ , bei 4 % von  $55^\circ$ , bei 6 % von  $60^\circ$  und bei 8 % von  $80^\circ$ . Die Erhöhung der Silankonzentration bewirkte eine Erhöhung der Hydrophobie.

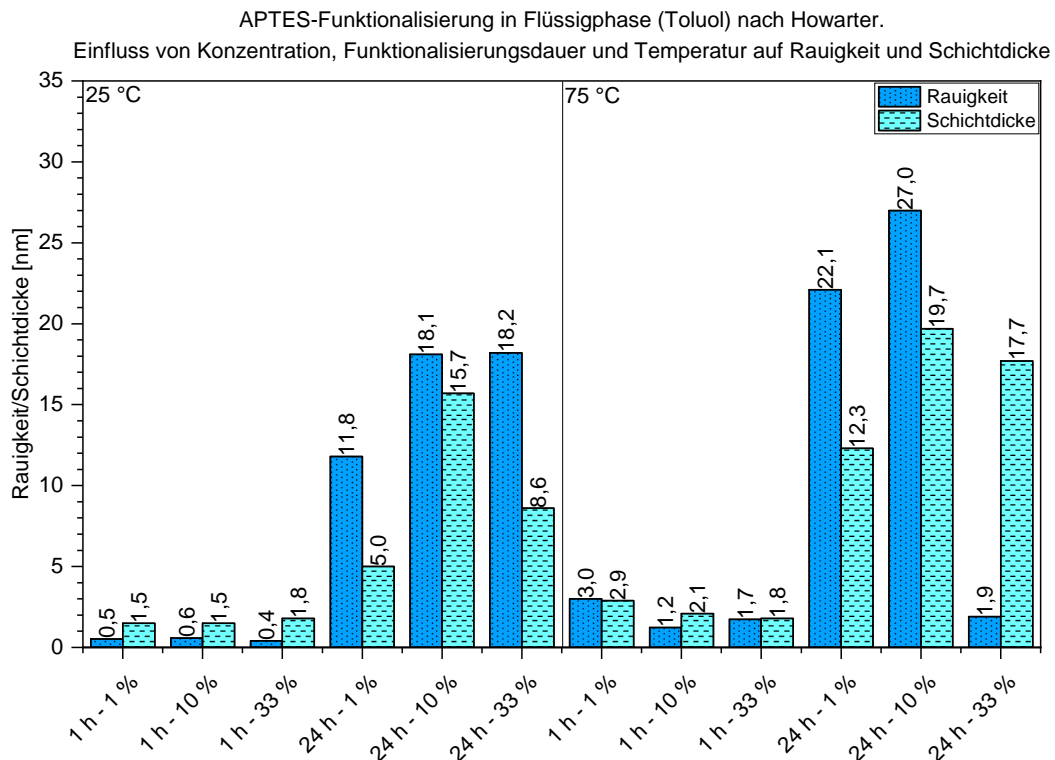
### Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Schichtdicke

Kim ([192, S. 5172]) ermittelte Schichtdicken (2 %-ige APTES/Toluol-Lösung) nach 1 h von  $18,2 \text{ Å} \pm 2$  (1,8 nm), nach 4 h von  $70 \text{ Å} \pm 3$  (7,0 nm) und nach 24 h von  $133 \text{ Å} \pm 5$  (13,3 nm). Nach der Trocknung bei  $100^\circ\text{C}$  reduzierte sich die nach 24 h ermittelte Schichtdicke auf von  $133 \text{ Å} \pm 5$  auf  $102 \text{ Å} \pm 3$  ( $\equiv$  einer 23,3 %-igen Reduzierung der Schichtdicke durch die thermische Nachbehandlung).

### Rauigkeit funktionalisierter Oberflächen

Zhang ([149, S. 2312]) funktionalisierte Si-Wafer mittels unterschiedlicher APTES-Konzentration (3 mM, 5 mM, 10 mM) in Toluol und stellte eine gesteigerte Rauigkeit mit Erhöhung der Silankonzentration fest. Eine niedrige Silankonzentration wirkt sich vorteilhaft auf die Homogenität der funktionalisierten Schicht aus. Diese Aussage wird auch durch die Untersuchungen von Hu ([224]) für das Silan MPTMS gestützt.

Howarter ([139, S. 11144]) untersuchte den Einfluss von Silankonzentration (1 %, 10 %, 33 %), Reaktionszeit (1 h, 24 h) und Temperatur (25 °C/75 °C) auf die Rauigkeit APTES-funktionalisierter Oberflächen in Flüssigphase (s. Abb. 22). Verwendet wurde das Lösemittel Toluol. Nach einstündiger Funktionalisierung bei einer Temperatur von 25 °C konnte keine eindeutige Erhöhung der Rauigkeit in Abhängigkeit von der Silankonzentration festgestellt werden (0,4 – 0,6 nm). Dies gilt auch für die ermittelten Schichtdicken (1,5 – 1,8 nm). Nach 24-stündiger Funktionalisierung wurden erhöhte Rauigkeiten (11,8 – 18,2 nm) und Schichtdicken (5,0 – 15,7 nm) evaluiert. Die Länge der Funktionalisierungsdauer beeinflusst stark die Rauigkeit der Oberfläche und die Höhe der funktionalen Schicht. Die Erhöhung der Funktionalisierungstemperatur von 25 °C auf 75 °C führte in den meisten Fällen zur Erhöhung der Rauigkeit (Ausnahme 24 h - 33 %) und Schichtdicke in Abhängigkeit von der Silankonzentration (s. a. [221, S. 1120], s. Tab. 10).



**Abb. 22:** Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke und Rauigkeit von der Silankonzentration und Funktionalisierungsdauer und-temperatur nach Howarter ([139, S. 11144]).

Untersuchungen von Pasternack ([205, S. 12969]) zeigen hingegen nach der Funktionalisierung von Si-Wafern in 0,1 %-iger APTES/Toluol-Lösung bei 25 °C und 70 °C sehr ähnliche rms-Rauigkeiten von 0,32 nm und 0,30 nm. Demnach beeinflusst sowohl die Silankonzentration, als auch die Funktionalisierungsdauer die Rauigkeit der funktionalisierten Schicht. Eine geringe Silankonzentration und eine kurze Funktionalisierungsdauer führen zu niedrigen Rauigkeiten.

Ergänzend zu Howarter und Pasternack zeigt Argekar ([221, S. 1120]) nach einstündiger APTES-Funktionalisierung (1 % (v/v)) in Toluol eine Monolayer-Schichtdicke von  $10 \text{ Å} \pm 4$  und eine rms-Rauigkeit von  $\approx 3 \text{ Å}$  (0,3 nm). Nach 24 h hingegen eine Schichtdicke von  $94 \text{ Å}$  (9,4 nm) und eine rms-Rauigkeit  $7 \text{ Å}$  (0,7 nm). Die Ergebnisse sind nochmals in Tabelle 10 dargestellt.

**Tab. 10:** Abhängigkeit der Rauigkeit funktionalisierter Si-Waferoberflächen in 1 %-iger APTES/Toluol-Lösung nach Argekar ([221, S. 1120]) von der Funktionalisierungsdauer und Schichtdicke.

Literatur	Funktionalisierungsdauer [h]	Schichtdicke [Å (nm)]	Rauigkeit [Å (nm)]
Argekar ([221, S. 1120])	1	$10 \pm 4$ (1,0)	3 (0,3)
	24	94 (9,4)	7 (0,7)

#### 2.4.4. Fazit Morphologie APTES-funktionalisierter Oberflächen

- Nach einstündiger Funktionalisierungsdauer in 0,4 – 2 %-iger APTES-Flüssigphase können Schichtdicken im Bereich 0,8 – 1,8 nm und Rauigkeiten im Bereich von 0,3 – 0,6 nm für die Hauptuntersuchungen der vorliegenden Arbeit erwartet werden. Je länger die Funktionalisierung andauert, desto höhere Schichtdicken und Rauigkeiten können erwartet werden.
- Bei der Verwendung von Ethanol und Toluol als Lösemittel bei der Funktionalisierung in Flüssigphase (0,4 % APTES) bilden sich ähnliche Schichtdicken von 0,8 nm und 0,9 nm aus ( $\Delta$ : 0,1 nm).
- Die Erhöhung der Funktionalisierungsdauer wirkt sich nur in geringem Maße auf die Hydrophobie der funktionalisierten Schicht aus. Innerhalb der Funktionalisierungsdauer (0,25 – 24 h) erhöht sich der Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  nur um 4°.
- Nach der Funktionalisierung zeigen die funktionalisierten Proben in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer eine steigende Hydrophobie und Standardabweichung ( $\sigma$ : 1 – 3°).
- Eine Erhöhung der Silankonzentration führt zu steigender Hydrophobie unter Einfluss von erhöhter Funktionalisierungstemperatur und -dauer, sowie einer langen thermischen Nachbehandlung.
- Nach einer thermischen Nachbehandlung muss mit einer Reduzierung der funktionalen Schicht von 23,3 % gerechnet werden.

- Die Erhöhung der Silankonzentration besitzt, bei gleicher Funktionalisierungsdauer einen als gering zu bewertenden Einfluss.
- Die Erhöhung der Funktionalisierungstemperatur führt zu einer Erhöhung der Rauigkeit (s. Abb. 22).
- Untersuchungen von Pasternack zeigen kaum eine veränderte Rauigkeit mit Erhöhung der Funktionalisierungstemperatur. Aus den Erkenntnissen von Howarter ([139, S. 11144], s. Abb. 22) und Pasternack ([205, S. 12969]) kann abgeleitet werden, dass eine niedrige Silankonzentration zu einer niedrigen Rauigkeit und verbesserter Homogenität der funktionalen Schicht führt (s. a. [149, S. 2312]).

### 3. Messmethoden

In den folgenden Kapiteln werden die im weiteren Verlauf der Forschungsarbeit angewendeten Mess- und Applikationsmethoden vorgestellt. Diese beinhalten die Erläuterung der Messprinzipien, ihre Durchführung, deren statistische Auswertung und exemplarisch aufgezeigte Untersuchungsergebnisse auf die im Auswertungsteil zurückgegriffen wird.

Nachfolgend werden durchgeführte Oberflächenspannungsmessungen an einzusetzenden Testflüssigkeiten (s. Kap. 3.1), sowie statische (s. Kap. 3.2) und dynamische Kontaktwinkelmessungen (s. Kap. 3.3) mit verschiedenen Testflüssigkeiten an Adhäsionsfolienoberflächen, sowie gereinigten und Silan- bzw. Disilazan-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) beschrieben. Die genannten Messmethoden werden ausführlich und anschaulich in Law ([225]) und Bormashenko ([226]) erläutert.

Innerhalb des Kapitels 3.2 wird weiterhin die Bestimmung der Oberflächenenergie beschrieben (s. Kap. 3.2.1).

Weiterführend wird in Kapitel 3.4 auf das Messprinzip des eingesetzten Haftfestigkeitstesters eingegangen und die Durchführung und Auswertung der Haftfestigkeitstests beschrieben und Adhäsionsmessungen an gereinigter Feuer- und Zinnseite des eingesetzten Floatglases aufgezeigt.

Die Beschreibung der Messmethodik, der eingesetzten Materialien, der Vorgehensweise und die Anwendung geeigneter Einstellparameter und die Evaluierung der Messdaten, für das jeweilige Messverfahren, sind ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

### 3.1. Pendant-Drop-Methode

Zur späteren Durchführung statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessungen werden, als Qualitätssicherungsmaßnahme, alle einzusetzenden Testflüssigkeiten mittels der statischen *Pendant-Drop-Methode* (Methode des hängenden Tropfens) mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 50 von Dataphysics auf ihre Oberflächenspannung überprüft (s. Abb. 23).

#### Messprinzip

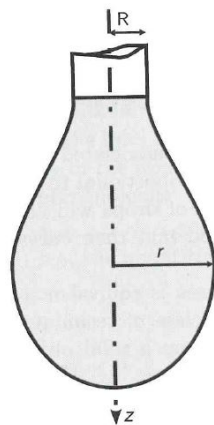
An einer senkrecht positionierten Kapillare wird ein Tropfen mit maximalem Tropfenvolumen erzeugt, der sich im Kräftegleichgewicht ( $F_{Gew.} (5) = F_{\sigma} (6)$ ) befindet. Aus der daraus resultierenden Gleichung (7) kann die Oberflächenspannung  $\sigma_{lg}$  der Flüssigkeit berechnet werden (8)<sup>10</sup> (vgl. [227, S. 108]).

$$F_{Gew.} = m_{Tr} * g \quad (5)$$

$$F_{\sigma} = 2\pi * r_k * \sigma_{lg} \quad (6)$$

$$\sigma_{lg} = \frac{m_{Tr} * g}{2\pi * r_k} \quad (7)$$

$$\Delta_p = \sigma_{lg} * \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad \rightarrow \quad \sigma_{lg} = \frac{\Delta_p}{\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}} \quad (8)$$



- $g$  : Erdbeschleunigung
- $r_k$  : Radius der Kapillare
- $r$  : Tropfenradius
- $h$  : Vertikale Höhe des Tropfens
- $\rho$  : Dichte der Flüssigkeit
- $r_1, r_2$  : Hauptkrümmungsradien
- $\Delta_p$  : Druckdifferenz
- $m_{Tr}$  : Masse des Tropfens
- $\sigma_{lg}$  : Oberflächenspannung  
der Flüssigkeit
- $R$  : Innenradius der Kapillare

**Abb. 23:** Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens nach Gennes ([228, S. 58]).

Die *Pendant-Drop-Methode* eignet sich aufgrund ihres geringen Fluid-Materialeinsatzes, einfachen apparativen Aufbaus und der bereits hinterlegten Dichten der Testflüssigkeiten in der OCA 20 Software des verwendeten Kontaktwinkelmessgerätes OCA 50 von Dataphysics, sehr gut für die optische Auswertung der Oberflächenspannung einzusetzender Testflüssigkeiten. Die Oberflächenspannung wird oft nicht in den Sicherheitsdatenblättern der Testflüssigkeiten angegeben und auch nicht standardmäßig vom Lieferanten/Hersteller überprüft. Auch die Oberflächenspannung von Neuware ist Abweichungen unterworfen,

<sup>10</sup> $p = \rho * g * h$



so dass in jedem Fall vor der Durchführung von statischen und dynamischen Kontaktwinkelmessungen die Oberflächenspannung der jeweilig einzusetzenden Testflüssigkeiten überprüft werden sollte.

### Durchführung der Pendant-Drop-Messungen

Die *Pendant-Drop*-Messungen wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 19403-3 ([229]) durchgeführt. Zur Tropfenerzeugung werden Einweg-Dosiernadel mit Luer-Lock Gewinde und Edelstahl-Kapillare der Firma Vieweg mit einem  $\varnothing_A$  von 1,83 mm, einem  $\varnothing_I$  von 1,37 mm, einer Kapillarlänge von 1,5" (38 mm) und Einwegspritzen-Inkjet F von Braun ( $V_{\text{Spritze}}$ : 1 ml) eingesetzt. Ziel war es zunächst das maximale Tropfenvolumen  $V_{Tmax}$  der jeweiligen Testflüssigkeit an der Kapillaröffnung, durch entsprechende Bildschirmaufnahmen der OCA 20 Softwareoberfläche (*Debut Professional*, NCH Software), zu ermitteln. Die zum Zeitpunkt des Tropfenabfalls dosierte Flüssigkeitsmenge (Dosierrate: 0,1  $\mu\text{l/s}$ ) wird als Startpunkt zur Ermittlung des maximalen Tropfenvolumen verwendet und schrittweise soweit reduziert, dass ein definierter Tropfen, möglichst ohne Längung (10 s nach Dosierende), mit der typischen Reflexion am Übergang Kapillare/Hals des Tropfens erzielt wird. Die ermittelten einzustellenden maximalen Tropfenvolumina der getesteten Testflüssigkeiten sind im Anhang D in Tabelle 64 in der Spalte  $V_{Tmax}$  hinterlegt.

Sowohl bei den *Pendant-Drop*-Messungen, als auch bei statischen und dynamischen Kontaktwinkelmessungen ist zu beachten, dass nicht jede Testflüssigkeit ohne weiteres über die Edelstahl-Kapillare dosiert werden kann. Testflüssigkeiten wie z. B. n-Dodecan, Dimethylsulfoxid (DMSO), n-Hexadecan und Benzylalkohol ziehen sich bei der Dosierung an dem äußeren Rand der Kapillare hoch und verhindern die optimale Erzeugung eines Tropfens mit dem voreingestellten Tropfenvolumen. Eine Lösung bietet die Vorbehandlung der Kapillare mit dem Epilamierungsmittel Antispread E2/200 FE 60 der Firma Dr. Tillwich. Die vorherig mit Ethanol gereinigte Kapillare wird für 10 s in das Epilamierungsmittel getaucht und nach dem Entfernen aus der Flüssigkeit schnellstmöglich mit einer Einmalspritze dreimal hintereinander ausgeblasen und letzte Reste am Kapillarende durch einmaliges Aufsetzen auf ein Reinraumbuch entfernt. Es bildet sich eine 0,01  $\mu\text{m}$  dicke Epilamierungsschicht aus (vgl. [230]). Der Einsatz des Epilamierungsmittels, je nach Testflüssigkeit, ist in der Tabelle 64 dokumentiert. Weitere Informationen zu dem eingesetzten Epilamierungsmittel sind im Anhang E hinterlegt.

Vor der eigentlichen Messung werden mindestens zwei Tropfen der zu untersuchenden Testflüssigkeit mit dem Tropfenvolumen  $V_{Tmax}$  erzeugt, auf einer Objektträgeroberfläche (Marienfeld) abgelegt und der verbleibende Resttropfen an der Kapillare 2 – 3x abgenommen, so dass eine möglichst geringe Flüssigkeitsmenge am Ausgang der Kapillare verbleibt. Das Ende der Kapillare sollte, insbesondere für die Oberflächenspannungsmessung von Wasser (Aqua Dest.), mit maximalem Tropfenvolumen von 31  $\mu\text{l}$ , nur zu ca. 1/3 des Kapillaraußendurchmessers in das *Live-Window* (1100 x 734 px) der OCA 20 Software hineinragen. Ragt die Kapillare zu tief in das Bild hinein, kann der Tropfen, auch bei minimaler Zoom-Einstellung, nicht mehr vollständig im *Live-Window* abgebildet werden. Die hochauflösende Kamera müsste dann um 90° gedreht werden.

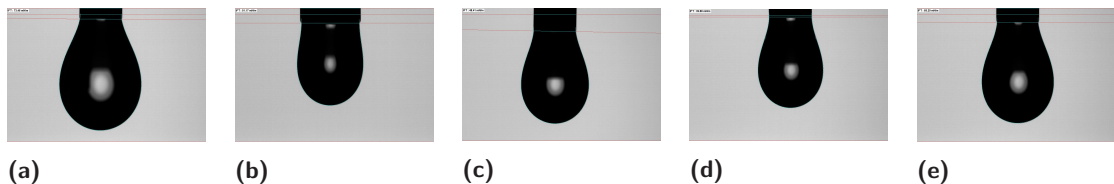
Vor dem Start der finalen Dosierung wird die Bildschirmaufnahme (Vollbild der OCA 20 Softwareoberfläche) in der *Debut Software* gestartet, um im Nachgang das dosierte Volumen und den Zeitpunkt des Dosierendes bestimmen zu können. Des Weiteren sollte vor dem Start der Dosierung die optische Triggerlinie (3) auf Höhe des Resttropfens positioniert werden, damit das Video (*Framerate*: 10 fps) simultan zum Dosiervorgang startet (s. Abb. in Tab. 11). Nach der folgenden Erzeugung des maximalen Tropfens wird dieser für mindestens 10 s an der Kapillaröffnung hängen gelassen, um eine möglich auftretende Längung des Tropfens zu evaluieren. Anschließend wird das Video und die Bildschirmaufnahme gestoppt und abgespeichert. Die Messungen werden unter weitestgehendem Ausschluss von Luftströmung, Vibrationen und Licht durchgeführt. Es werden jeweils 3 Messungen pro Testflüssigkeit durchgeführt. Die entsprechenden Bildnachweise sind im Anhang D dokumentiert.

### Auswertung der Pendant-Drop-Messungen

Für die Auswertung der *Pendant-Drop*-Messungen wird zunächst die gespeicherte Bildschirmaufnahme (*Debut Professional*) geöffnet und anhand des dort sichtbaren Tropfendosierfensters der Zeitpunkt (*Frames*) des Dosierendes mit einer Abweichung von maximal 5 *Frames* bestimmt. In Tabelle 65 sind die entsprechenden Zeitpunkte für die untersuchten Testflüssigkeiten dokumentiert. Mithilfe dieses dokumentierten Zeitpunktes kann nun in der OCA 20-Videoaufnahme zu dem Zeitpunkt des Dosierendes navigiert werden. Zur korrekten Abnahme der Oberflächenspannung sollte nach Angaben des Benutzerhandbuchs von Dataphysics die Nadelendlinie (1) knapp unterhalb der Kapillaröffnung und die Grenzlinie (2) unterhalb des hängenden Tropfens positioniert werden (s. Abb. in Tab. 11). Die Oberflächenspannung wird mittels Young-Laplace-Konturbestimmung (hoher Tropfenformsymmetriegrad) zum Zeitpunkt des Dosierendes (SFT  $t_0$ ) und 10 s nach Dosierende (SFT  $t_{100}$ ) bestimmt (vgl. [231, S. 97]; [232, S. 309]).

### Ergebnisse der Pendant-Drop-Messungen

Alle, für die späteren Benetzungsprüfungen (stat./dyn.), einzusetzenden Testflüssigkeiten, außer Benzylalkohol, lagen im vorgegebenen Grenzwertbereich  $\pm 2 \%$  nach DIN EN ISO 19403-3 ([229]) (s. Tab. 11). Exemplarische Bildnachweise der *Pendant-Drop*-Messungen zum Zeitpunkt  $t_{100}$  sind in Abbildung 24 (a) – (e) dargestellt.



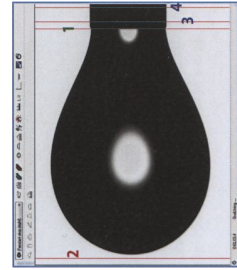
**Abb. 24:** Mittels *Pendant-Drop*-Methode ermittelte Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten (a) Aqua Dest., (b) Diiodmethan, (c) Ethylenglykol, (d) Benzylalkohol und (e) Glycerol.

Trotz der Verwendung von Benzylalkohol-Neuware liegt die arithmetisch gemittelte Oberflächenspannung mit 0,2 mN/m leicht über dem oberen Grenzwert (s. Tab. 11). Die Betrachtung des Formfaktors  $B$  bzw. der *Bondnumber* ( $B_0$ ), zur Beschreibung der Tropfen-

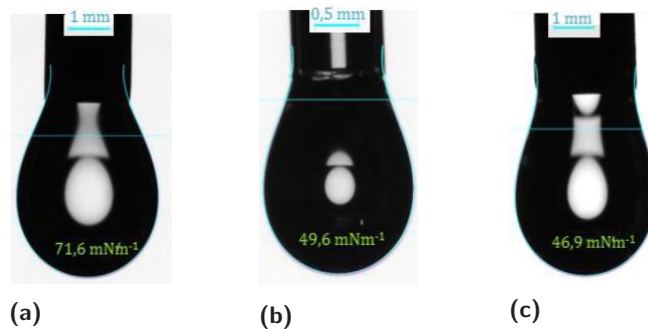
kontur, zeigt einen Wert von 0,38. Nach DIN EN ISO 19403-3 ([229]) sollte der Formfaktor B idealerweise einen Wert von  $0,60 \pm 0,06$  aufweisen. Zum Vergleich – in den wissenschaftlichen Untersuchungen von Schulz ([233, S. 55]) wird dieser Formfaktor erreicht.

**Tab. 11:** Oberflächenspannungswerte nach DIN EN ISO 19403-2:2020 ([234, S. 7]) und Dataphysics\*. In der 3. Spalte sind die evaluierten arithmetisch gemittelten Oberflächenspannungswerte der einzusetzenden Testflüssigkeiten (3 *Pendant-Drop*-Messungen/Testflüssigkeit) angegeben. Die Messungen wurden bei  $21,8 - 22,5\text{ °C}$  und r. F.  $34,2 - 51,1\%$  durchgeführt. Die Abbildung zeigt die Positionierung der Kalibrierungs-, Nadelend- und Grenzlinie (Handbuch Dataphysics).

Testflüssigkeit	SFT Norm [mN/m] $\pm 2\%$	SFT IST $t_{100}$ [mN/m]	Formfaktor B -
Aqua Dest.	$72,8 \pm 1,46$	73,47	0,36
Diiodmethan	$50,8 \pm 1,02$	51,18	0,50
Ethylenglykol	$47,7 \pm 0,95$	48,40	0,40
Benzylalkohol	$38,9 \pm 0,78$	39,88	0,38
Glycerol	$64,0 \pm 1,28^*$	65,21	0,41



Anhand der Bildnachweise (s. Abb. 25(a) – (c)) ist zu erkennen, dass dort teilweise mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser gearbeitet worden ist (z. B. bei Diiodmethan). In den anderen Messungen wurde ein sehr ähnlicher Kapillaraußendurchmesser, wie in dieser Arbeit verwendet, jedoch fallen die Tropfenvolumina kleiner aus, als in den hier vorliegenden Messungen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei diesen Messungen ein  $\varnothing_I > 1,37\text{ mm}$  verwendet worden ist, sodass der Tropfen, durch die geringere zur Verfügung stehende Haftfläche, eher zur Ablösung neigte. Auch die sehr deutlichen Reflexionen am Hals der Tropfen deuten darauf hin, dass sich der Tropfen eventuell zum Zeitpunkt der Aufnahme nicht im Kräftegleichgewicht befand.



**Abb. 25:** *Pendant-Drop*-Messungen der Testflüssigkeiten (a) Aqua Dest., (b) Diiodmethan und (c) Ethylenglykol nach Schulz ([233, S. 55]).

Trotz des Nicht-Erreichens des Formfaktors B werden die hier durchgeführten Messungen als korrekt eingestuft und es wird von einer Abweichung des Benzylalkohols resultierend aus dem Herstellungsprozess ausgegangen. Auf eine Neubestellung des Benzylalkohols wurde verzichtet. Auch die Verfälschung der Messergebnisse aufgrund einer Längung des dosierten Tropfens 10 s nach Dosierende wurde ausgeschlossen. Bei Benzylalkohol lag diese bei maximal  $0,02\text{ mN/m}$ . Außer den eingesetzten Testflüssigkeiten wurden auch n-Dodecan, DMSO, Formamid, n-Hexadecan und 1-Bromnaphtalin untersucht und die evaluierten Daten, inklusive der Bildnachweise, im Anhang D hinterlegt.

### 3.2. Sessile-Drop-Methode

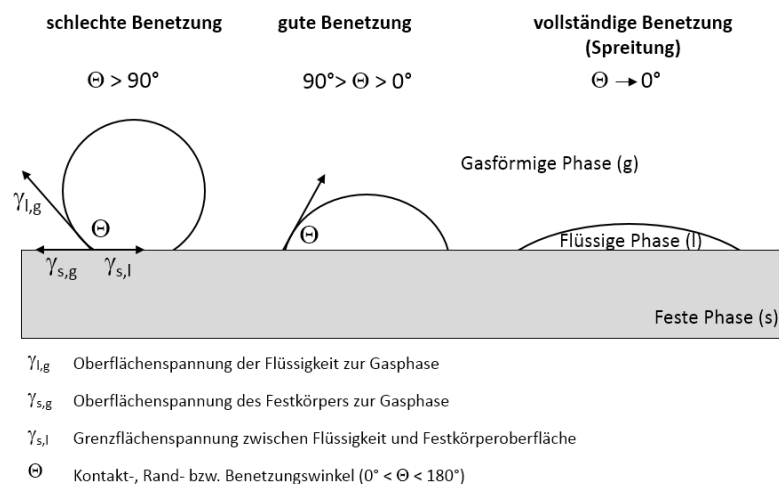
Zur Ermittlung der Benetzbarkeit gereinigter und funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) wird die *Sessile-Drop*-Methode (Methode des liegenden Tropfens) und ebenso auf Adhäsionsfolienoberflächen (s. Kap. 3.2.3) angewendet. Insbesondere die sich bildenden spezifischen Wasserkontaktwinkel besitzen eine hohe Sensitivität zu an der Oberfläche verbliebenen organischen Substanzen nach der Reinigung. Deshalb wird die *Sessile-Drop*-Methode vorwiegend zur Bestimmung der Reinheit einer Oberfläche eingesetzt (vgl. [131, S. 42]; [106, S. 397]; [137, S. 121]).

#### Messprinzip

Unter Einsatz verschiedener Testflüssigkeiten wird ein Tropfen definierten Volumens vorsichtig über eine senkrecht positionierte Kapillare auf die zu untersuchende Oberfläche appliziert und über die Young'sche Gleichung der entsprechende Kontaktwinkel  $\theta$  gemessen.

$$\lambda_{s,g} = \lambda_{s,l} + \lambda_{l,g} * \cos\theta \quad (9)$$

In der Abbildung 26 sind die drei allgemein bekannten Benetzungsphänomene mit ihren charakteristischen Kontaktwinkelbereichen dargestellt. Aus dieser ist die Abhängigkeit des Kontaktwinkels  $\theta$  von der Oberflächenenergie des Festkörpers ( $\lambda_{s,g}$  bzw.  $\sigma_{s,g}$ ), der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ( $\lambda_{l,g}$  bzw.  $\sigma_{l,g}$ ) und der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit ( $\lambda_{s,l}$  bzw.  $\sigma_{s,l}$ ) zu erkennen. Wichtige Faktoren zur Reproduzierbarkeit von statischen Kontaktwinkelmessungen sind, z. B. die definierte Vorbehandlung/Reinigung, die Rauigkeit und die Reinheit der Substratoberfläche, sowie, wie in der vorliegenden Arbeit benötigt, die reproduzierbare Herstellung funktionalisierter Oberflächen, um spezifische Benetzungseigenschaften zu charakterisieren (vgl. [235, S. 35]).



**Abb. 26:** Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit nach Müller ([29, S. 23]).

### Durchführung der statischen Kontaktwinkelmessung

Zur Durchführung statischer Kontaktwinkelmessungen (*engl.: static contact angle (SCA)*) werden Einweg-Dosiernadeln mit Luer-Lock Gewinde und Edelstahl-Kapillare der Firma Vieweg mit einem  $\varnothing_A$  von 0,91 mm, einem  $\varnothing_I$  von 0,58 mm, einer Kapillarlänge von 1,5" (38 mm) und Einwegspritzen-Inkjet F der Firma Braun ( $V_{Spritze}$ : 1 ml) zur Tropfenerzeugung eingesetzt.

Die Messungen werden nach den Empfehlungen der DIN EN ISO 19403-2:2020 ([234]) durchgeführt. Die zu applizierenden Tropfen, definierten Tropfenvolumens ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l), werden mittels der Dosiereinheit des Kontaktwinkelmessgerätes OCA 50 mit einer Dosierate von 0,1  $\mu$ l/s erzeugt und nach Dosierende vorsichtig mit dem Probenstisch mit darauf positioniertem Substrat von der Kapillaröffnung abgeholt. Die optische Triggerlinie sollte knapp unterhalb des vollständig dosierten Tropfens positioniert werden. So startet bei der Tropfenabholung automatisch die Videofunktion und spart Speicherplatz.

Durch den Kontakt des Tropfens mit der Substratoberfläche zeigt dieser sein zeitabhängiges Benetzungsverhalten. Präferiert wird die Kontaktwinkelabnahme, wenn sich der Tropfen im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts befindet. Weit verbreitet ist die Abnahme des Kontaktwinkels  $\theta$  nach 5 – 10 s Liegezeit auf dem Substrat (s. [77, S. 5]). Bei stark spreitenden (Wasser auf hydrophiler Oberfläche) und/oder sehr langsam spreitenden viskosen Testflüssigkeiten, wie z. B. Glycerol, dauert die Erreichung des Gleichgewichts länger als, z. B. bei der Testflüssigkeit Diiodmethan. Aufgrund dessen wurde der Kontaktwinkel  $\theta$  in sämtlich durchgeführten Untersuchungen einheitlich nach 10 s Liegezeit des Tropfens auf dem Substrat bzw. an *Frame 224* nach der Tropfenapplikation abgenommen. Der gesamte Tropfenapplikationsprozess (Voreinstellung: 18 s) wird mittels Videoaufnahme unter 0,7-fachem Kamerazoom und einer *Framerate* von 22,39 fps aufgenommen. Der eingestellte 0,7-fache Kamerazoom ermöglicht die vollständige Abbildung eines maximal spreitenden Wassertropfens auf hydrophilem Floatglas im *Live-Window* (730 x 1100 px) und bildet die begrenzende Größe für alle Benetzungsprüfungen. In den Untersuchungen werden folgende Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Benetzbarkeit von Oberflächen eingesetzt:

**Tab. 12:** Eingesetzte Testflüssigkeiten für statische Kontaktwinkelmessungen.

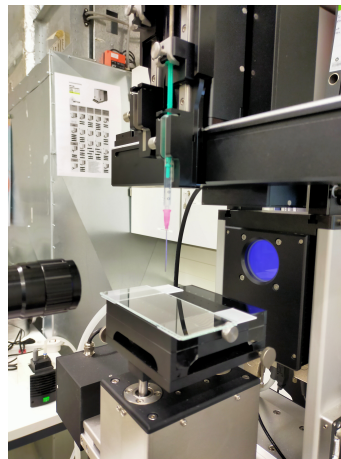
Testflüssigkeit	CAS. Nr.	Lieferant	Reinheit
Aqua Dest.	7732-18-5	Wittig Umweltchemie	
Diiodmethan	75-11-6	Alfa Aesar	99 %, stab.
Ethylenglykol	107-21-1	Carl Roth	$\geq 99,5$ % p. a.
Benzylalkohol	100-51-6	Alfa Aesar	99 %
Glycerol	56-81-5	Alfa Aesar	99+ %

### Auswertung statischer Kontaktwinkelmessungen

Zur Auswertung der statischen Kontaktwinkelmessungen wird die zuvor gespeicherte Videoaufnahme geöffnet und zur Kalibrierung der absoluten Bildgröße der Kapillaraußendurchmesser (0,91 mm) als Referenz verwendet. Die Auswertung des Videos wird gestartet, wenn der Tropfen vollständig und konturscharf auf dem Substrat liegt (ca. 3 *Frames* nach der Tropfenapplikation). Alle Silan/Disilazan-funktionalisierten Oberflächen und auch die gemessenen Kontaktwinkel auf den Adhäsionsfolienoberflächen werden mittels *Ellipse-Fitting*-Methode (EF) ausgewertet. Nach 10 s Liegezeit (*Frame* 224) wird der mittlere Kontaktwinkel, kurz CAM (*engl.: contact angle (Mean)*), abgenommen. In der Regel werden 20 Tropfen pro Glasseite gemessen, evaluiert und in entsprechenden Excel-Dateien abgelegt. Die Auswertung der CAM erfolgt halbautomatisch über eine Software, die im Rahmen einer studentischen Hilfskrafttätigkeit entwickelt wurde.

Für die alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen wird die *Circle-Fitting*-Methode (CF) angewendet und nach 1,6 s Liegezeit (*Frame* 35) der CAM abgenommen. Die gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS), sowie die funktionalisierten Varianten werden mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol vermessen.

Der Vergleich der ermittelten Kontaktwinkeldaten ermöglicht es eine Aussage über die Reinheit, die Homogenität/Heterogenität und der Hydrophobie der Oberflächen zu erhalten. Weiterhin können mit der statischen Kontaktwinkelmessung Benetzungsunterschiede von durchgeführten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) und deren Parametervariationen sichtbar gemacht werden.



**Abb. 27:** Aufbau zur Messung statischer Kontaktwinkel an gereinigten bzw. funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) am Kontaktwinkelmessgerät OCA 50 von Dataphysics.

### Statistische Auswertung

Die CAMs untersuchter Substratoberflächen werden in Boxplots inklusive Ausreißern und Medianwert, dargestellt (s. Anhang O). Zur statistischen Auswertung der Kontaktwinkeldatensätze werden die Ausreißer aus den Datensätzen entfernt. Durch vorkommende Ausreißer reduziert sich teilweise die Anzahl der Messdaten in den Kontaktwinkeldatensätzen. Da die Anzahl der Ausreißer pro untersuchtem Kontaktwinkeldatensatz abweicht,



wird zur statistischen Auswertung die Anzahl der Messdaten aus dem zu vergleichenden Kontaktwinkeldatensatz entfernt, sodass wieder eine gleiche Messdatenanzahl vorliegt. Die einzeln zu untersuchenden Kontaktwinkeldatensätze werden zunächst mittels des Shapiro-Wilk Tests auf Normalverteilung untersucht. Sind normalverteilte Messdaten gegeben, werden die Datensätze auf Signifikanz mittels *Paired-Sample* t-Test auf p-Level  $p \leq 0,05$  (\*);  $p \leq 0,01$  (\*\*);  $p \leq 0,001$  (\*\*\*) untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird mittels des *Paired-Sample* t-Tests der Benetzungsunterschied von Feuer- zu Zinnseite, die Wiederholbarkeit der Funktionalisierungsmethoden (Vergleich von z. B. Feuerseite Testreihe 1 (TR1) und Feuerseite Testreihe 2 (TR2)), und die Benetzungsergebnisse angewandeter Funktionalisierungsmethoden untersucht (z. B. Feuerseite von Methodik 1 mit Feuerseite von Methodik 2). Die Ermittlung der Oberflächenenergie und der Standardabweichungen werden ebenfalls ohne Ausreißer durchgeführt.

### 3.2.1. Bestimmung der Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Adhäsionsfolienoberflächen, sowie gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) werden die evaluierten Kontaktwinkeldatensätze aus Kapitel 3.2 in der OCA 20 Software des Kontaktwinkelmessgerätes im *SE-Calculation*-Fenster weiterverarbeitet.

Für jede eingesetzte Testflüssigkeit wird eine entsprechende *SFE*-Referenz, ausgewählt. Die Wahl der *SFE*-Referenz orientiert sich an den angegebenen Oberflächenspannungen der DIN EN ISO 19403-2:2020 und den zugehörigen dispersen und polaren Anteilen ([234]). Die Daten wurden mittels Owens, Wendt, Rabel und Kaelble Kalkulationsmethode (OWRK) ausgewertet. Im Anhang C befindet sich eine Übersicht von *SFE*-Referenzen zugeordnet zu den eingesetzten Testflüssigkeiten. Die eingesetzten *SFE*-Referenzen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Generell gilt bei der Ermittlung der Oberflächenenergie: Je mehr Testflüssigkeiten verwendet werden, desto exakter wird die Bestimmung der Oberflächenenergie. Um dieser Aussage eine Wert-Vorstellung zu geben, werden im folgenden Kapitel 3.2.2 an Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen der Firma Marienfeld statische Kontaktwinkelmessungen mit den fünf Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Ethylenglykol, Benzylalkohol und Glycerol durchgeführt und die entsprechende Oberflächenenergie der Feuer- und Zinnseite ermittelt.

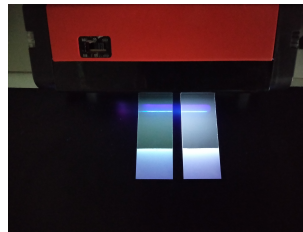
**Tab. 13:** Eingesetzte *SFE*-Referenzen von Testflüssigkeiten zur Evaluierung der Oberflächenenergie von Adhäsionsfolienoberflächen und gereinigter, sowie funktionalisierter Floatglasoberflächen.

Testflüssigkeit	SFE-Norm $\pm 2 \%$ [mN/m]	SFE-Referenz
Aqua Dest.	$72,8 \pm 1,46$	[Stroem et al.]
Diiodmethan	$50,8 \pm 1,02$	[Stroem et al.]
Ethylenglykol	$47,7 \pm 0,95$	[Stroem et al.]
Benzylalkohol	$38,9 \pm 0,78$	[Rabel]
Glycerol	$64,0 \pm 1,28$	[Stroem et al.]

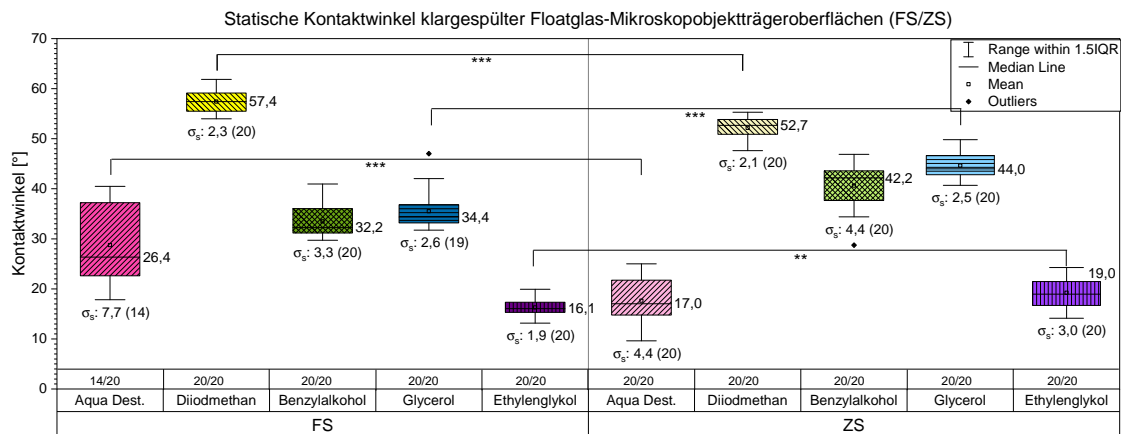


### 3.2.2. Benetzungsprüfung an Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen

Zur Ergänzung des Kapitels 2.3.3 werden exemplarisch Benetzungsprüfungen an im Floatglasverfahren hergestellten Mikroskopobjektträgeroberflächen (26 x 76 x 1 mm) der Firma Marienfeld durchgeführt. Der Bildnachweis zur Feuer- und Zinnseite der untersuchten Proben ist in Abbildung 28 mittels Zinndetektor dargestellt. Da die Floatglas-Mikroskopobjektträger nach der Herstellung bereits einen internen Reinigungszyklus durchlaufen, werden die untersuchten Oberflächen nur mit dest. Wasser (Aqua Dest.) in der Spülmaschine Medion MD37004 mit dem Programm P2 klargespült. Im Zeitraum von 7 – 9 Tagen nach Konditionierung bei Raumtemperatur wurden je 20 Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol, Glycerol und Ethylenglykol gemessen und evaluiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 29, inklusive aussagekräftiger Signifikanzen, dargestellt.



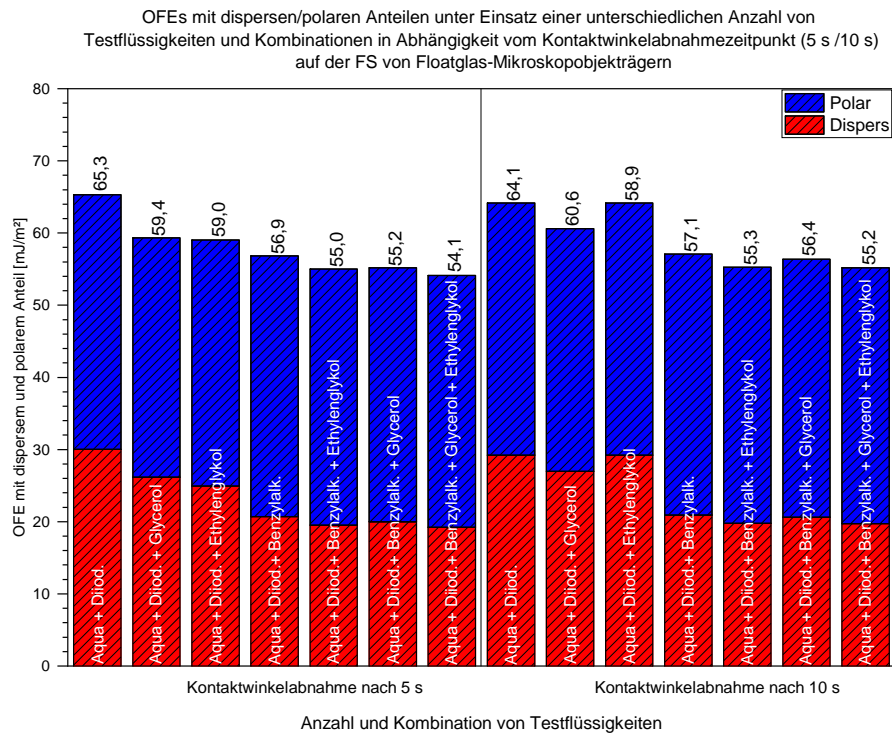
**Abb. 28:** Floatglas-Mikroskopobjektträger unter der Zinndetektorlampe: Feuerseite (l) und Zinnseite (r).



**Abb. 29:** Exemplarisch durchgeführte statische Kontaktwinkelmessung an klargespülten Floatglas-Mikroskopobjektträgern von Marienfeld. Mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol, Glycerol und Ethylenglykol wurden jeweils 20 Kontaktwinkel (CAM) auf beiden Glasoberflächen (FS/ZS) zum Zeitpunkt  $t_{10}$  nach Applikation evaluiert. Aufgrund des starken Spreitungsverhalten konnten auf der Feuerseite (Aqua Dest.) nur 14/20 Kontaktwinkel mittels Ellipse-Fitting-Methode ausgewertet werden. Die Kontaktwinkeldatensätze Aqua Dest. ( $n = 14$ ), Diiodmethan ( $n = 20$ ), Glycerol ( $n = 19$ ) und Ethylenglykol ( $n = 20$ ) zeigen normalverteilte Daten ( $p > 0,05$ ) und wurden weiterführend mittels Paired-Sample t-Test auf Signifikanz getestet. Die Signifikanzergebnisse (Aqua Dest. \*\*\*, Diiodmethan \*\*\*, Glycerol \*\*\* und Ethylenglykol \*\*) bestätigen die unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Feuer- und Zinnseite. Die Standardabweichungen der Testflüssigkeit Aqua Dest. (FS/ZS) von 7,7° und 4,4° zeigen eher hohe Abweichungen, während die anderen Testflüssigkeiten Abweichungen im Bereich 2,0 – 4,4° aufweisen.

Die statistische Auswertung der Kontaktwinkeldaten wurde nach Kapitel 3.2 durchgeführt. Die Signifikanz-Testergebnisse zeigen das erwartete unterschiedliche Benetzungsverhalten der Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen (FS/ZS) auf. Die entsprechenden Testergebnisse und Datensätze der Kontaktwinkelmessungen befinden sich im Anhang B, in den Tabellen 56, 57 und 58.

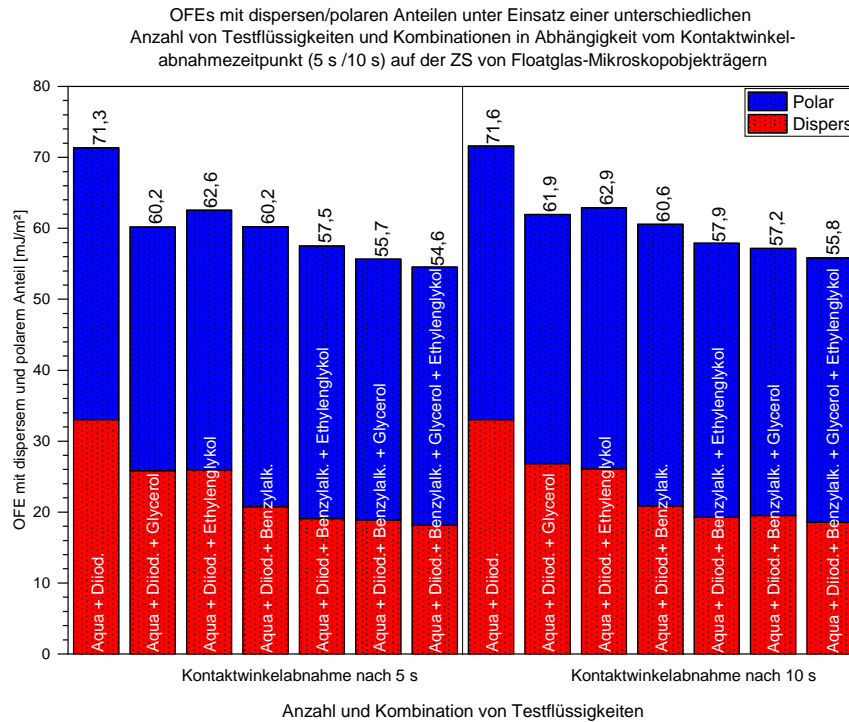
Weitergehend werden die ermittelten Kontaktwinkeldatensätze genutzt, um die Oberflächenenergie der Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen zu ermitteln. Der Vergleich der Kontaktwinkel, abgenommen nach 5 s und 10 s Liegezeit nach Tropfenapplikation, zeigt einen stabilisierenden Einfluss auf die Bestimmung der Oberflächenenergie nach 10 s Liegezeit. Die ermittelten Basisdurchmesser (s. Anhang B.1, Tab. 58) nach 5 s und nach 10 s Liegezeit zeigen, insbesondere bei Glycerol und Ethylenglykol, dass die Tropfen nach 5 s Liegezeit noch nicht ihr Dreiphasengleichgewicht ( $\theta_{eq}$ ) erreicht haben.



**Abb. 30:** Oberflächenenergien einer Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberfläche der Firma Marienfeld unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Testflüssigkeiten und Kombinationen in Abhängigkeit vom Kontaktwinkelabnahmezeitpunkt (5 s/10 s) auf der Feuerseite. Die OFEs zeigen unter Einsatz von zwei Testflüssigkeiten nach 10 s Kontaktwinkelabnahmezeit eine OFE von  $64,1 \text{ mJ/m}^2$  und bei fünf Testflüssigkeiten eine OFE von  $55,2 \text{ mJ/m}^2$  ( $\Delta$ :  $8,9 \text{ mJ/m}^2$ ). Nach 5 s Kontaktwinkelabnahmezeit erhöht sich die Differenz um  $2,3 \text{ mJ/m}^2$  auf ein  $\Delta$  von  $11,2 \text{ mJ/m}^2$ .

Ein bedeutender Einfluss auf die Bestimmung der Oberflächenenergie wird jedoch durch die Anzahl und die Kombination der eingesetzten Testflüssigkeiten festgestellt. Die sichtbare systematische Abweichung der Oberflächenenergien und deren disperse und polare Anteile werden aus den Abbildungen 30 und 31 deutlich. Der Oberflächenenergievergleich von zwei Testflüssigkeiten (Aqua Dest. + Diiodmethan) zu dem Einsatz von fünf Testflüssigkeiten (Aqua Dest. + Diiodmethan + Benzylalkohol + Glycerol + Ethylenglykol) zeigt eine systematische Abweichung der Oberflächenenergie von  $11,2 \text{ mJ/m}^2$  bei 5 s Lie-

gezeit und  $8,9 \text{ mJ/m}^2$  bei 10 s Liegezeit auf der Feuerseite und auf der Zinnseite eine noch größere Abweichung von  $16,7 \text{ mJ/m}^2$  bei 5 s Liegezeit und  $15,8 \text{ mJ/m}^2$  bei 10 s Liegezeit.



**Abb. 31:** Oberflächenenergien einer Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberfläche der Firma Marienfeld unter Einsatz einer unterschiedlichen Anzahl von Testflüssigkeiten und Kombinationen in Abhängigkeit vom Kontaktwinkelabnahmezeitpunkt (5 s/10 s) auf der Zinnseite. Die OFEs zeigen unter Einsatz von zwei Testflüssigkeiten nach 10 s Kontaktwinkelabnahmezeit eine OFE von  $71,6 \text{ mJ/m}^2$  und bei fünf Testflüssigkeiten eine OFE von  $55,8 \text{ mJ/m}^2$  ( $\Delta: 15,8 \text{ mJ/m}^2$ ). Nach 5 s Kontaktwinkelabnahmezeit erhöht sich die Differenz um  $0,9 \text{ mJ/m}^2$  auf ein  $\Delta$  von  $16,7 \text{ mJ/m}^2$ .

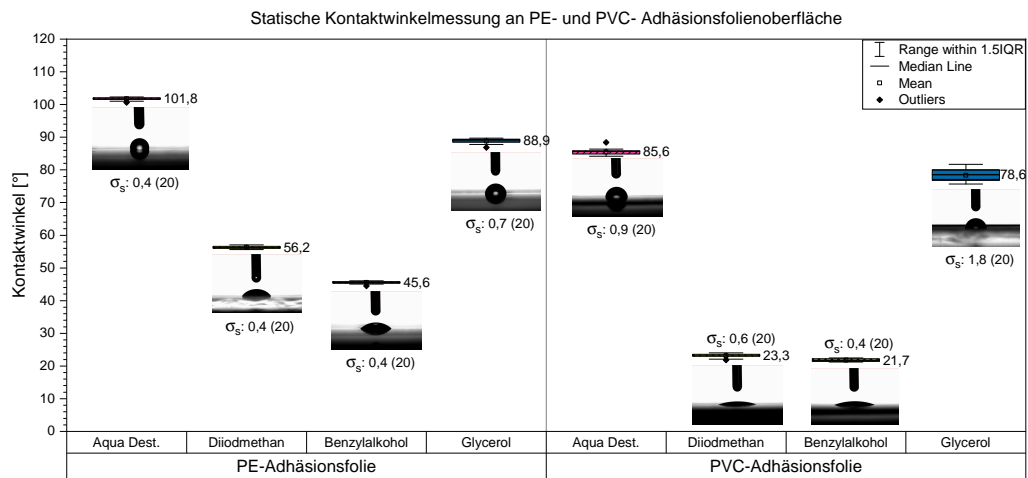
Aufgrund der festgestellten Abweichungen in der Liegezeit, der Anzahl der Testflüssigkeiten und der Abschätzung des benötigten Zeitaufwands werden die im späteren Verlauf des wissenschaftlichen Beitrags funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) wie folgt bewertet:

Die statischen Kontaktwinkel werden nach 10 s Liegezeit abgenommen (angenommener  $\theta_{eq}$ ) und es werden vier Testflüssigkeiten (Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol) für die Untersuchungen eingesetzt (s. Kap. 3.2).

Die Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen (FS/ZS) weisen, trotz einer Abweichung in den Aqua Dest.-Kontaktwinkeln von  $10,3^\circ$ , sehr ähnliche Oberflächenenergien auf. Auf der Feuerseite eine Oberflächenenergie von  $56,4 \text{ mJ/m}^2$  und auf der Zinnseite eine Oberflächenenergie von  $57,2 \text{ mJ/m}^2$ .

### 3.2.3. Homogenität von Oberflächen

Die Messung und Evaluierung von Kontaktwinkeln dient nicht nur zur Bestimmung der Benetzbarkeit einer Oberfläche und als Grundlage zur Berechnung der Oberflächenenergie, sondern ermöglicht auch indirekt eine Einschätzung der chemischen Homogenität bzw. Heterogenität der untersuchten Oberfläche. Exemplarisch werden folgend Kontaktwinkel-messdaten einer Polyethylen (PE)- und Polyvinylchlorid (PVC)-Adhäsionsfolienoberfläche aufgezeigt (s. Abb. 32). Untersucht wurde die transparente PE-Adhäsionsfolie ohne Cadmium (d: 60  $\mu\text{m}$ ) von IFOHA GmbH & Co. KG und die kalandrierte, flexible PVC-Adhäsionsfolie „Saramé“ (d: 250 – 300  $\mu\text{m}$ ). In der Abbildung 33 sind die untersuchten Adhäsionsfolien, appliziert auf einem Bilderrahmenglas, dargestellt.

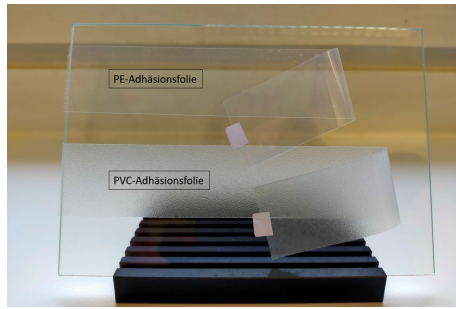


**Abb. 32:** Exemplarische durchgeführte statische Kontaktwinkelmessung an PE- und PVC-Adhäsionsfolienoberfläche. Mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol wurden jeweils 20 Kontaktwinkel (CAM) auf beiden Adhäsionsfolienoberflächen (FS/ZS) zum Zeitpunkt  $t_{10}$  s evaluiert. Die Kontaktwinkelmessdaten von Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol zeigen Standardabweichungen der PE-Stichprobe von 0,4°, 0,4°, 0,4° und 0,7° und für die PVC-Stichprobe 0,9°, 0,6°, 0,4° und 1,8°.

Streifen der Folien (25 x 100 mm) wurden mittels Vakuumschiff des Kontaktwinkelmessgerätes fixiert (PVC-Folie) bzw. auf einen Objektträger mittels Tesafilm aufgespannt und vermessen (PE-Folie). Die Kontaktwinkelmessdaten der Adhäsionsfolienoberflächen zeigen geringe Standardabweichungen der Stichprobe  $s_x: \leq 1,8^\circ$  auf, die eine sehr homogene Oberfläche suggerieren, während die Standardabweichungen der Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen zwischen 1,9° und 7,7° (Glycerol/Aqua Dest. (FS)) liegen und auf eine eher heterogene Oberflächen hindeuten.

Auch werden die unpolaren Eigenschaften der Adhäsionsfolien mit einer Oberflächenenergie von 30,9  $\text{mJ}/\text{m}^2$  ( $\gamma_s^d: 30,8 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ;  $\gamma_s^p: 0,12 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) bei der PE-Folie und 45,3  $\text{mJ}/\text{m}^2$  ( $\gamma_s^d: 44,2 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ;  $\gamma_s^p: 1,2 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) bei der PVC-Folie im Vergleich zu den eher polaren Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen (FS/ZS) 56,4  $\text{mJ}/\text{m}^2$  ( $\gamma_s^d: 20,6 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ;  $\gamma_s^p: 35,8 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) und 57,2  $\text{mJ}/\text{m}^2$  ( $\gamma_s^d: 19,5 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ;  $\gamma_s^p: 37,6 \text{ mJ}/\text{m}^2$ ) deutlich.

Besonders die Aqua Dest.-Kontaktwinkel zeigen die hydrophoben Benetzungseigenschaften der PE- und PVC-Adhäsionsfolienoberfläche (101,8°/85,6°) im Vergleich zu den hydrophil einzuordnenden Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen FS/ZS (26,4°/16,1°) auf.



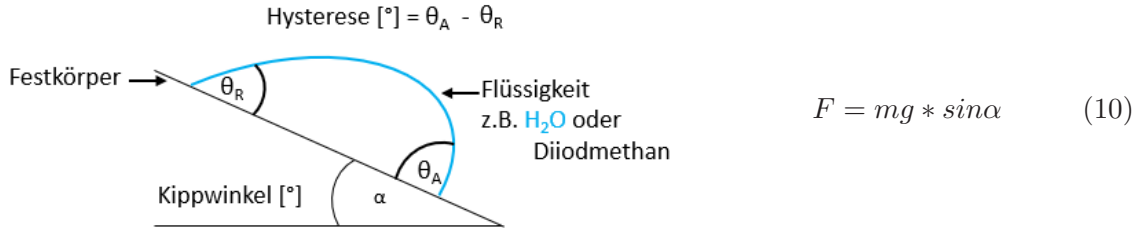
**Abb. 33:** PE- und PVC-Adhäsionsfolie aufgebracht auf Bilderrahmenglas.

### 3.3. Dynamische Kontaktwinkelmessung

Über die beschriebene *Sessile-Drop*-Methode in Kapitel 3.2 alleine kann die Benetzung eines Substrates durch eine Flüssigkeit nicht ausreichend beschrieben werden (vgl. [236, S. 21]). Aufgrund dessen werden die durchgeführten statischen Kontaktwinkelmessungen an Adhäsionsfolien (PE/PVC), gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen durch dynamische Kontaktwinkelmessungen (*engl.: dynamic contact angle (DCA)*), mittels Kippmethode (*engl.: tilting plate method*), ergänzt.

#### Messprinzip

Ein Testflüssigkeitstropfen definierten Volumens wird mit einem Vakuum-Probentisch, mit darauf liegendem zu untersuchendem Substrat, vorsichtig von der Kapillaröffnung abgeholt. Die definierte langsame Verkipfung bewirkt die asymmetrische Verformung der sphärischen Tropfenform durch die Schwerkraft, sodass der Winkel in Kipprichtung zunimmt und den sogenannten Fortschrittswinkel bzw. *advancing angle (Adv.)* bildet und der Rückzugswinkel bzw. *receding angle (Rec.)* abnimmt, bis der Tropfen anfängt auf der Oberfläche zu gleiten. Aus der Differenz der beiden Winkel, kurz vor dem Beginn des Gleitens, wird die Hysterese (*engl.: contact angle hysteresis (CAH)*) ermittelt, die den Tropfen, während des Kippvorgangs, an seinem Ort festhält bzw. die Veränderung der Flüssigkeit-Festkörper-Grenzfläche beim Fortschritt- und beim Rückzugswinkel beschreibt (vgl. [225, S. 116], s. Abb. 34). Auf einer „idealen“ starren und glatten Oberfläche beträgt die Hysterese =  $0^\circ$  (vgl. [225, S. 100]). Auch wurde gezeigt, dass mit Erhöhung der Oberflächenrauigkeit sowohl der statische Kontaktwinkel, als auch die Hysterese zunimmt (vgl. [237, S. 86]). Als Haupteinflussfaktoren für die Entstehung der Hysterese gelten die Oberflächenrauigkeit, sowie die mechanische und chemische Heterogenität der Oberfläche, als auch die Reinheit der Oberfläche (vgl. [238]). Chibowski beschreibt außerdem, dass ein statischer Fortschrittswinkel nicht von der Oberflächenrauigkeit beeinflusst wird, wenn diese nicht höher als 10 – 30 nm ist. Dataphysics ([239]) postuliert die Kontaktwinkelhysterese als Indikator für die Adhäsionskraft.



**Abb. 34:** Schematische Darstellung der dynamischen Kontaktwinkelmessung mit gekennzeichnetem Fortschritt- und Rückzugswinkel ( $\theta_A/\theta_R$ ) und Kippwinkel  $\alpha$  in Anlehnung an [https://www.facekyowa.co.jp/english/en\\_science/en\\_what\\_contact\\_angle.html](https://www.facekyowa.co.jp/english/en_science/en_what_contact_angle.html)

### Durchführung der dynamischen Kontaktwinkelmessung

Sowohl die beschriebenen Adhäsionsfolienoberflächen (s. Kap. 3.2.3), als auch die gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) werden mittels *Tilting plate*-Methode auf ihr dynamisches Benetzungsverhalten untersucht.

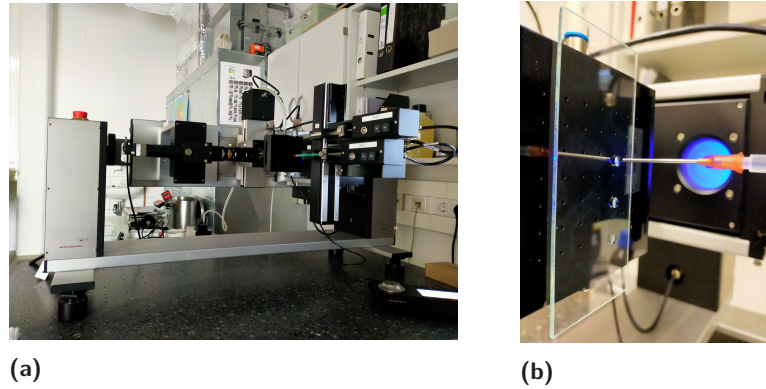
Dafür werden die Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu\text{l}$ ), Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu\text{l}$ ) und die eingesetzte UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu\text{l}$ ) über die Dosiereinheit des Kontaktwinkelmessgerät OCA 50 von Dataphysics mittels Einweg-Dosiernadel ( $\varnothing_A$ : 1,83 mm,  $\varnothing_I$ : 1,37 mm, Kapillarlänge: 1,5" (38 mm)) und mit Einwegspritzen-Inkjet F von Braun ( $V_{Spritze}$ : 1 ml) appliziert.

Das *Live-Window* wird auf eine Größe von 1600 x 730 px eingestellt, um das Gleiten des Tropfen verfolgen zu können. Der Standard-Probenstisch des Kontaktwinkelmessgerätes wird durch einen Vakuumschisch ersetzt, der die Floatglasprobe, während des Kippvorgangs, in Position hält. Die Floatglasprobe wird mittig auf dem Vakuumschisch platziert, sodass sie in Verbindung mit der Kamera eine T-förmige Anordnung bildet. Vakuumlöcher neben der Floatglasprobe werden mit dünnem Klebeband abgedeckt.

Der Tropfenapplikationsprozess und der anschließende Kippvorgang werden sowohl mit der Debut Software (Vollbild Bildschirmaufnahme der OCA 20 Softwareoberfläche), als auch mit der Videofunktion der OCA 20 Software mit einer Framerate von 10 fps aufgenommen. Die Bildschirmaufnahme wird später dazu genutzt, um das dosierte Tropfenvolumen überprüfen zu können. Zu Beginn der Messung werden beide Aufnahmen gestartet und der Tropfen mit einer Dosierate von 0,1  $\mu\text{l/s}$  erzeugt und nach Dosierende vorsichtig mit dem eingeschalteten Vakuumschisch von der Kapillaröffnung abgeholt. Nach 10 s Tropfenliegezeit wird manuell der Kippvorgang, mittels der TBU-Einheit, ausgelöst. Als maximaler Kippwinkel werden 90° in der TBU-Einheit voreingestellt. In Abbildung 35 (a) ist die TBU-Einheit auf ihre Endposition von 90° gekippt. In Abbildung 35 (b) ist der Vakuumschisch mit einer funktionalisierten Floatglasprobe und bei 90° haftenden Aqua Dest.-Tropfen dargestellt.

Die TBU-Einheit wird mit einer relativen Geschwindigkeit von 0,5°/s (0,10°/Schritt) so lange gekippt, bis der Tropfen aus dem *Live-Window* hinausgeglitten ist. Videoaufnahme und Bildschirmaufnahme werden gestoppt und gespeichert. Die Verkippung wird gestoppt und der Kipptisch zurück in die Ausgangsposition 0° gefahren. Es werden jeweils fünf dynamische Kontaktwinkelmessungen pro Glasseite durchgeführt und evaluiert.





**Abb. 35:** Die Abbildung (a) zeigt die TBU-Einheit des eingesetzten Kontaktwinkelmessgerätes OCA 50 mit angefahrener Endposition bei 90°. In Abbildung (b) ist der Vakuumtisch mit darauf liegender funktionalisierter Floatglasprobe und haftenden Aqua Dest.-Tropfen bei 90°-Kippwinkel zu sehen.

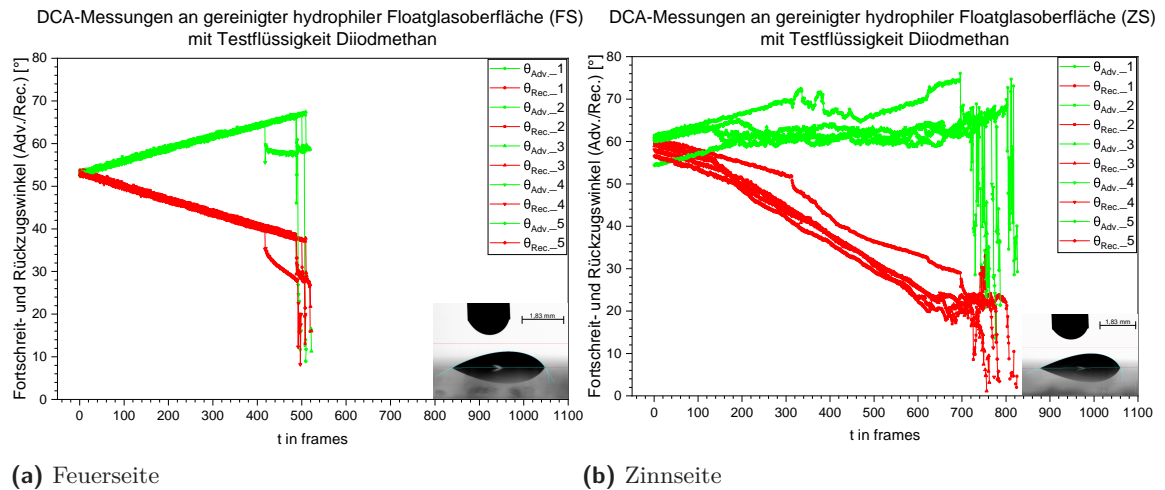
### Auswertung der dynamischen Kontaktwinkelmessung

Für die Auswertung der dynamischen Kontaktwinkel wird das jeweilige Software-interne Video (.seq) vom Dosier- und Kippvorgang des Tropfens in der OCA 20 Software geöffnet. Wie bei der Auswertung der statischen Kontaktwinkelmessung, wird das Video bis zur konturscharfen Abbildung des auf der Substratoberfläche liegenden Tropfens (*Frames*) vorgespielt, die Zeitanzeige auf 0 s gesetzt und das Video wiederum um 10 s vorgespielt. Zu diesem Zeitpunkt werden nacheinander die Basislinie automatisch positioniert, die Kontur gefittet (EF) und der CAM bestimmt, um den statischen Kontaktwinkel zu ermitteln. Im Anschluss wird das Video so weit vorgespielt, bis der Tropfen anfängt zu Gleiten. Bei den applizierten Aqua Dest.-Tropfen wird der Zeitpunkt zur Abnahme des Fortschreit- und Rückzugswinkel gewählt, an dem der Rückzugswinkel den sichtbaren „Ruck“ in Kipprichtung zeigt. Bei den applizierten Diiodmethan-Tropfen wird die Abnahme zum Zeitpunkt des Fortschreitwinkels „Rucks“ gewählt und ist eindeutig bestimmbar, während bei den Wassertropfen ein größerer subjektiver Einfluss hinsichtlich der Auswertung besteht. Ist der Zeitpunkt visuell bestimmt, wird in der OCA 20 Software die Konturfitting-Methode von *Ellipse-Fitting* auf *Polynom-Fitting* (PF) umgestellt. Zur Auswertung der Messungen werden die Parameter Fortschreit- und Rückzugswinkel (Adv./Rec.), Tropfenalter (*engl.: drop age (DA)*), Basisdurchmesser (*engl.: baseline diameter (BD)*) und Kippwinkel (*engl.: tilting base (TB)*) ausgegeben und in den entsprechenden Rohdaten-Tabellen im Anhang dokumentiert. Die Hysterese (*engl.: contact angle hysteresis (CAH)*) wird manuell ausgerechnet und vermerkt. Auch wird zur späteren Nachvollziehbarkeit der Daten der Zeitpunkt (*Frame*) und der *Error* des *Fittings* notiert. Weiterhin wird der Median von Hysterese, Tropfenalter und Kippwinkel aus den fünf evaluierten Messdaten berechnet und entsprechend in den Rohdaten-Tabellen markiert. Nachfolgend sind beispielhaft die dynamischen Kontaktwinkelmessergebnisse von alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen nach Kapitel 4.1.7 mit  $\theta_{H_2O}: \approx 1,0^\circ$  (s. Abb. 36) und hydrophober PE- und PVC-Adhäsionsfolie mit  $\theta_{H_2O}: 101,8^\circ/85,6^\circ$  aufgezeigt (s. Abb. 37). Aufgrund des stark hydrophilen Benetzungsverhalten von Aqua Dest. auf den alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen wurden die dynamischen Kontaktwinkelmessungen nur mit der unpolaren Testflüssigkeit Diiodme-



than durchgeführt. Risgaard ([155, S. 1]) untersuchte ebenfalls die Feuer- und Zinnseite von Floatglas mittels dynamischer Kontaktwinkelmessung. Die dynamischen Wasserkontaktwinkel zeigen auf der Feuerseite  $28^\circ \pm 6$  (Adv.) und  $7^\circ \pm 2$  (Rec.) und auf der Zinnseite  $24^\circ \pm 3$  (Adv.) und  $6^\circ \pm 2$  (Rec.) (Hysterese im Bereich  $18 - 21^\circ$ ). Da Risgaard dynamische Kontaktwinkelmessungen mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. durchführen konnte, vermutet die Autorin eine schlechtere Benetzbarkeit von Risgaards Floatglasoberflächen im Bereich  $\theta_{H_2O}$  von  $16 - 26^\circ$  (s. Kap. 3.2.2).

Die Zinnseite der alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (s. Abb. 36 (b)) zeigt, im Vergleich zur Feuerseite (s. Abb. 36 (a)), eine deutlich höhere Hysterese ( $41,2^\circ$  zu  $30,4^\circ$ ), ein deutlich längeres Tropfenalter ( $72,30$  s zu  $62,60$  s) und einen höheren Kippwinkel ( $33,2^\circ$  zu  $26,3^\circ$ ). Der Vergleich der Abbildungen 36 (a) und (b) zeigt weiterhin unruhigere Messkurven des Diiodmethan-Tropfens auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite. Die ermittelten höheren dynamischen Parameterwerte (CAH, DA und TB) und der unruhige Verlauf könnten auf eine erhöhte Oberflächenrauigkeit der Zinnseite hinweisen, entstanden durch den alkalischen Reinigungsprozess und/oder durch den Einfluss der Zinndotierung.



**Abb. 36:** Dynamische Kontaktwinkelmessungen (DCA) an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) unter Einsatz der Testflüssigkeit Diiodmethan. Die Zinnseite (b) zeigt eine größere Hysterese von  $41,2^\circ$  zu  $30,4^\circ$  im Vergleich zur Feuerseite (a). Auch das Tropfenalter ist auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite mit  $74,30$  s zu  $62,60$  s deutlich höher.

Im Gegensatz zu den polaren alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen die dynamischen Kontaktwinkelmessungen an überwiegend unpolarer bzw. stark unpolarer Adhäsionsfolie PVC und PE (s. Kap. 3.2.3) eine deutlich kleinere Hysterese, ein kleineres Tropfenalter und kleinere Kippwinkel. Die PVC-Adhäsionsfolie zeigt eine Hysterese von  $15,8^\circ$  und die PE-Adhäsionsfolie eine Hysterese von  $10,1^\circ$  (s. Abb. 37). In Bezug auf das Tropfenalter liegt die PVC-Adhäsionsfolie bei  $25,19$  s und die PE-Adhäsionsfolie bei  $30,90$  s. Der Kippwinkel beträgt bei der PVC-Adhäsionsfolie  $7,1^\circ$  und bei der PE-Adhäsionsfolie  $10,5^\circ$ . Die genannten Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 14 dokumentiert. Die Rohdaten der Einzelmessungen sind im Anhang in Kapitel F.1 und F.2 in den Tabellen 66 und 67 hinterlegt.

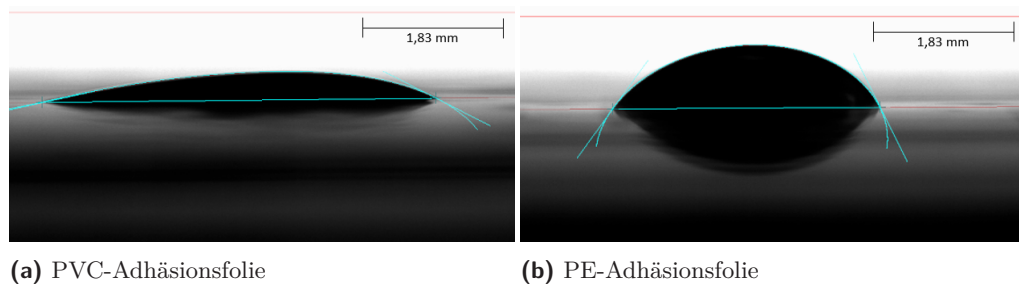
### Fazit dynamischer Kontaktwinkelmessung

Die Testflüssigkeit Diiodmethan zeigt in Abhängigkeit vom Benetzungsverhalten der untersuchten Oberflächen (alkalisch gereinigte Oberflächen und Adhäsionsfolienoberflächen) eine klar differenzierbare Hysterese. Je hydrophober die Oberfläche, desto kleiner die Hysterese. Trotz des beidseitig sehr guten Benetzungsverhalten ( $\theta_{H_2O}: \approx 1^\circ$ ) des alkalisch gereinigten Floatglases unterscheiden sich Feuer- und Zinnseite deutlich in den aufgezeigten Parametern Hysterese, Tropfenalter und Kippwinkel mit signifikant höheren Werten auf der Zinnseite. Die unpolaren Oberflächen (PVC, PE) zeigen, im Vergleich zu den polaren Floatglasoberflächen, niedrigere Parameterwerte.

Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen zeigen die Möglichkeit auf, die Adhäsion von Oberflächen unterschiedlicher Polarität zu bewerten und stützen die Aussage von Data-physics, dass die Kontaktwinkelhysterese als Indikator für die Adhäsionskraft eingesetzt werden kann.

**Tab. 14:** Zusammengefasste Ergebnisse (Median) der dynamischen Kontaktwinkelmessungen hinsichtlich der Parameter Hysterese, Tropfenalter und Kippwinkel in Bezug auf alkalisch gereinigte Floatglasoberflächen (FS/ZS) und PVC- und PE- Adhäsionsfolienoberfläche. Die Oberflächen wurden mit der Testflüssigkeit Diiodmethan vermessen. Polare Oberflächen weisen eine hohe Hysterese auf (FS:  $30,4^\circ$ ; ZS:  $41,2^\circ$ ) und eher unpolare bis stark unpolare Oberflächen eine niedrige Hysterese (PE:  $10,1^\circ$ ; PVC:  $15,8^\circ$ ). Auch das Tropfenalter und die Kippwinkel sind in Bezug auf die Polarität der Oberflächen klar differenzierbar.

Oberfläche	$\theta_{H_2O}$ (Aqua Dest.) [°]	Hysterese (CAH) (Diiod.) [°]	Tropfenalter (DA) (Diiod.) [s]	Kippwinkel (TB) (Diiod.) [°]
FS	$\approx 1,0^\circ$	30,4	62,60	26,3
ZS	$\approx 1,0^\circ$	41,2	74,30	33,2
PVC	$85,6^\circ$	15,8	25,19	7,1
PE	$101,8^\circ$	10,1	30,90	10,5



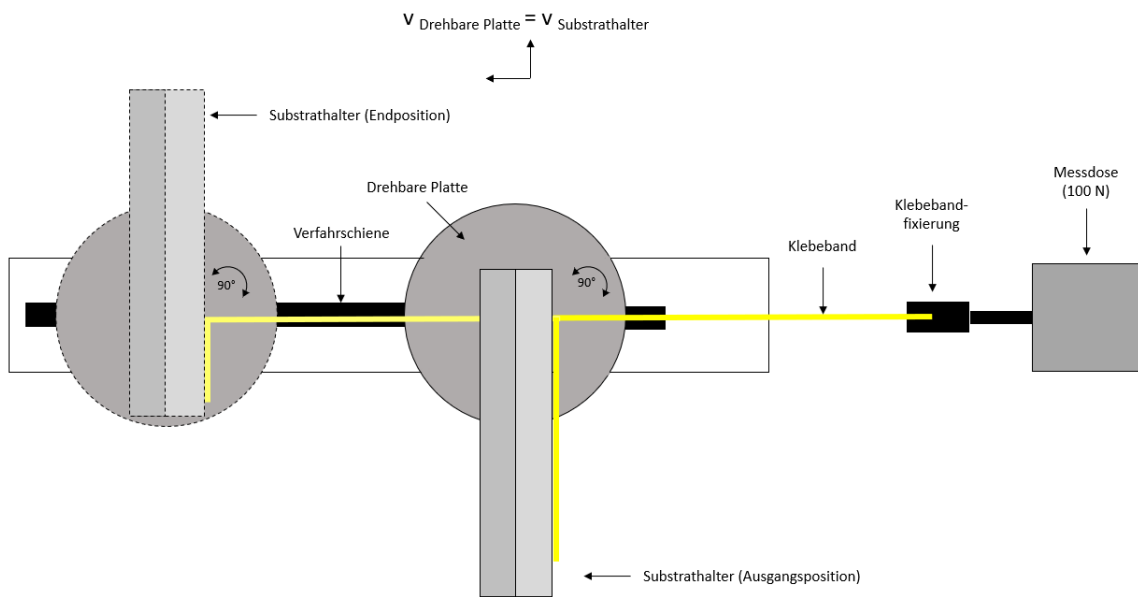
**Abb. 37:** Bildnachweis zu durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an PE- und PVC-Adhäsionsfolie mit der Testflüssigkeit Diiodmethan.

### 3.4. Haftfestigkeitsmessung

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit gereinigter und Silan-funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS) wird in der vorliegenden Arbeit der Haftfestigkeitstester *Peel Analyzer* VPA-H100 der Firma Kyowa eingesetzt. Mit dem *Peel Analyzer* können, z. B. 90° Schältests in Anlehnung an die Internationale Norm ISO 85104:1 oder nach Finat Methode 2 durchgeführt werden. Für die Haftfestigkeitsuntersuchungen wird das Klebeband Tesa® 4204 eingesetzt (s. Kap. 4.3.5). Das Substratformat des *Peel Analyzers* stellt die begrenzende Größe in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit dar. Alle durchzuführenden Prozessen werden auf dieses Format angepasst.

#### Messprinzip

Der *Peel Analyzer* arbeitet mit der patentierten *Flat Plate Cross Stage*-Methode von Kyowa. Mit dieser Methode können Haftfestigkeitstests unter variablen Abzugswinkeln (0 – 180°) mit Abzugsgeschwindigkeiten von 3 – 12000 mm/min durchgeführt und in Kraft-Weg-Diagrammen dargestellt werden. Der Aufbau und das in der vorliegenden Arbeit angewendete Messprinzip ist schematisch in Abbildung 38 dargestellt.



**Abb. 38:** Schematischer Aufbau und Messprinzip des *Peel Analyzers* VPA-H100 der Firma Kyowa in Anlehnung an Stierner ([240, S. 4]). Dargestellt wird ein 90°-Schältest.

Der Substrathalter mit Fixierungsmechanismus (Klemmung) für zu untersuchende Plattenmaterialien (50 x 130 mm, d: < 5 mm) ist auf einer elektrisch verfahrbaren und manuell drehbaren Platte befestigt. Mittels Drehung der Platte können unterschiedliche Abzugswinkel eingestellt werden, in diesem Fall 90°. Während des Abziehvorgangs fährt die auf der Verfahrsschiene montierte drehbare Platte aus ihrer Ausgangsposition, entsprechend der vorherig definierten Abziehstrecke, nach hinten. Gleichzeitig verfährt der auf der drehbaren Platte montierte Substrathalter von der Bedien- zur Antriebsseite.

### Durchführung der Haftfestigkeitstests

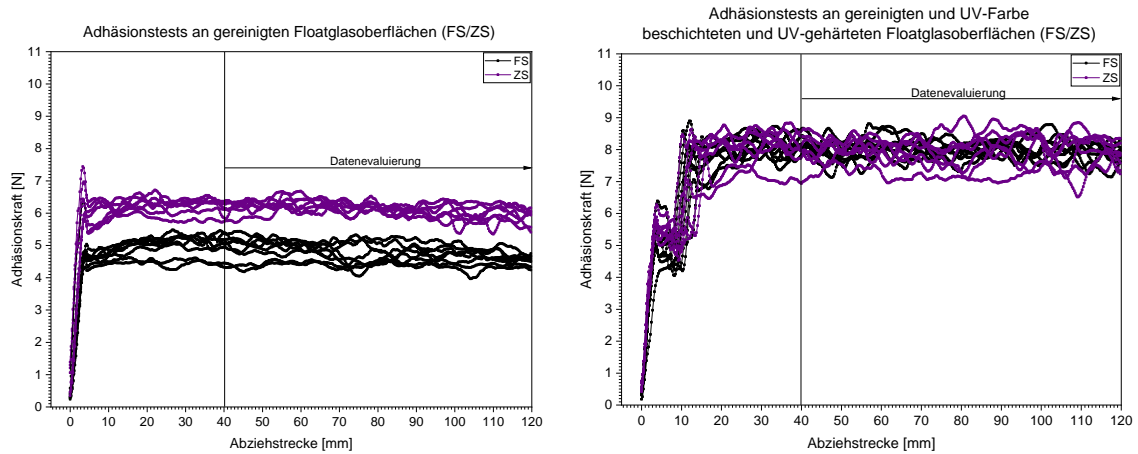
Im Kapitel 4.3.4 wird die Applikation des Klebebands Tesafilm® 4204 auf die zu untersuchenden Proben für nachfolgend durchzuführende Haftfestigkeitstests mittels des *Peel Analyzers* beschrieben. Die Klebeband-bezogenen Proben werden für 24 h, zur Ausbildung angenommener maximaler Klebkraft, ruhen gelassen. Vor Beginn jeder Messreihe wird der Haftfestigkeitstester mit einem 2 kg-Gewicht nach Anleitung des Herstellers kalibriert. Am Tag der Haftfestigkeitsmessung wird das applizierte Klebeband der zu testenden Probe bis ca. 5 mm vor der mit UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.1) beschichteten Probenoberfläche abgezogen. Bei den gereinigten Floatglasproben wird das Klebeband ca. 20 mm, beginnend von der kurzen Seite, abgezogen. Die Probe wird vorsichtig in den Substrathalter des *Peel Analyzers* eingesetzt und das Ende des Klebebands, möglichst auf leichter Zugspannung, horizontal zur Klebebandfixierung ausgerichtet und befestigt. Wie die Abbildung 38 aufzeigt, wird die Haftkraft verschiedener Oberflächen mittels 90° Schältests durchgeführt. Die Abziehggeschwindigkeit von 300 mm/min wurde entsprechend der Finat Methode 2 ausgewählt. Das Klebeband wird über eine Strecke von 120 mm mit konstanter Geschwindigkeit und gleichbleibendem Winkel abgezogen. Die Messungen finden in einem Klima  $23\text{ °C} \pm 2$  und einer relativen Luftfeuchte von  $50\text{ \%} \pm 5$  statt.

### Auswertung der Haftfestigkeitstests

Die Adhäsionsmessdaten von Wang ([37], s. Kap. 1.1, Abb. 3) zeigen zu Beginn der Messungen, innerhalb der ersten 40 mm, wie das Klebeband auf Spannung gezogen wird. Die Haftkraft erreicht innerhalb dieser Strecke ihr Maximum. Dieser Verlauf wird durch eigene Messungen bestätigt, so dass die eigenen Messdaten auch erst nach einer Strecke von 40 mm evaluiert und der entsprechende Median jeder Messung ermittelt wird. Pro Messung werden 320 Messdaten generiert.

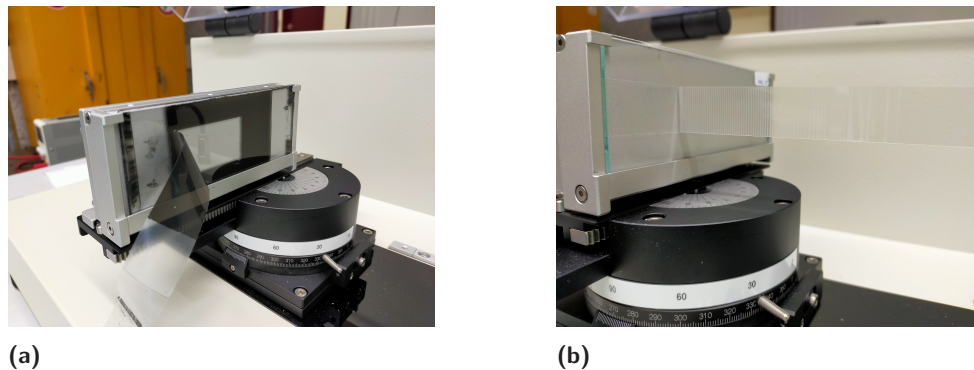
In Abbildung 39 (a) sind die Haftfestigkeitsergebnisse alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS) grafisch dargestellt. Es wurden jeweils 10 Substratproben/Glasseite untersucht. Trotz der beidseitig stark hydrophilen Benetzungseigenschaften ( $\theta_{H_2O}: \approx 1,0^\circ$ ) sind die Messdaten von Feuer- und Zinnseite klar voneinander differenzierbar. Die Zinnseite zeigt mit 6,2 N um 22,6 % höhere Haftkräfte als die Feuerseite mit 4,8 N. Die ermittelten Mediane der Feuerseite zeigen eine Abweichung von  $\pm 0,3/0,4$  N und auf der Zinnseite von  $\pm 0,1/0,3$  N. Diese Abweichungen müssen auch bei allen nachfolgenden Messungen berücksichtigt werden. Die zusammengefassten Rohdaten befinden sich im Anhang G.1 in Tabelle 68.

Werden die gereinigten Floatglasproben mittels *Spin Coating*-Verfahren (s. Kap. 4.3.2) mit einer marktüblichen UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.1) beschichtet, kann nur eine geringe Haftfestigkeitsdifferenz von 0,1 N (FS: 8,0 N; ZS: 8,1 N) festgestellt werden. Die Feuerseite weist Medianwerte zwischen 7,8 N und 8,2 N und die Zinnseite zwischen 7,2 N und 8,4 N auf.



**Abb. 39:** Adhäsionsmessungen auf der Feuer- und Zinnseite gereinigter (l) und UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten (r) Floatglasoberflächen (FS/ZS). Zu (l): Die Feuerseite zeigt Mediane zwischen 4,4 N und 5,1 N und die Zinnseite zwischen 5,9 N und 6,3 N. Aus der grafischen Darstellung sind die Zweiseitigkeit des Floatglases und die höheren Haftkräfte auf der Zinnseite eindeutig zu erkennen. Zu (r): Im Gegensatz zu (l) liegen die Adhäsionskräfte auf der Feuer- und Zinnseite zwischen 7,2 N und 8,4 N. Mit einem  $\Delta$  von 0,1 N (FS: 8,0 N; ZS: 8,1 N) weisen diese nur eine geringe Haftfestigkeitsdifferenz auf.

Bei der Durchführung der Messungen traten vollständige Schichtdelaminationen an unterschiedlichen Zeitpunkten der Messung auf (s. Abb. 40 (a)). Die zusammengefassten Rohdaten befinden sich im Anhang G.2 in Tabelle 69.



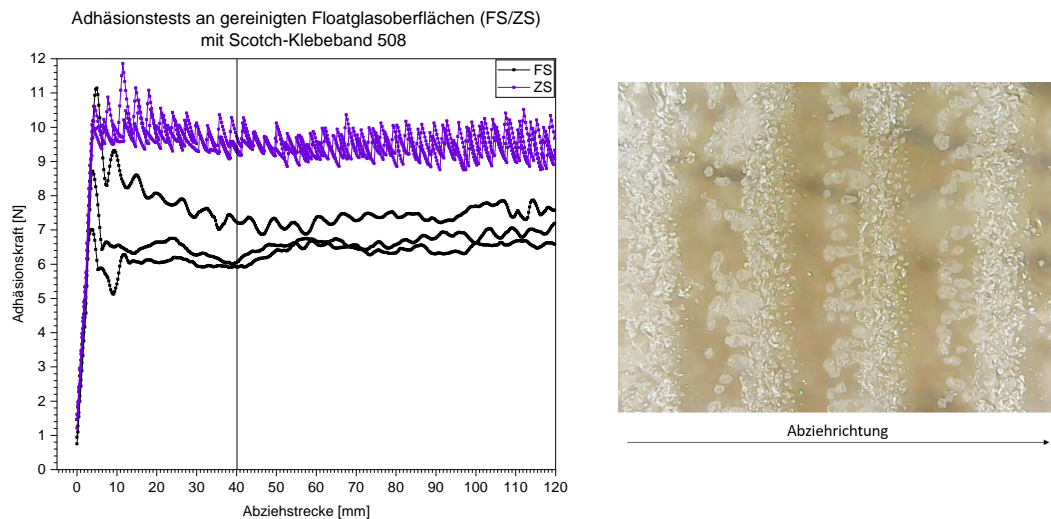
**Abb. 40:** (a) Delamination applizierter und UV-gehärteter Farbschicht 632-10 (b) Periodisch auftretende Adhäsions- und Kohäsionsbrüche Scotch<sup>TM</sup>-Klebeband 508.

Mittels zweier weiterer Klebebänder (Scotch<sup>TM</sup>-Klebeband 508 und Tesa®-Klebeband 57404) wurden ebenfalls Haftfestigkeitstests an gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) durchgeführt. Die Spezifikation der beiden Klebebänder lauten wie folgt:

- **Scotch<sup>TM</sup>-Klebeband 508:** B: 19 mm, L: 33 m d: 40  $\mu$ m, Trägermaterial: PP, Klebmasse: Synthetik Acrylat, Klebkraft: 2,7 N/cm
- **Tesa®-Klebeband 57404:** B: 19 mm, L: 10 m, d: 48  $\mu$ m, Trägermaterial: BOPP, Klebmasse: wasserbasiertes Acrylat, Abrollkraft: 2,5 N/cm.

Interessanterweise zeigen die Messungen periodisch auftretende Adhäsions- und Kohäsionsbrüche, sichtbar auf dem Klebefilm (s. Abb. 40 (b)) und auf der Glasoberfläche, jedoch **ausschließlich** auf der Zinnseite des Floatglases. In Abbildung 41 (l) sind exemplarisch drei Adhäsionsmessungen an Feuer- und Zinnseite eines gereinigten Floatglases dargestellt. In Abbildung 41 (r) sind die periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche des *Scotch*<sup>TM</sup>-Klebebands, aufgenommen mit einer USB-Mikroskopkamera, zu erkennen.

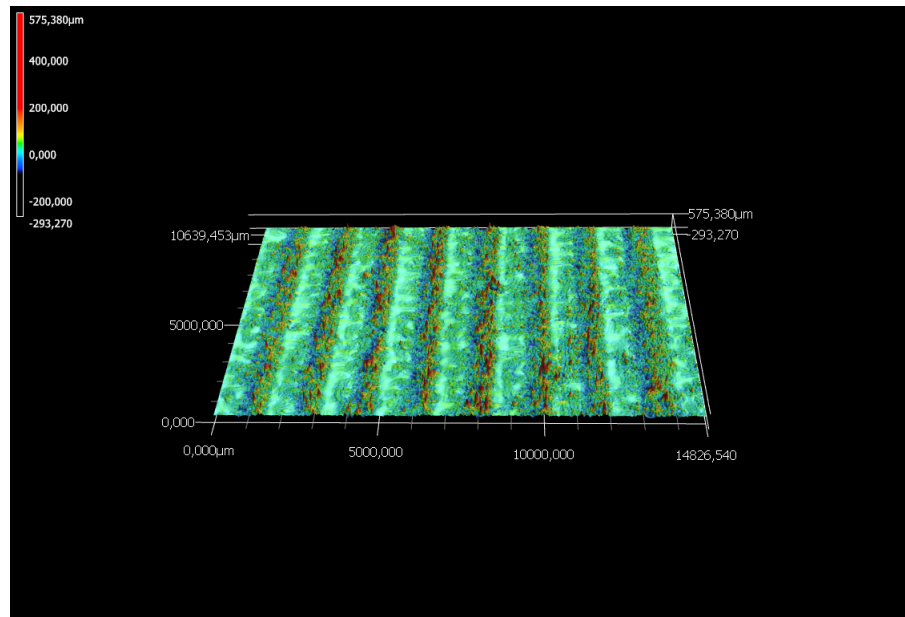
Die ermittelten Kontaktwinkeldaten der beiden Klebebänder (Klebstoff-beschichtete Seite) sind im Anhang H in Abbildung 112 dargestellt und zeigen die Homogenität der Klebschichtoberfläche mit Standardabweichungen  $\leq 1,8^\circ$ . Pro Testflüssigkeit wurden 10 Kontaktwinkel evaluiert. Das *Scotch*<sup>TM</sup>-Klebeband weist einen  $\theta_{H_2O}$  von  $115,7^\circ$  und das Tesa<sup>®</sup>-Klebeband 57404 einen  $\theta_{H_2O}$  von  $111,7^\circ$  auf. Das *Scotch*<sup>TM</sup>-Klebeband 508 besitzt eine OFE von  $10,2 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma_s^d$ :  $9,8 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_s^p$ :  $0,4 \text{ mJ/m}^2$ ) und das Tesa<sup>®</sup>-Klebeband 57404 eine OFE von  $9,5 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma_s^d$ :  $8,6 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_s^p$ :  $0,9 \text{ mJ/m}^2$ ).



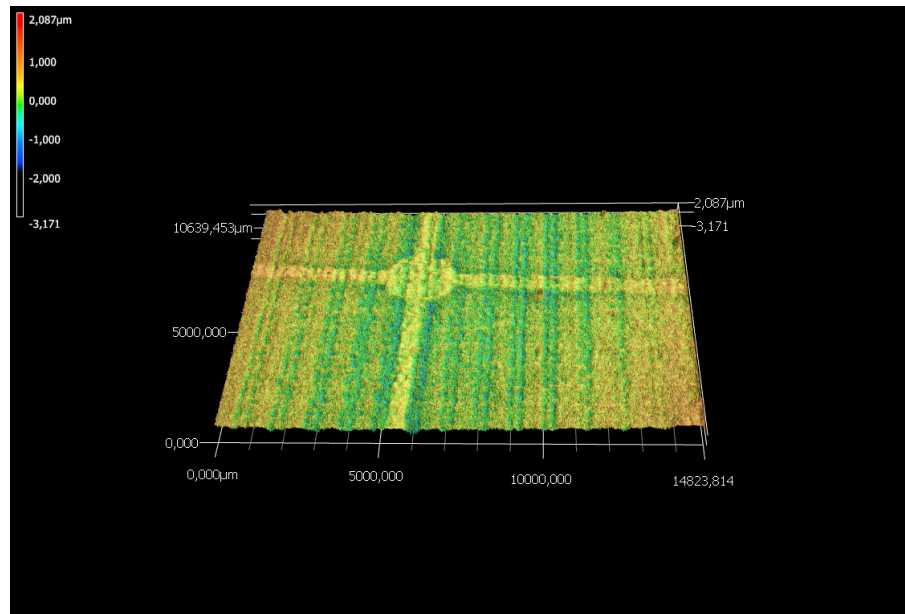
**Abb. 41:** Exemplarisch aufgezeigte Adhäsionsmessergebnisse an gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) durchgeführt mittels *Scotch*<sup>TM</sup>-Klebeband 508. Die Zinnseite zeigt deutlich höhere Adhäsionskräfte (8,6 – 10,2 N) im Vergleich zur Feuerseite (5,8 – 7,8 N). Periodisch auftretende Adhäsions- und Kohäsionsbrüche traten nur auf der Zinnseite auf (s. Abb. r.).

Die Mikroskopaufnahmen (3D-Laserscanning-Mikroskop, Keyence) zeigen die unterschiedliche Ausprägung der periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche (s. Abb. 42 und 43). Besonders deutlich traten diese Effekte unter der Verwendung des *Scotch*<sup>TM</sup>-Klebebands auf (Adhäsivspitzen bis  $575 \mu\text{m}$ ). Die Kohäsionsbruchbreite tritt dort über einen Bereich von  $1000 - 1500 \mu\text{m}$  auf. Weniger stark ausgeprägt, aber immer noch sichtbar, bei dem Tesa<sup>®</sup>-Klebeband 57404 (Adhäsivspitzen von  $0,5 - 2 \mu\text{m}$  mit 20000 % Höhenvergrößerung).





**Abb. 42:** 3D-Laserscanning-Mikroskopaufnahmen (10x) der Zinnseite nach dem Abzug des *Scotch<sup>TM</sup>*-Klebebandes mit deutlich periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche auf der Substratoberfläche. Das *Scotch<sup>TM</sup>*-Klebeband zeigt Adhäsivspitzen bis 575 µm. Interessanterweise zeigt das Klebeband nur auf der ZS die periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche. Auch die Haftkräfte sind auf der ZS wieder deutlich höher als auf der FS.



**Abb. 43:** 3D-Laserscanning-Mikroskopaufnahmen (10x) der Zinnseite nach dem Abzug des Tesa®-Klebebandes mit deutlich periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche auf der Substratoberfläche. Das Tesa®-Klebeband weist im Vergleich zum *Scotch<sup>TM</sup>*-Klebeband nur geringe Adhäsivspitzen im Bereich 0,5 – 2 µm auf (20000 % Höhenvergrößerung). Interessanterweise zeigt das Klebeband nur auf der ZS die periodisch auftretenden Adhäsions- und Kohäsionsbrüche. Auch die Haftkräfte sind auf der ZS wieder deutlich höher als auf der FS.



## 4. Probenpräparation

### 4.1. Reinigung

Die theoretischen Grundlagen zur Thematik Glas, im Speziellen von Floatglas mit dessen Zweiseitigkeit, der Auswirkung von Reinigungsprozessen auf die Oberflächeneigenschaften Benetzbarkeit und Rauigkeit von Siliziumoberflächen, die Grundlagen der Silanchemie und der Mess- und Applikationsmethoden zeigen den Umfang der Dissertationsthematik.

Die, hinsichtlich der Mess- und Applikationsmethoden, erarbeiteten Vorgehensweisen werden nun genutzt, um weiterführende Untersuchungen auf ein solides Fundament hinsichtlich der Messung, Evaluierung und Auswertung der Daten zu stellen.

In den folgenden Kapiteln 4.1.1 und 4.1.3 wird zunächst das für die Untersuchungen eingesetzte Reinigungsmittel und Substrat vorgestellt. Anschließend wird der Einfluss der Reinigungsbadtemperatur (s. Kap. 4.1.4), der Einfluss von Waschmittelkonzentration und Reinigungsdauer (s. Kap. 4.1.5) und der Konditionierungszeit untersucht (s. Kap. 4.1.6). Die erhaltenen Ergebnisse legen den weiterführend angewendeten Standard-Reinigungsprozess der Floatgläser fest (s. Kap. 4.1.7). Weitergehend werden die gereinigten Floatglasoberflächen hinsichtlich ihrer Rauigkeit (s. Kap. 4.1.8) und Oberflächenenergie (s. Kap. 4.1.9) untersucht.

#### 4.1.1. Eingesetztes Reinigungsmittel

Für die Reinigung des eingesetzten Floatglases der vorliegenden Arbeit wurde Wert auf den Einsatz eines vergleichsweise ungefährlichen, einfach zu handelnden Reinigungsmittels gelegt, das frei von Tensiden und oberflächenaktiven Substanzen ist. Außerdem soll das Floatglassubstrat (s. Kap. 4.1.3) nach der Reinigung nahezu egalisierte hydrophile Oberflächen aufweisen, die als Ausgangssituation für nachfolgende Funktionalisierungsprozesse mittels der Organosilane APTES, MPTMS, MPS bzw. des Disilazans HMDS dienen.

Der mild-alkalische Laborspülmaschinenreiniger (Pulverform) neodisher LaboClean GK vom Hersteller Dr. Weigert erfüllt die oben genannten Kriterien und eignet sich auch für die Entfernung von organischen Farb- und Pigmentverunreinigungen. Der Laborspülmaschinenreiniger enthält Trinatriumphosphat (Wasserenthärter,  $\geq 50\%$ ) und Dichlorisocyanurat (Oxidationsmittel,  $\geq 1 < 10\%$ ). Die entstehende Reinigungsflüssigkeit entfernt organische Rückstände auf der Glasoberfläche und sorgt für die Oxidierung dieser, so dass OH-Gruppen auf der Glasoberfläche entstehen, die eine Hydrophilierung der Oberfläche zur Folge haben (s. a. [18, S. 71]). Die OH-Gruppendichte spielt eine bedeutende Rolle bei der Silan-Funktionalisierung von Oberflächen (vgl. [157, S. 126]). Je mehr OH-Gruppen bzw. Silanolgruppen (Si-OH) an der Oberfläche verfügbar sind, desto mehr Silanmoleküle können sich mit der Oberfläche verbinden (s. a. Kap. 2.4). Takeda ([131]) zeigt eine Methode zur Ermittlung der OH-Gruppendichte in Kapitel 4.1.2 auf.

Mittal ([157, S. 127]) demonstriert den OH-Gruppen anreichernden Effekt in Form einer (a) nicht gereinigten Glasobjektträgeroberfläche ( $\theta_{H_2O}$ :  $25,5^\circ$ ) im Vergleich zu einer (b) Piranhasäure-gereinigten Glasobjektträgeroberfläche ( $\theta_{H_2O}$ :  $< 10,0^\circ$ ) (s. Abb. 44). Der von Mittal ermittelte Wasserkontaktwinkel von  $25,5^\circ$  ähnelt dem Messergebnis ( $\theta_{H_2O}$ :  $26,4^\circ$ )

auf der Feuerseite des Floatglas-Mikroskopobjektträgers aus Kapitel 3.2.2, sowie den Ergebnissen von Qin mit  $\theta_{H_2O}$ :  $25,7^\circ$  ([152, S. 246]). In Abbildung 44 (c) ist exemplarisch die Hydrophilie der Floatglasoberflächenreinigung zu erkennen, die im weiteren Verlauf der Arbeit angewendet wird und in Kapitel 4.1.7 detailliert beschrieben ist. Die Gegenüberstellung von Piranhasäure-gereinigter Glasoberfläche (s. Abb. 44 (b)) und der durchgeführten Reinigungsmethode der vorliegenden Arbeit, lassen erst einmal eine ähnliche OH-Gruppendichte vermuten. Interessanterweise zeigten die Kontaktwinkelmessergebnisse von Lazauskas (s. Kap. 2.3.3, Tab. 8) nach der Piranha-Reinigung (1 : 2 ( $H_2O_2$  :  $H_2SO_4$ )) auf Feuer- und Zinnseite Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $25^\circ/18^\circ$ , während Mittal  $\theta_{H_2O}$  von  $< 10^\circ$  angibt. Die Benetzungsdifferenzen könnten sowohl durch die Zusammensetzung des jeweils gereinigten Glassubstrates, als auch z. B. durch das unterschiedliche Mischungsverhältnis (1 : 3 ( $H_2O_2$  :  $H_2SO_4$ )) und/oder unterschiedliche Reinigungsdauer entstanden sein. Für die Auswertung der folgenden Untersuchungen werden die Ergebnisse von Lazauskas aufgrund des dort eingesetzten Floatglassubstrates zugrunde gelegt.



**Abb. 44:** (a) Statische Kontaktwinkelmessung auf nicht gereinigter Glasobjektträgeroberfläche mit  $\theta_{H_2O}$  von  $25,5^\circ \pm 0,5$ . (b) Statische Kontaktwinkelmessung auf Piranhasäure-gereinigter (Mischungsverhältnis 1 : 3 ( $H_2O_2$  :  $H_2SO_4$ )) Glasobjektträgeroberfläche mit  $\theta_{H_2O}$  von  $< 10,0^\circ$  und (c) statische Kontaktwinkelmessung mittels Laborspülmaschinenreiner gereinigter Floatglasoberfläche mit  $\theta_{H_2O}$  von  $< 10,0^\circ$  ([157, S. 127]).

#### 4.1.2. Exkurs: Bestimmung der OH-Gruppendichte

Takeda ([131]) untersuchte die OH-Gruppendichte verschiedener Glasoberflächen u. a. auch von der Feuer- und Zinnseite von Floatglas mittels XPS und TOF-SIMS. Die Glasoberflächen wurden 10 min mit UV/ $O_3$  gereinigt und bei  $40^\circ C$  und 95 % r. F. im Exsikkator gelagert. Nach der Reinigung besaßen alle Glasoberflächen einen Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von annähernd  $0^\circ$ . Über einen Zeitraum von 14 Tagen stiegen die Wasserkontaktwinkel bei allen untersuchten Glasoberflächen, veränderten sich aber ab Tag 9 nicht mehr signifikant. Die Zinnseite erreichte Wasserkontaktwinkel von ca.  $54^\circ$  und die Feuerseite von ca.  $30^\circ$ . Mittels AFM ermittelte Oberflächenrauigkeit der Oberflächen zeigte **keine** Korrelation zur Benetzung, so dass die erhöhten Kontaktwinkel der Absorbierung von organischen Substanzen zugeschrieben wurden. Die Zinnseite scheint, im Vergleich zur Feuerseite, eine erhöhte Affinität gegenüber der Absorbierung organischen Materials zu besitzen. Die höheren Wasserkontaktwinkel auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite aus der Tabelle 8 könnten also u. a. auch durch die Affinität der Zinnseite, organische Substanzen zu absorbieren, resultieren. Durchgeführte XPS-Analysen von Takeda ([241]) unter Anwendung der Markierungsmethode von Dang ([242]) zeigen, dass die Oberflächenreaktivität des Tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl-1-trichlorosilans (TDFS) stark von der OH-Gruppendichte der Oberfläche abhängig ist. Das TDFS wird von einer OH-freien

Oberfläche nicht absorbiert, von einer Oberfläche mit OH-Gruppen jedoch schon. Dies stellt eine geeignete Methode dar, um die OH-Gruppendichte von Oberflächen zu bestimmen. Je höher die OH-Gruppendichte, desto höher ist die Fluorine-Konzentration. Takeda ([241, S. 43]) weist mittels dieser Methode eine erhöhte Fluorine-Konzentration unter Anwendung der oben genannten Reinigung, und somit eine erhöhte OH-Gruppendichte, auf der Zinnseite, im Vergleich zur Feuerseite, nach.

#### 4.1.3. Eingesetztes Substrat

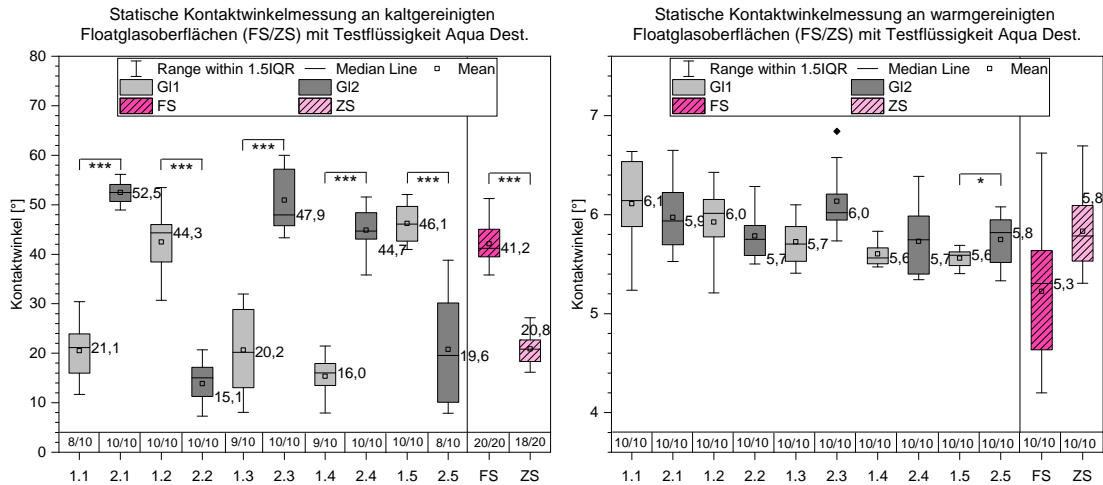
Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird Floatglas vom Meisterbetrieb Glas Korte in Bad Salzuflen bezogen und dort auf das Format 50 x 126 x 2 mm zugeschnitten (s. Abb. 12). Die Formatgröße wird durch den im späteren Verlauf der Arbeit eingesetzten Haftfestigkeitstester, *Peel Analyzer* der Firma Kyowa, bestimmt (s. Kap. 3.4). Das Floatglas weist im Ausgangszustand optisch sichtbare ungleichmäßige organische und anorganische Verunreinigungen auf. Es wird angenommen, dass es sich dabei sowohl um Staubpartikel organischer und anorganischer Art, entstehend während des Zuschnittprozesses und der Lagerung, als auch um Fingerabdrücke, Fette und Öle handelt. Die Floatgläser wurden zunächst mit destilliertem Wasser (Aqua Dest.) unter Einsatz der Mini-Spülmaschine Medion MD 37004 (Programm P2: Waschen 50 °C, Spülen 65 °C, Trocknen) klargespült, um grobe Verschmutzungen von den Oberflächen zu entfernen. Beidseitig durchgeführte statische Kontaktwinkelmessungen nach Kapitel 3.2 zeigen die erwartete Inhomogenität der Floatglasoberflächen mit Aqua Dest.-Kontaktwinkeln zwischen 12° und 46°. Es wurden jeweils 10 Aqua Dest.-Kontaktwinkel/Glasseite bei *Frame* 224 ( $\approx 10$  s) evaluiert.

#### 4.1.4. Temperatureinfluss

Das rückstandsbehaftete Floatglas (s. Kap. 4.1.3) wurde in Vorversuchen zunächst für 1 h in Leitungswasser mit 4 g/l Laborspülmaschinenreiniger neodisher LaboClean GK (s. Kap. 4.1.1) eingelegt, im Folgenden als „Kaltreinigung“ bezeichnet, und im Anschluss klargespült. „Vorder“- und „Rück“-seite des Floatglases zeigen signifikante Benetzungsunterschiede (z. B. Probe 1.1 zu 2.1) mit  $p \leq 0,001$  (\*\*\*) (s. Abb. 45 (a)). Die Detektion der Feuer- und Zinnseite war zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich. Die ermittelten Kontaktwinkeldaten weisen auf ein unterschiedlich schnelles Hydrophilierungsverhalten der Floatglasoberflächen (FS/ZS) hin.

Ein nachfolgender Test, durchgeführt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., identifizierte die Feuerseite, als die Seite mit langsamerem Hydrophilierungsverhalten und höheren Aqua Dest.-Kontaktwinkeln ( $\theta_{H_2O}$ : 40,8 – 52,5°). Die Zinnseite zeigte dagegen niedrigere Aqua Dest.-Kontaktwinkel zwischen 15,1° und 21,1°. Wird das Floatglas dagegen in einem 60 °C warmen Reinigungsbad für eine Stunde eingelegt zeigt sich der unterstützende Reinigungseffekt ( $\rightarrow$  beidseitige Hydrophilie) durch die Erwärmung (s. Abb. 45 (b)).

5 von 6 untersuchten Proben zeigen keine Signifikanz und nur eine Probe schwache Signifikanz (\*). Die egalisierende und hydrophile Wirkung der „Warmreinigung“ auf das Benetzungsverhalten der Floatglasoberflächen bestätigt den Einsatz der Methodik für die Reinigung und wird folgend als „Standard-Reinigungsprozess“ bezeichnet.



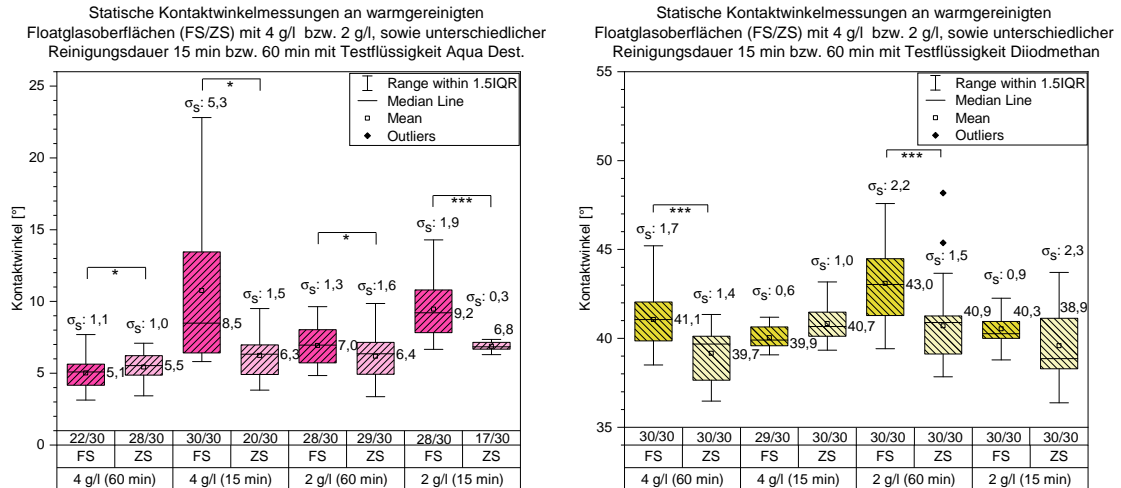
**Abb. 45:** Statische Kontaktwinkelmessungen mit Testflüssigkeit Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) an kalt- und warmgereinigten Floatglasoberflächen nach einer Woche Konditionierung bei Raumtemperatur. Die kaltgereinigten Floatglasoberflächen (Frame 224, EF) (a) zeigen klare Benetzungsunterschiede, die warmgereinigten Floatglasoberflächen (b) mit Kontaktwinkelabnahmezeitpunkt an Frame 35 (CF) zeigen sich in der Mehrheit mit egalisiertem und hydrophilem Benetzungsverhalten  $< 7^\circ$ .

#### 4.1.5. Einfluss Waschmittelkonzentration und Reinigungsdauer

Zur Optimierung des Standard-Reinigungsprozesses wird der Einfluss von Waschmittelkonzentration im Zusammenspiel mit der Reinigungsdauer auf die Benetzbarkeit der Floatglasoberflächen mittels statischer Kontaktwinkelmessung (10 Tropfen/Glasseite) mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan untersucht.

Für die Reinigung kleiner Testchargen werden GN-Behälter (265 x 162 x 65 mm) verwendet. Die Behälter werden mit 1,4 l erhitztem Aqua Dest. (60 °C) mit 5,6 g (4 g/l) bzw. 2,8 g (2 g/l) Laborspülmaschinenreiniger versetzt und Floatglas (3 Substrate/Testflüssigkeit) nach jeweils 15 min und 60 min entnommen, anschließend in der Mini-Spülmaschine klargespült und eine Woche bei Raumtemperatur konditioniert.

Im Gegensatz zu dem stark spreitenden Benetzungsverhalten der Testflüssigkeit Aqua Dest. zeigen die evaluierten Kontaktwinkel der Testflüssigkeit Diiodmethan aufgrund ihrer dispersen Eigenschaften wesentlich höhere Kontaktwinkel im Bereich 39 – 43° (s. Abb. 46 (r)). Die Auswertung der Aqua Dest.-Kontaktwinkel (s. Abb. 46 (l)) zeigt teilweise eine große Streuung der Kontaktwinkeldaten (z. B. 5,3° in Methode 4 g/l (15 min) auf der Feuerseite) und höhere Kontaktwinkel ( $> 11^\circ$ ) im Vergleich zum Standard-Reinigungsprozess 4 g/l (60 min) mit 5,1° (FS) und 5,5° (ZS) auf. Aufgrund der niedrigen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (3 – 8°) des Standard-Reinigungsprozesses wird dieser auch weiterhin für die folgenden Versuche angewendet. Die Kontaktwinkeldaten des Standard-Reinigungsprozesses unter Einsatz der Testflüssigkeit Aqua Dest., und insbesondere der Testflüssigkeit Diiodmethan, zeigen weiterhin Signifikanzen auf, die auf unterschiedliche Oberflächeneigenschaften der Glasseiten hinweisen.



**Abb. 46:** Statische Kontaktwinkelmessungen mit Testflüssigkeit Aqua Dest. (l) und Diiodmethan (r) ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Die geringen Standardabweichungen der Datensätze des Standard-Reinigungsprozesses (4 g/l, 60 min) mit 1,1 und 1,0 bestätigen den Warmreinigungsprozess mit Aqua Dest.-Kontaktwinkeln zwischen 3° und 8°. Neben der Kennzeichnung der Feuer- und Zinnseite (FS/ZS) sind die Anzahl der Messwerte unterhalb der Boxplots notiert. Aufgrund der zu starken Spreitung von Aqua Dest. reduziert sich erheblich die Anzahl der zur Verfügung stehenden Messwerte. Diese werden für den Test auf Normalverteilung und den Signifikanztest (FS/ZS) auf eine gleiche Anzahl von Messwerten reduziert (s. Tab. 74, 76 und Tab. 75, 77).

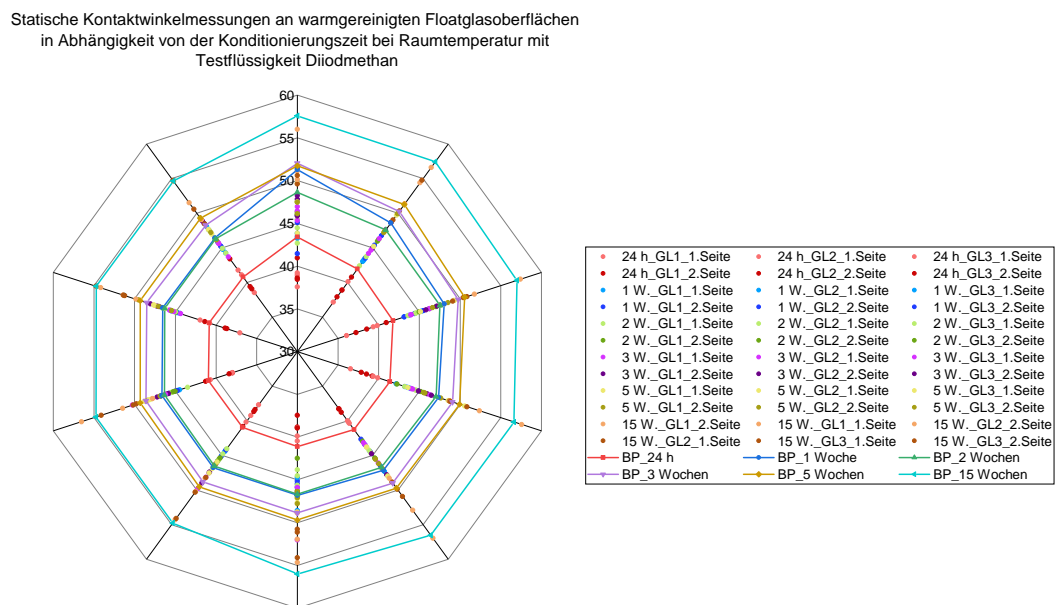
Es ist bekannt, das wässrige alkalische Lösung mit einem pH-Wert  $> 9.0$  nicht nur zur Alkaliauslaugung der Glasoberfläche und Zerstörung der Glasstruktur, sondern auch zu einem gleichmäßigen Glasabtrag mit einer veränderten Oberflächenrauigkeit führen (s. Kap. 2.3). Je länger die Glasprobe der alkalischen Lösung ausgesetzt ist, mit desto mehr Glasabtrag muss gerechnet werden. Es wird z. B. angegeben, dass bei einstündig in 1N-Natronlauge gereinigtem Borosilikatglas, unter einer Reinigungsbadtemperatur von 70 °C, 0,14  $\mu$ m Glas abgetragen wird<sup>11</sup>. Da Borosilikatglas bessere chemische Beständigkeiten als Floatglas aufweist, ist bei der hier durchgeführten Reinigung mit einem größerem Glasabtrag zu rechnen, der aber nicht zu einer vollständigen Entfernung des diffundierten Zinns (bis zu 40  $\mu$ m, s. Kap. 4) führt. Bildnachweise mittels Zinndetektor bestätigten dies (s. Abb. 12). Nach dem Standard-Reinigungsprozess sind die Glasoberflächen sehr hydrophil ( $\theta_{H_2O}$ :  $\approx 1^\circ$ ) und vermutlich reich an polaren reaktiven OH-Gruppen. Die signifikanten Diiodmethan-Kontaktwinkelunterschiede der Feuer- und Zinnseite (s. Abb. 46 (r), Methoden 4 g/l und 2 g/l (60 min)) deuten darauf hin, dass die Feuerseite weniger mit der Testflüssigkeit Diiodmethan wechselwirkt, also größere Kontaktwinkel ausbildet, und die Zinnseite besser mit der Testflüssigkeit Diiodmethan wechselwirkt und somit kleinere Kontaktwinkel ausbildet. Da die Zinnseite nach Takeda ([241, S. 43]) eine höhere OH-Gruppendichte aufweist, macht der kleinere Diiodmethan-Kontaktwinkel aus Sicht der Autorin keinen Sinn. Vielmehr könnten die Diiodmethan-Kontaktwinkelunterschiede von Feuer- und Zinnseite auf Rauigkeitsunterschiede hinweisen. Dafür sprechen die Diiodmethan-Kontaktwinkelunterschiede in Abhängigkeit von der Reinigungsdauer. Mit längerer Reinigungsdauer

<sup>11</sup> [www.shop.brand.de/de/allgemeinerlaborbedarf/reinigung.html](http://www.shop.brand.de/de/allgemeinerlaborbedarf/reinigung.html)

werden die Kontaktwinkelunterschiede deutlicher. Die Feuerseite würde im Zuge dieser Theorie sensitiver auf den Standard-Reinigungsprozess, mit einhergehender Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, reagieren, als die Zinnseite. Siebert ([130, S. 15]) gibt an, dass die Feuerseite, im Vergleich zur Zinnseite, eine niedrigere hydrolytische Beständigkeit aufweist (s. Kap. 2.2.3, Tab. 5). Abgeleitet aus dieser Aussage würde die Zinnseite, die aus dem Floatglasherstellungsprozess resultierende Rauigkeit bestätigen (s. Kap. 2.2.2) und es kann eine erhöhte Oberflächenrauigkeit auf der Feuerseite erwartet werden. In Kapitel 4.1.8 werden AFM-Messergebnisse vorgestellt, die Aufschluss über die Oberflächenrauigkeit alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen geben.

#### 4.1.6. Einfluss der Konditionierungszeit

In diesem Kapitel wird die Benetzbarkeit der Floatglasoberflächen in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit bei Raumtemperatur nach evaluiertem Standard-Reinigungsprozess 4 g/l (60 min) (s. Kap. 4.1.5) mittels statischer Kontaktwinkelmessung untersucht. Als Testflüssigkeiten werden Aqua Dest. und Diiodmethan eingesetzt. Beidseitig wurden jeweils 3 gereinigte Floatglasproben (GL1 – GL3) 24 h, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen, 5 Wochen und 15 Wochen bei Raumtemperatur konditioniert bzw. gelagert und mittels 10 applizierter Aqua Dest.- bzw. Diiodmethantropfen untersucht. In der Abbildung 47 sind sowohl die zusammengefassten evaluierten Diiodmethan-Kontaktwinkel der Feuer- und Zinnseite, als auch ihre Maximalgrenzen (*BP = biggest points*) gekennzeichnet. Diiodmethan zeigt sich besonders sensitiv gegenüber den konditionierten Floatglasoberflächen.



**Abb. 47:** Statische Kontaktwinkelmessungen mit Testflüssigkeit Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) an warmgereinigten und anschließend unterschiedlich lang konditionierten Floatglasoberflächen (24 h, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen, 5 Wochen und 15 Wochen) bei Raumtemperatur.



Insbesondere nach 24 h Konditionierung ( $36,1 - 43,4^\circ$ ) und nach 1 und 2 Wochen konditionierten Substraten ( $41,4 - 51,3^\circ$ ) zeigt Diiodmethan deutliche Benetzungsunterschiede im Vergleich zu den Aqua Dest.-Messungen (s. Anhang, Kap. J.4). Die Benetzungsunterschiede könnten auf die Zerstörung der Glasoberfläche durch die alkalische Reinigung mit einhergehender Erhöhung der Oberflächenrauigkeit hindeuten. Zusätzlich könnte der Benetzungssprung 24 h zu einer Woche Konditionierungszeit ein Hinweis auf die Austreibung von eingelagertem Wasser im Glas hindeuten. Anhand der ermittelten Ergebnisse, insbesondere der Diiodmethan-Kontaktwinkel, sollten die gereinigten Floatglassubstrate 1 Woche konditionieren, um einen definierten Ausgangszustand hinsichtlich der Benetzbarkeit zu erzielen und innerhalb der darauf folgenden 2 Wochen weiterverarbeitet werden.

#### 4.1.7. Durchführung des Standard-Reinigungsprozesses

Zur Durchführung des Standard-Reinigungsprozesses wird das aufgeführte Equipment aus dem Anhang J.2 eingesetzt. Für die Versuchsreihen werden überwiegend Chargen à 40 Floatglassubstrate gereinigt. Zu Anfang wird der geschlossene GN-Behälter für mindestens 10 min auf die angeschlossene elektrische Warmhalteplatte gestellt (Temperatur Warmhalteplatte nach 5 min:  $40^\circ\text{C}$ ). In der Zwischenzeit werden  $17,2\text{ g} \pm 0,002$  Laborspülmaschinenreiniger mit der Feinwaage in einem 50 ml Becherglas abgewogen und die Floatglassubstrate in die 5 Probenhalterungen einsortiert. Für das Reinigungsbad werden nun 4,3 l Aqua Dest. (pH: 6.5 – 8.5) im Wasserkocher auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt ( $2 \times 1,7\text{ l}$ ) über die Skala des Wasserkochers und 900 ml über eine 600 ml Becherglasskala, und in den GN-Behälter gefüllt. Im Anschluss wird der abgewogene Laborspülmaschinenreiniger hinzu gegeben und bis zur Klarheit und vollständiger Auflösung des Pulvers gerührt.

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurden von 5 Reinigungsbädern Flüssigproben entnommen, verschlossen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Da ein pH-Wert im alkalischen Bereich zu erwarten ist, wurde für die pH-Wert Bestimmung die Pufferlösung 7.00 und 10.01 zur Kalibrierung des pH-Meters (HI98103, Hanna Instruments) eingesetzt. Die Pufferlösungen wurden einzeln in einem 50 ml Becherglas auf  $25^\circ\text{C}$  mit der Magnetrührer-Heizplatte erhitzt und der entsprechend zu erreichende pH-Wert über die Justierschrauben am pH-Meter eingestellt. Nach 1 – 2 Tagen Konditionierung des pH-Meters wurden die entsprechenden pH-Werte der entnommenen Flüssigproben untersucht und pH-Werte zwischen 11.3 und 11.4 festgestellt.



**Abb. 48:** Versuchsaufbau zur Durchführung des alkalischen Standard-Reinigungsprozesses.



Nach der Zugabe und Auflösung des Pulvers werden vorsichtig die Probenhalter samt einsortierten Floatglassubstraten kreisförmig angeordnet in das Reinigungsbad hineingesetzt, sodass in der Mitte des Behälters genug Platz für die nach innen weisende Wölbung des GN-Deckels bleibt. Der GN-Deckel wird vorsichtig auf den GN-Behälter gesetzt und überschüssige Reinigungsflüssigkeit über ein im Deckel befindliches Loch abgeführt bis der Deckel vollständig auf dem Behälter liegt. Die Substrate sind nun vollständig von der Reinigungsflüssigkeit bedeckt. Die Floatglassubstrate verbleiben für 1 h in dem Reinigungsbad und werden diesem anschließend einzeln entnommen und in den Spülmaschineneinsatz der Mini-Spülmaschine sortiert. Die mit 5 l Aqua Dest. befüllte Mini-Spülmaschine wird auf Programm P2 eingestellt (Waschen 50 °C, Spülen 65 °C, Trocknen) und die Floatglassubstrate innerhalb von 1 h klargespült, getrocknet und sofort nach der Beendigung des Programms der Spülmaschine entnommen, überschüssiges Wasser von der unteren Kante abgestreift und in die Probenboxen einsortiert und darin für 7 Tage bei Raumtemperatur konditioniert bzw. gelagert. Alle Floatglasproben wurden im Zeitraum von 1 – 2 Wochen nach der Konditionierung verarbeitet.

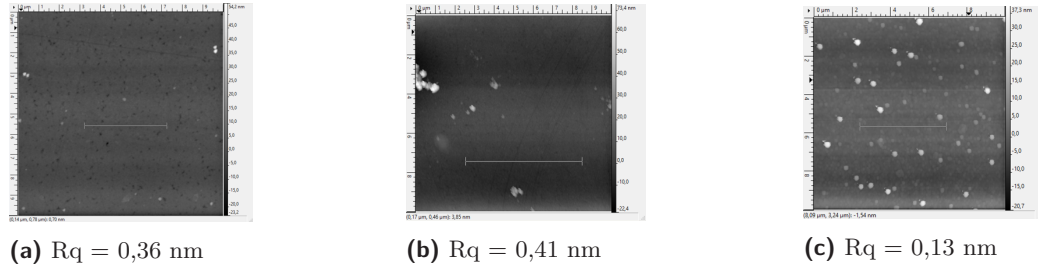
#### 4.1.8. Rasterkraftmikroskop-Messungen an gereinigten Floatglasoberflächen

Zur exemplarischen Untersuchung der Rauigkeit alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS) wurde das Rasterkraftmikroskop Innova AFM der Firma Bruker eingesetzt. Die Untersuchungen zeigen vermehrt Staubpartikel auf den 10 x 10  $\mu\text{m}$  großen Messfeldern. Der Messbalken zur Bestimmung der Linienrauigkeit wurde deshalb in einem möglichst staubfreien Bereich platziert. Die Messungen zeigen auf der Feuerseite eine Rauigkeit  $R_q$  von 0,36 nm und auf der Zinnseite eine Rauigkeit  $R_q$  von 0,30 nm (s. Abb. 49 (a) und 50 (a)). Die Ergebnisse stützen die Theorie der Diiodmethan-Sensitivität in Bezug auf die Oberflächenrauigkeit (s. Kap. 4.1.5) und der hydrolytischen Sensibilität der Feuerseite (s. Kap. 5).

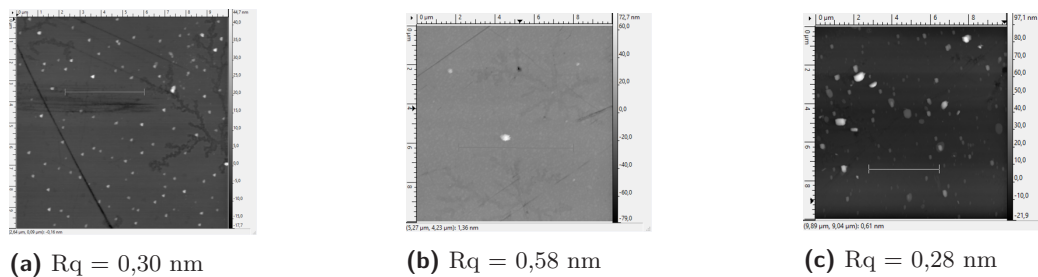
Weitere Proben wurden aufgrund der vermehrt auftretenden Staubpartikel zusätzlich 5 min in einem Aceton-Ultraschallbad und anschließend 5 min in einem Ethanol-Ultraschallbad gereinigt. Durch die Ultraschallbäder wird die Reinheit der Probenoberflächen erheblich verbessert. Auf der Feuerseite wurde eine  $R_q$ -Rauigkeit von 0,41 nm und auf der Zinnseite eine  $R_q$ -Rauheit von 0,58 nm bestimmt (s. Abb. 49 (b) und 50 (b)). Die Ergebnisse zeigen, dass die nachträgliche Reinigung mit Ethanol und Aceton zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit der Floatglasseiten und insbesondere der Zinnseite geführt hat. Die Kontaktwinkelmessergebnisse von Lazauskas (s. Tab. 8, Methode 5) stützen diese Ergebnisse, wenn eine Abhängigkeit von Rauigkeit und Benetzung unterstellt wird, was wiederum den Forschungsergebnissen von Takeda (s. Kap. 4.1.2) widerspricht.

Auch stützen die Ergebnisse die Aussage der Autorin aus Kapitel 2.3.3, dass die eingesetzten Reinigungsmethoden die Benetzungseigenschaften der Floatglasseiten (FS/ZS) beeinflussen können bzw. die Glasseiten eine unterschiedliche Affinität zu den Reinigungsflüssigkeiten bzw. -methoden aufweisen.

Werden die Proben anschließend noch einer 2-minütigen Excimerbehandlung unterzogen zeigen sich deutliche Unterschiede und niedrigere Rauigkeiten von 0,13 nm auf der Feuerseite und 0,28 nm auf der Zinnseite, im Vergleich zu der alkalischen Reinigung und der Ultraschallbadreinigung, jedoch auch eine deutlich erhöhte Anzahl an Staubpartikeln.



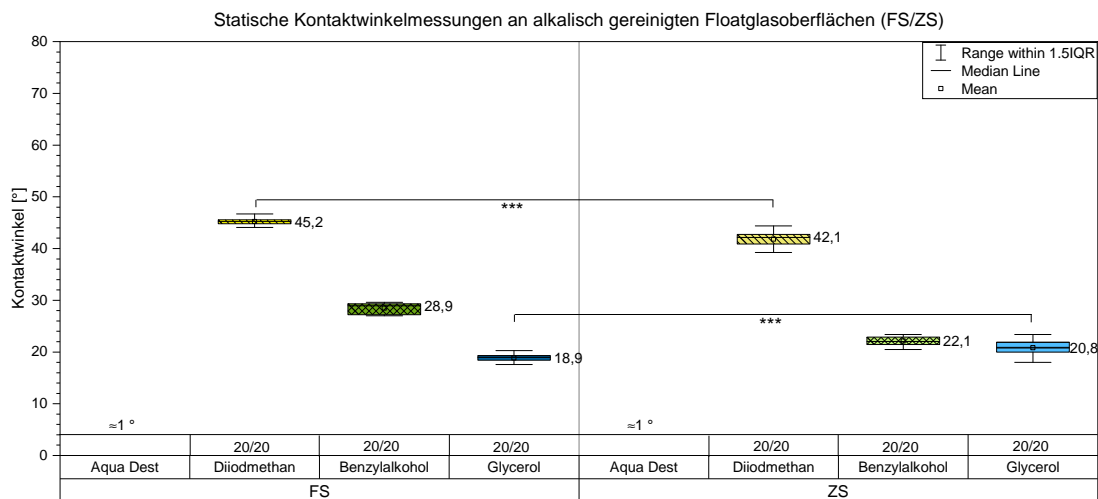
**Abb. 49:** Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Feuerseiten alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen, Aceton- und Ethanol-Ultraschallbad gereinigter Floatglasoberflächen und Aceton- und Ethanol-Ultraschallbad gereinigter Floatglasoberflächen mit anschließender Excimerbehandlung. Die Messungen wurden von Herrn M.Sc. Christopher Knot am Lehrstuhl für Großflächige Optoelektronik der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.



**Abb. 50:** Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Zinnseiten alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen, Aceton- und Ethanol-Ultraschallbad gereinigter Floatglasoberflächen und Aceton- und Ethanol-Ultraschallbad gereinigter Floatglasoberflächen mit anschließender Excimerbehandlung. Die Messungen wurden von Herrn M.Sc. Christopher Knoth am Lehrstuhl für Großflächige Optoelektronik der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt.

#### 4.1.9. Oberflächenenergie gereinigter Floatglasoberflächen

Mittels OCA 20 Software von Dataphysics und der OWRK-Methode wurde nach Kapitel 3.2.1 auf der Feuerseite gereinigter Floatglasproben (Standard-Reinigungsprozess) eine Oberflächenenergie von  $51,8 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma_s^d$ :  $30,4 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_s^p$ :  $21,5 \text{ mJ/m}^2$ ) und auf der Zinnseite eine Oberflächenenergie von  $52,1 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma_s^d$ :  $32,3 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_s^p$ :  $19,8 \text{ mJ/m}^2$ ) festgestellt (s. Abb. 51). Die angewendeten Referenzen je Testflüssigkeit sind in Kapitel 3.2.1 aufgeführt. Die statistische Auswertung der Kontaktwinkeldatensätze ist im Anhang J.5 hinterlegt. Sowie die Testflüssigkeit Diiodmethan, zeigt auch die Testflüssigkeit Glycerol signifikant (\*\*\*) sensitives Verhalten in Bezug auf die Feuer- und Zinnseite des Floatglases.



**Abb. 51:** Statische Kontaktwinkelmessungen mit Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol mit eingezeichneten Signifikanzen. Die Anwendung der OWRK-Methode zeigt auf der Feuerseite eine OFE von  $51,8 \text{ mJ/m}^2$  und auf der Zinnseite eine OFE von  $52,1 \text{ mJ/m}^2$ .

#### 4.1.10. Zusammenfassung erlangter Erkenntnisse

- Der angewendete Standard-Reinigungsprozess (Konzentration: 4 g/l, Dauer: 60 min, pH: 11.3 – 11.4) nach Kapitel 4.1.7 führt zu stark hydrophilem egalisiertem Benetzungsverhalten der Floatglasoberflächen (FS/ZS) mit Aqua Dest.-Kontaktwinkeln von  $\approx 1,0^\circ$  nach 10 s (EF, *Frame* 224) bzw.  $5,1^\circ$  (FS) und  $5,5^\circ$  (ZS) evaluiert an *Frame* 35 (CF) nach einwöchiger Konditionierungszeit bei Raumtemperatur. Untersuchungen zur Optimierung des Reinigungsprozesses nach Kapitel 4.1.5, bestätigen den Einsatz des Standard-Reinigungsprozesses.
- Die Benetzungsergebnisse von Takeda (s. Kap. 4.1.2) weisen auf keine Abhängigkeit von Benetzung und Rauigkeit hin. Takeda schreibt die mit längerer Lagerungsdauer festgestellten höheren  $\theta_{H_2O}$  auf der Zinnseite, im Vergleich zur Feuerseite, der Affinität der Zinnseite zu, organische Substanzen zu binden.
- Die angewendete „Kaltreinigung“ (s. Kap. 4.1.4) zeigt ein unterschiedliches Hydrophilierungsverhalten von Feuer- und Zinnseite. Nach einstündiger Reinigungsdauer weist die Feuerseite ein langsames Hydrophilierungsverhalten mit höheren  $\theta_{H_2O}$  und die Zinnseite ein schnelleres Hydrophilierungsverhalten mit niedrigeren  $\theta_{H_2O}$  auf.
- Statische Kontaktwinkelmessergebnisse, insbesondere mit der Testflüssigkeit Diiodmethan, an unterschiedlich lang, bei Raumtemperatur konditionierten Floatglasoberflächen, empfehlen eine einwöchige Konditionierungszeit.
- Bildnachweise von Floatglasoberflächen zeigen auch nach der Standard-Reinigung Fluoreszenz auf der Zinnseite. Das während des Floatglas-Herstellungsprozesses diffundierte Zinn wird durch den Standard-Reinigungsprozess nicht entfernt.

- Die gereinigten und einwöchig konditionierten Floatglasproben weisen mittels Anwendung der OWRK-Methode auf der Feuerseite eine OFE von  $51,8 \text{ mJ/m}^2$  und auf der Zinnseite eine ähnliche OFE von  $51,2 \text{ mJ/m}^2$  auf.
- Aufgrund des starken Spreitungsverhalten der Testflüssigkeit Aqua Dest. auf den gereinigten Floatglasoberflächen und des nicht-Ereichens ihres Dreiphasengleichgewichts empfiehlt die Autorin die Verwendung der Testflüssigkeiten Diiodmethan, Glycerol oder Benzylalkohol zur Identifizierung von Feuer- und Zinnseite, und allgemein für hydrophile Glasoberflächen, wenn kein Zinndetektor vorhanden ist. Statistische Kontaktwinkelmessungen, insbesondere mit den Testflüssigkeiten Diiodmethan und Glycerol, zeigen nach der Reinigung und Konditionierung signifikante Benetzungsunterschiede (\*\*\*) im Vergleich von Feuer- und Zinnseite. Aufgrund nicht normalverteilter Messdaten der Testflüssigkeit Benzylalkohol wurde kein Signifikanztest durchgeführt, die aufgezeigten Daten der Grafik zeigen aber auch mit dieser Testflüssigkeit differenzierbare Ergebnisse (s. Abb. 51).
- AFM-Messungen an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (Standard-Reinigungsprozess) zeigen Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit mit  $0,36 \text{ nm}$  auf der Feuerseite und  $0,30 \text{ nm}$  auf der Zinnseite und auch eine mehr oder weniger starke Präsenz von Staubpartikeln resultierend aus der Nicht-Reinraumumgebung bei der Reinigung und Lagerung der Proben. Die evaluierten Rauigkeiten sprechen für die Sensibilität der Testflüssigkeit Diiodmethan auf die Oberflächenrauigkeit. Ebenso weist die Rauigkeit auf die Sensibilität der Feuerseite in Bezug den hydrolytischen Angriff, während der einstündigen alkalischen Reinigung, hin.
- Die im Anschluss durchgeführte Ultraschallreinigung mit Aceton- und Ethanol führte zur weitestgehenden Beseitigung von Staubpartikeln. Die Oberflächen zeigen eine klar differenzierbare und erhöhte Oberflächenrauigkeit auf der Feuer- und Zinnseite ( $0,41 \text{ nm}/0,58 \text{ nm}$ ) im Vergleich zum Standard-Reinigungsprozess. Die Ergebnisse stützen die Aussage der Autorin aus Kapitel 4.1.8, dass die eingesetzten Reinigungsmethoden die Ausbildung der Oberflächenrauigkeit beeinflussen können. Interessanterweise zeigt die Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite, eine erhöhte Oberflächenrauigkeit.

In Kapitel 2.1.2 wurde die Eigenschaft von Netzwerkmodifizierern (NWM) beschrieben, das Glasnetzwerk durch Trennstellenbildung zu schwächen. Die Zinn-Ionen können auch als Netzwerkmodifizierer fungieren und somit empfänglicher für einen Angriff durch das jeweilige Reinigungsbad sein und könnten somit zu einer höheren Oberflächenrauigkeit auf der Zinnseite geführt haben. Die Tabelle 8 stützt diese Annahme. Die Tabelle zeigt nach der Aceton-Ultraschallbehandlung auf der Zinnseite einen höheren Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $25^\circ$ , als auf der Feuerseite mit einem  $\theta_{H_2O}$  von  $22^\circ$ . In jedem Fall besitzt die Reinigung einen Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit und das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit von den Reinigungskonditionen (Dauer, Temperatur, Konzentration und pH) von Siliziumoberflächen.

- Die durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an gereinigten Floatglasoberflächen unter Einsatz der Testflüssigkeit Diiodmethan zeigen signifikante Unterschiede hinsichtlich ihrer Hysterese, ihres Tropfenalters und Kippwinkels (s. Kap. 3.3). Die Zinnseite zeigt mit  $41,2^\circ$  eine größere Hysterese, als die Feuerseite mit  $30,4^\circ$ , ein höheres Tropfenalter mit 72,30 s zu 62,60 s und einen höheren Kippwinkel  $33,2^\circ$  zu  $26,3^\circ$ . Laut Dataphysics kann die dynamische Kontaktwinkelmessung als Indikator für das Adhäsionsverhalten eingesetzt werden. Die ermittelten Ergebnisse (Hysterese/Tropfenalter/Kippwinkel) sprechen für ein dominantes Verhalten der Zinnseite hinsichtlich der Haftfestigkeit, trotz niedriger festgestellter Rauigkeit in Kapitel 4.1.8.
- Durchgeführte Haftfestigkeitstests (s. Kap. 3.4) alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen stützen die Ergebnisse der dynamischen Kontaktwinkelmessung und zeigen deutlich differenzierbare und reproduzierbare Ergebnisse in Abhängigkeit von Feuer- und Zinnseite. Die Zinnseite zeigt, trotz etwas niedrigerer Oberflächenrauigkeit ( $R_q$ : 0,30 nm) im Vergleich zur Feuerseite ( $R_q$ : 0,36 nm), eine deutlich höhere Haftkraft von 6,2 N im Vergleich zu der evaluierten Haftkraft auf der Feuerseite mit 4,8 N.
- Nach der Applikation und Härtung einer marktüblichen UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.1) zeigen die Feuer- und Zinnseite nur eine Haftfestigkeitsdifferenz von 0,1 N (FS: 8,0 N; ZS: 8,1 N).

In den folgenden Kapiteln werden die im Hauptteil eingesetzten Funktionalisierungsfluide spezifiziert und die angewendeten Funktionalisierungen (Gasphase/Flüssigphase) und ihre Durchführung beschrieben.

## 4.2. Funktionalisierung

In den folgenden Kapiteln werden die eingesetzten Fluide zur Funktionalisierung der alkalisch gereinigten Floatgläser (s. Kap. 4.1.7) und die Durchführung der angewendeten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) beschrieben (s. Kap. 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4).

### 4.2.1. Spezifikation eingesetzter Funktionalisierungsfluide

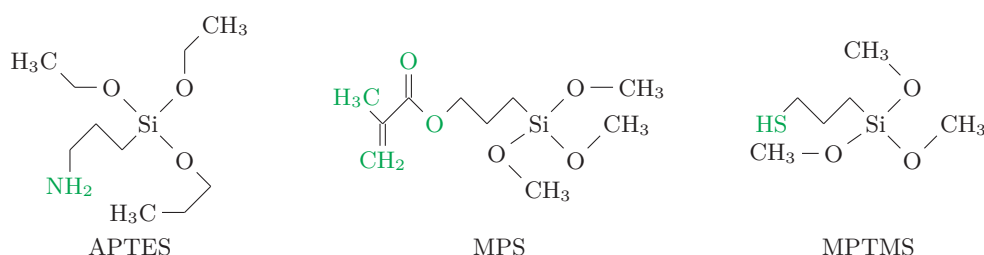
In der folgenden Tabelle 15 werden die eingesetzten Funktionalisierungsfluide APTES, MPS, MPTMS, HMDS und Ethanol spezifiziert.

- 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)
- 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS)
- 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS)
- 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan  $\geq 98\%$  (HMDS)
- Ethanol Rotipuran  $\geq 99,8\%$ , p. a., vergällt
- Essigsäure 100 %, Ph. Eur., reinst

**Tab. 15:** Spezifikation eingesetzter Funktionalisierungsfluide.

Fluide	CAS-Nr.	Summenformel	Hersteller	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Flammpunkt [°C]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
APTES	919-30-2	$C_9 H_{23} N O_3 Si$	Th. Fisher	-70	217	96	0,94
MPS	2530-85-0	$C_{10} H_{20} O_5 Si$	Th. Fisher	-	253	100	1,04
MPTMS	4420-74-0	$C_6 H_{16} O_3 S Si$	Th. Fisher	< -50	213 – 215	96	1,05
HMDS	999-97-3	$C_6 H_{19} N Si_2$	Carl Roth	-76,2	125	11,4	0,78
Essigsäure	64-19-7	$C_2 H_4 O_2$	Carl Roth	16,64	117,9	39	1,04
Ethanol	64-17-5	$C_2 H_6 O$	Carl Roth	-114	78	12	0,79

Der Abbildung 52 kann die organische Funktionalität der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Trialkoxysilane APTES, MPS und MPTMS entnommen werden. APTES besitzt die funktionelle Aminogruppe, MPS die funktionelle Methacrylatgruppe und MPTMS die funktionelle Mercaptogruppe. Merkmale des Disilazans HMDS werden in Kapitel 5.4.1 beschrieben.



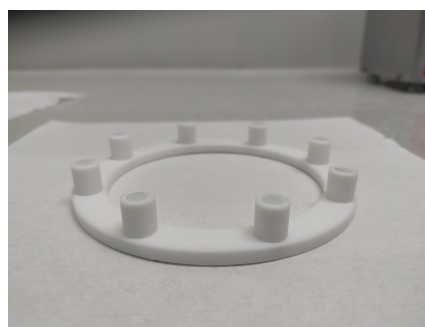
**Abb. 52:** Trialkoxysilane APTES, MPS und MPTMS mit grün markierter funktionaler Gruppe.

#### 4.2.2. Funktionalisierung in der Gasphase

Für die Funktionalisierung gereinigter Floatglasoberflächen (s. Kap. 4.1.7) in der Gasphase wird das im Anhang K.1 aufgelistete Equipment verwendet. Der Exsikkator wird vor jedem Silan-Wechsel mit dem Laborspülmaschinenreiniger manuell gesäubert, mit destilliertem Wasser klargespült und die Schliffträger des Exsikkator-Korpus und des Deckels dünn mit Schliff fett bestrichen. Am Tag der Funktionalisierung wird 130 g Silica Gel in einer kleinen Kristallisierschale über die Präzisionswaage abgewogen und mittig auf den Boden des Exsikkatorkorpus platziert. Eine Einwegpipettenfüllung wird aus dem Original-Silangebinde entnommen und sofort wieder verschlossen, um die Kontaktzeit mit der Luftfeuchtigkeit zu reduzieren. Die entnommene Menge Silan wird in ein Schnappdeckelfläschchen (Vol.: 25 ml,  $\varnothing$ : 26 mm, H: 65 mm). Anschließend wird mit der Rotilabo-Mikropipette in 20  $\mu$ l Schritten jedes Silanreservoir des Funktionalisierungsrings mit 60  $\mu$ l Silan befüllt (s. Abb. 53) und um die Silica Gel befüllte Kristallisierschale im Exsikkator platziert. Die Porzellanlochplatte wird in den Korpus eingelegt und 2 Substrathalter mit je 8 gereinigten Floatglassubstraten auf der Porzellanplatte platziert. Zur Bestimmung der Temperatur und der relativen Luftfeuchte während des Funktionalisierungsprozesses wird das Hygrometer mit auf die Porzellanplatte gestellt und der Exsikkator geschlossen. Der Exsikkator wird vorsichtig auf die Heizplatte des Magnetrührers gestellt und die Vakuumpumpe angeschlossen. Vor dem Start der Vakuumpumpe muss das Exsikkatorhahn-Ventil geöffnet sein. Die Vakuumpumpe wird gestartet und erzeugt einen Unterdruck von ca. 0,08 MPa. Nach ca. 2 min. wird das Ventil geschlossen und die Vakuumpumpe ausgeschaltet. Die Heizplatte wird nun auf 40 °C eingestellt und angeschaltet. Da der Exsikkator das Vakuum über die Zeit nicht vollständig hält (< 60 min) wird nach jeder Stunde (mind. über 8 h) die Vakuumpumpe für ca. 1 min wieder angeschaltet. Während des Funktionalisierungsprozesses wurden abhängig von der Funktionalisierungszeit Innentemperaturen von 17 – 21,5 °C und eine relative Luftfeuchtigkeit von 12 – 16 % protokolliert.



(a)



(b)

**Abb. 53:** (a) Exsikkator-Funktionalisierung im Digestorium. (b) Silan-befüllter Funktionalisierungsring.



Nach der Funktionalisierung wird jede Floatglasoberfläche mit einem Reinraumentuch-umwickelten Plastikraker, bei dem die Rakerkante mit ca. 3 ml Ethanol benetzt ist, 3x abgerakelt, um nicht abreagierte und physisch an der Oberfläche gebundene Silanreste zu entfernen. Dieser Vorgang wird mit einem neuen Reinraumentuch wiederholt. Anschließend werden die Proben für 1 h bei 80 °C im Trockenofen thermisch nachbehandelt und nach Abkühlung (mind. 30 min) in der Mini-Spülmaschine klargespült. Danach werden die Proben bei Raumtemperatur für 3 Tage in Probenboxen gelagert.

#### 4.2.3. Funktionalisierung in der Flüssigphase

Für die Funktionalisierung gereinigter Floatglasoberflächen in Flüssigphase wird das im Anhang K.2 aufgelistete Equipment verwendet. Die Funktionalisierungsflüssigkeit wird für die Silane APTES, MPS und MPTMS nach Gelest Empfehlung und nach Wang ([37, S. 31143]) im Verhältnis 95 : 5 (Ethanol/Aqua Bi-dest., 570 g  $\pm$  1 g/ 30 g  $\pm$  0,1 g) angemischt, so dass ein Flüssigkeitsvolumen von  $\approx$  800 ml entsteht.

Die benötigte Ethanol wird unter Einsatz des Wägesystems von Kern in eine Laborflasche (Vol.: 1000 ml) abgefüllt. Die Menge des Aqua Bi-dest. wird über die Präzisionswaage der Firma Mettler in einem 50 ml Becherglas abgewogen und mit einer Einwegpipette tropfenweise dem Ethanol hinzugefügt und für 20 min bei 100 rpm mittels des Magnetrührers und PTFE-Magnetstäbchen (L x W: 35 x 9 mm) in der geschlossenen Laborflasche gerührt. 5 min vor dem Ende des Mischvorgangs werden, je nach Versuchsreihe 2 % (12 g) oder 8 % (48 g), Silan mittels Präzisionswaage abgewogen und tropfenweise zur Ethanol/Wasser-Lösung gegeben und 20 min bei 100 rpm gerührt. Für das Silan MPTMS wurde die Ethanol/Wasser-Lösung über Nacht (12 h) rührend bei 100 rpm auf dem Magnetrührer belassen. Am nächsten Morgen wurde die Silan-Lösung in eine Kristallisierschale umgefüllt und tropfenweise mit einer Essigsäure-befüllten Inkjetspritze ( $V_{\text{Spritze}}$ : 1 ml) auf einen pH-Wert von 5.0 eingestellt. Hierbei ist zu beachten, dass jedes Silan eine unterschiedliche Menge Essigsäure (fungierend als Katalysator) benötigt, um den pH-Wert auf  $5.0 \pm 0.1$  einzustellen (s. Tab. 16). Alle Proben wurden bei einer Funktionalisierungstemperatur zwischen 19,5 °C und 22,2 °C modifiziert.

Bei den Silanen APTES und MPS wurde die Silanlösung nicht über Nacht aufbewahrt, sondern nach der Prehydrolyse des Silans direkt mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 5.0 eingestellt. 2 h, nach der Beendigung der Prehydrolyse, werden die gereinigten Proben mit einer Pinzette in die säure-resistenten Probenhalterungen einsortiert und für 1 h in die Silan-Lösung eingelegt. Nach der Funktionalisierung werden die Floatglasproben nach Kapitel 4.2.2 weiterverarbeitet.

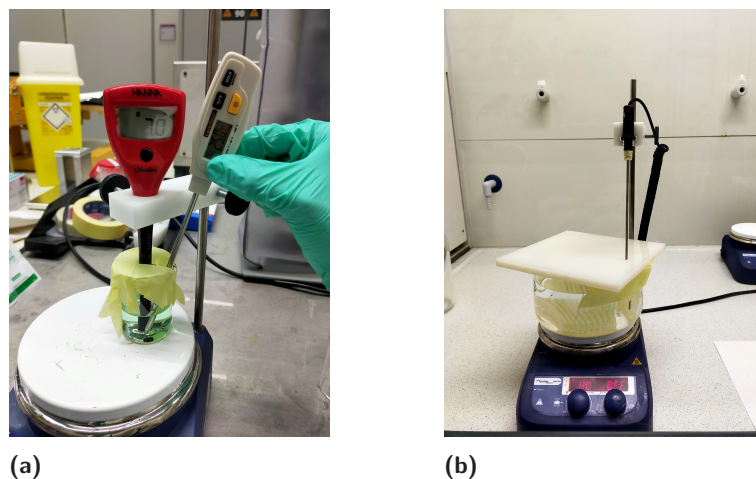
Während der pH-Wert Einstellung und der Funktionalisierung wird die gefüllte Kristallisierschale weitestgehend mit einer Polyvinylidenfluorid-Platte (PVDF) abgedeckt, um die Lösemittelverdunstung zu reduzieren. Das pH-Meter wurde 1 – 2 Tage vor der Funktionalisierung mittels der Pufferlösungen 7.00 und 4.01 (2-Punkt-Kalibrierung) bei 25 °C Fluidtemperatur kalibriert. Die Kalibrierung des pH-Meters mit der Pufferlösung 7.00 ist exemplarisch in Abbildung 54 dargestellt. Wenn die Kalibrierung länger als zwei Wochen zurücklag, wurde diese erneut durchgeführt.

**Tab. 16:** Die Tabelle zeigt die ermittelten pH-Werte der Silan-Lösung vor dem Hinzufügen des Katalysators Essigsäure in Abhängigkeit von der Temperatur. Weiterhin ist das hinzugefügte Essigsäurevolumen, zur Einstellung des pH-Wertes (5,0), aufgezeigt. Deutlich ist der alkalische Charakter der APTES-Lösung zu erkennen, während die anderen Silan-Lösungen pH-Werte im leicht alkalischen Bereich aufweisen. Entsprechend musste der APTES-Lösung eine deutlich höhere Katalysatormenge, im Vergleich zu den Silanen MPS und MPTMS, hinzugefügt werden.

Silan	Konzentration [%]	FS/ZS	pH (°C)	Essigsäure [ml]
APTES	2 %	FS	11,27 (22,2)	81,5
APTES	8 %	FS	11,50 (20,9)	116,0
APTES	2 %	ZS	11,50 (20,4)	84,0
APTES	8 %	ZS	11,60 (20,5)	124,0
MPS	2 %	FS	7,83 (20,9)	1,3
MPS	8 %	FS	7,43 (21,9)	1,4
MPS	2 %	ZS	7,90 (20,5)	1,8
MPS	8 %	ZS	7,60 (19,5)	2,4
MPTMS	2 %	FS	8,20 (21,6)	1,1
MPTMS	8 %	FS	7,89 (20,6)	1,0
MPTMS	2 %	ZS	8,50 (19,5)	1,2
MPTMS	8 %	ZS	7,80 (20,3)	1,2

#### 4.2.4. Funktionalisierung in der Flüssigphase (reines Silan)

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erwähnt, ist es auch möglich die Funktionalisierung in Flüssigphase, anstatt mit einer Ethanol/Wasser-Lösung, in reinem Silan durchzuführen. Für die HMDS-Funktionalisierung innerhalb der vorliegenden Arbeit wird auf diese Methode zurückgegriffen. Die Gründe hierfür werden in Kapitel 5.4.2 aufgezeigt. Zur Erzeugung unterschiedlicher Benetzungseigenschaften mittels HMDS wird das gereinigte Floatglas, in Anlehnung an Prístavok ([243, S. 50]), für 1 h in reinem HMDS (raumtemperiert) oder, mittels Temperatursensor PT 1000 und Magnetprüher mit Heizfunktion, in 80 °C temperiertem HMDS, funktionalisiert. In Abbildung 54 (b) ist der Aufbau zur Funktionalisierung mittels HMDS im Digestorium aufgezeigt. Während der HMDS-Funktionalisierung wird eine Halbmaske mit Kombinationsfiltern „6059“ ABEK1 gegen an-/organische und saure Gase und Ammoniak von 3M<sup>®</sup> getragen. Zur Reduzierung der HMDS-Verdunstung sollte der Ausguss der Kristallisierschale abgeklebt werden. Bevor die Substrate in den PVDF-Substrathalter mittels Pinzette eingesetzt werden, wird das HMDS mittels Magnetprüher-Heizplatte auf 80 °C in der abgedeckten Kristallisierschale erhitzt. Ist die Temperatur erreicht, wird die Heizfunktion ausgestellt, der Temperatursensor am Stativ aus der Kristallisierschale herausgeführt, die aufgelegte PVDF-Platte abgenommen, die Substrate eingesetzt, schnellstmöglich wieder bedeckt und der Sensor wieder eingeführt und die Heizfunktion angeschaltet. Da die eingelegten Substrate erst erwärmen, fällt die Temperatur des HMDS um ca. 8 °C auf  $\approx 72$  °C. Es dauert ca. 20 – 25 min bis 80 °C wieder erreicht sind. Nach Ablauf der Stunde wird die Heizplatte ausgestellt, der Sensor herausgeführt, die PVDF-Platte abgenommen und die Proben nacheinander mittels Pinzette aus der Kristallisierschale entnommen und nach Kapitel 4.2.2 weiterverarbeitet. Nach jeder Probenentnahme sollte die PVDF-Platte wieder aufgelegt werden, um die Verdunstung des sehr flüchtigen HMDSs zu reduzieren.



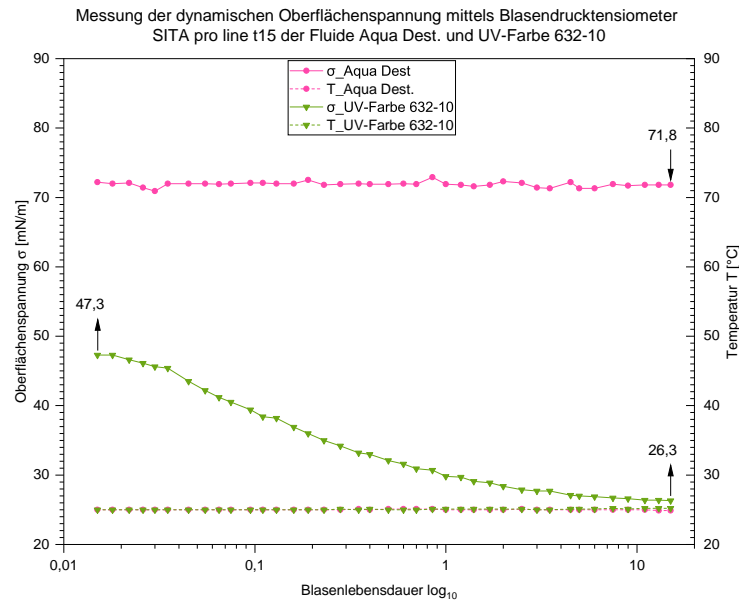
**Abb. 54:** (a) Kalibrierung des eingesetzten pH-Meters mit Pufferlösung 7.00 bei 25 °C. (b) HMDS-Funktionalisierung in Flüssigphase mit angeschlossenem Temperatursensor.

### 4.3. Applikationsmethoden

Die nachfolgenden Kapitel gehen auf die eingesetzte UV-Farbe für die Probenbeschichtung (*Spin Coating*, s. Kap. 56) ein und zeigen detailliert die entsprechende Probenpräparation der Floatglasoberflächen (FS/ZS) auf. In Kapitel 4.3.3 werden exemplarisch durchgeführte Schichtdickenmessung an den erzeugten Proben aufgezeigt. Im Anschluss wird die Probenpräparation der gereinigten/funktionalisierten und beschichteten Floatglasoberflächen für die nachfolgenden Haftfestigkeitstests aufgezeigt und das entsprechend dafür eingesetzte Klebeband spezifiziert.

#### 4.3.1. Eingesetzte UV-Farbe

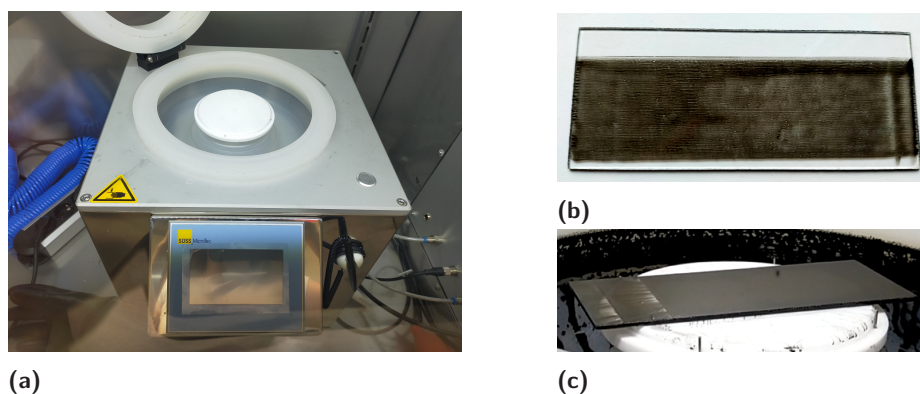
Zur Beschichtung der gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) wird die niedrigviskose ( $\eta_{kin.} > 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $\eta_{dyn.}: 6,36\text{E-}3 \text{ Pas}$ ) Cyconjet UV-Farbe 632-10 9240 black der Firma Mankiewicz eingesetzt. Die UV-Farbe ist auf das Spektrum einer (undotierten) Quecksilber-Mitteldruck-UV-Lampe eingestellt. Die UV-Farbe beinhaltet drei Photoinitiatoren Omnirad 819 (CAS: 162881-26-7), Omnirad 127 (CAS: 474510-57-1) und Omnirad 184 (CAS: 947-19-3), sowie Mono-, Di- und auch trifunktionelle Monomere. Der Siedepunkt der UV-Farbe liegt bei ca. 120 °C, der Flammpunkt bei 80 °C und die Zündtemperatur bei > 400 °C. Die UV-Farbe besitzt eine Dichte von  $1,06 \text{ g/cm}^3$  (20 °C) und eine dynamische Oberflächenspannung  $\sigma$  von 26,3 mN/m (25°C) bei einer Blasenlebensdauer von 15000 ms (s. Abb. 55). Ergänzend wurde auch die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit Aqua Dest. mit statischem Oberflächenspannungsverhalten von 71,8 mN/m (25 °C) bei einer Blasenlebensdauer von 15000 ms bestimmt. Die Oberflächenspannungsmessungen wurden mittels des Blasendrucktensiometers SITA pro line t15 und Kapillare Typ I PEEK ermittelt.



**Abb. 55:** Oberflächenspannung der Testflüssigkeit Aqua Dest. und der UV-Farbe 632-10 der Firma Mankiewicz, gemessen mit dem Blasendrucktensiometer pro line t15 der Firma SITA-Messtechnik.

#### 4.3.2. Spin Coating-Verfahren

Gereinigte und Silan-funktionalisierte Floatgläser werden am 4. Tag nach der Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) mit der UV-Farbe 632-10 der Firma Mankiewicz über den *Spin Coater* der Firma SUSS MicroTec's (Modell: LabSpin6 TT) beschichtet (s. Abb. 56 (a)). Das *Spin Coating*-Verfahren ist besonders für die Applikation homogener Beschichtungen geeignet (vgl. [21, S. 127]). Die Abbildung 56 (c) bestätigt dies. Beschichtungsversuche unter dem Einsatz des IGT-Andruckgerätes F1, durchgeführt im flexografischen Modus, führten nicht zu einem homogenen Ergebnis (s. Abb. 56 (b)) .

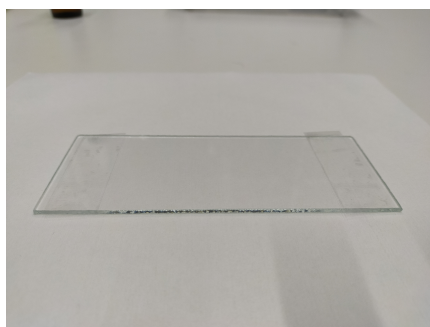


**Abb. 56:** (a) Eingesetzter *Spin Coater* LabSpin6 TT von SUSS MicroTec's zur homogenen Beschichtung gereinigter und funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (b) Mittels IGT-Andruckgerät im flexografischen Modus applizierte UV-Farbe 632-10 führte zu in Druckrichtung streifenförmig verlaufenden Entnetzungsstörungen auf dem Glassubstrat, bereits sichtbar auf dem eingesetzten Klischee bei der Einfärbung. (c) Mittels *Spin Coating*-Verfahren applizierte UV-Farbe 632-10 der Firma Mankiewicz unmittelbar nach dem 60-sekündigen Beschichtungsprozess mit einseitig appliziertem Klebebandstreifen und optisch sehr homogenem Beschichtungsergebnis.

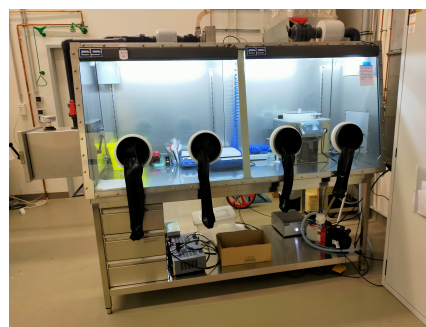
Bei der Einfärbung des Klischees durch die Rasterwalze zeigten sich in Umlaufrichtung des Druckformzylinders streifenförmige Entnetzungsstörungen, welche sich auf das Glassubstrat übertrugen. Der Wechsel vom IGT-Standardklischee auf andere Klischees mit spezifischer Eignung zur Übertragung von UV-Fluiden zeigte keine Verbesserung des Beschichtungsergebnisses.

### Probenpräparation, Durchführung und UV-Härtung

Zunächst wird der vordere und hintere Bereich der zu beschichtenden gereinigten bzw. funktionalisierten Floatglasoberfläche (FS/ZS) mittels haushaltsüblichem Klebebandstreifen (B: 19 mm, L: ca. 60 m) abgeklebt und die Randbereiche, Klebeband/zu beschichtende Oberfläche, mittels eines Pinsels (Stärke 3) mit dem Epilamisierungsmittel Antispread E2/200 FE 60 je 2 x bestrichen, um Vorlauf für den späteren Klebebandabzug bei den Haftfestigkeitstests zu schaffen und den Adhäsionsübergang von nicht beschichteter zu beschichteter Oberfläche zu verbessern (Zeitaufwand: ca. 1 min). Die abgeklebte Floatglasoberfläche (s. Abb. 57 (a)) wird in staubreduzierter Atmosphäre mittels zweier kleiner Plastik-Transportboxen (205 x 83 x 35 mm) in die Glovebox hinein und nach der Beschichtung wieder hinaus transportiert (s. Abb. 57 (b)).



(a)



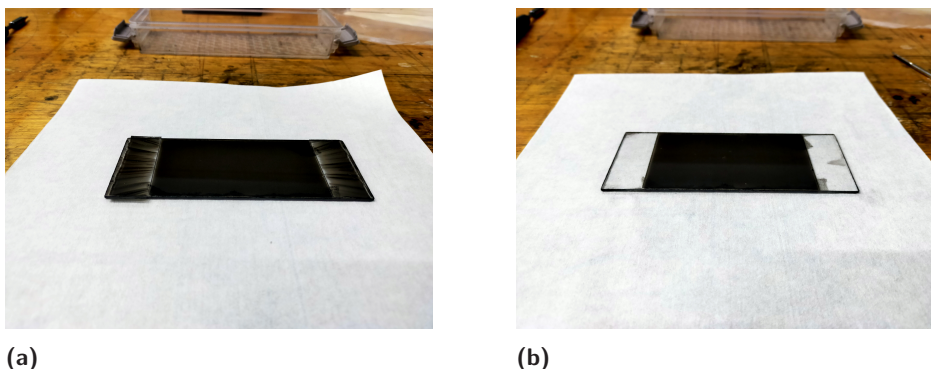
(b)

**Abb. 57:** (a) Mit Klebeband abgeklebte Floatglasprobe. (b) Glovebox mit *Spin Coater*.

Nach dem Anschalten des *Spin Coaters* und der zugehörigen Vakuumpumpe wird das Vakuum in den Systemeinstellungen des *Spin Coaters* aktiviert. Im Anschluss wird die Probe mittels Edelstahlpinzette vorsichtig aus der Transportbox entnommen und mittig auf der runden Chuckoberfläche ( $\varnothing$ : 110 mm) positioniert und vom Vakuum (ca. -0,95) fixiert. Mittels eines kleinen Blasebalks werden sichtbare Staubpartikel auf der Substratoberfläche entfernt und im Anschluss mit einer Einwegpipette ca. 7,5 ml UV-Farbe auf die Floatglasoberfläche aufgetragen, sodass diese vollständig, insbesondere die Kantenbereiche, mit der UV-Farbe bedeckt sind. Die UV-Farbe wurde mittels Einwegpipette aus dem Originalgebinde entnommen und in ein braunes Rotilabo-Gewindefläschchen (Vol.: 30 ml) gefüllt. Der Inhalt des Gewindefläschchens reicht zur Beschichtung von 4 Substratoberflächen. Die UV-Farbe wird mit 1200 rpm für 60 s (Rampe: 200) appliziert. In Abbildung 56 (c) ist das homogene Beschichtungsergebnis direkt nach der Beendigung des Beschichtungsprozesses dargestellt. Nach dem *Spin Coating*-Prozess wird die gleichmäßig beschichtete Floatglasoberfläche vorsichtig vom Chuck entfernt, zügig in die zweite Plastik-Transportbox gelegt



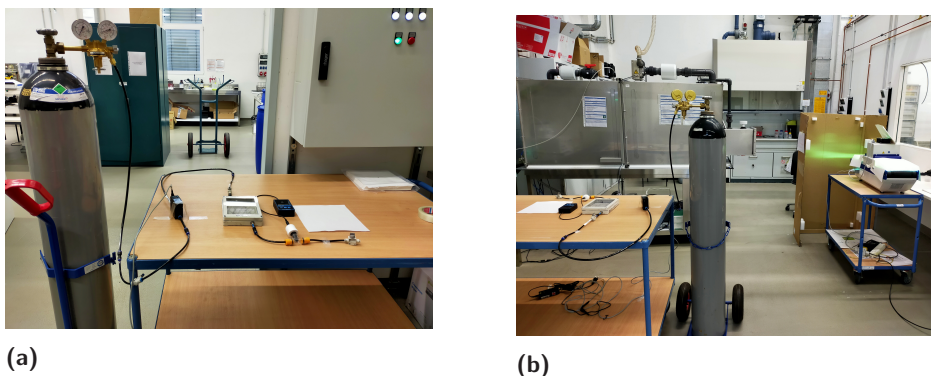
und aus der Glovebox befördert (Zeitdauer Beschichtungsprozess: ca. 6 min). Nach der Entnahme der Transportbox aus der Glovebox wird diese zur Inertboxstation befördert (s. Abb. 59 (a)). Dort wird die beschichtete Probe entnommen, beide Klebebandstreifen vorsichtig abgezogen und mit einem Ethanol-befeuchtetem Reinraumbuch überschüssige UV-Farbe von den Randbereichen entfernt (s. Abb. 58 (a) und (b)).



**Abb. 58:** (a) Mit UV-Farbe 632-10 Rotations-beschichtetes Floatglas mit und (b) ohne Klebebandstreifen.

Nach der Überprüfung der Sauberkeit des Quarzglasfensters (z. B. Fingerabdrücke, Staubpartikel) wird die Probe in die Quarz-Inertbox (IB-K152004SR-UF-Qz, 150 x 225 x 38 mm, Addixx) gelegt und der Deckel mittels der vier Inbusschrauben auf der Inertbox positioniert und, je nach Versuchsplanung, mit Stickstoff geflutet (ca. 15 l/min) bis ein Restsauerstoffgehalt  $\leq 0,2 \%$  erreicht wird. Der Restsauerstoff wird mittels angeschlossenen GOX 100 Oxyrometer der Firma Greisinger ermittelt.

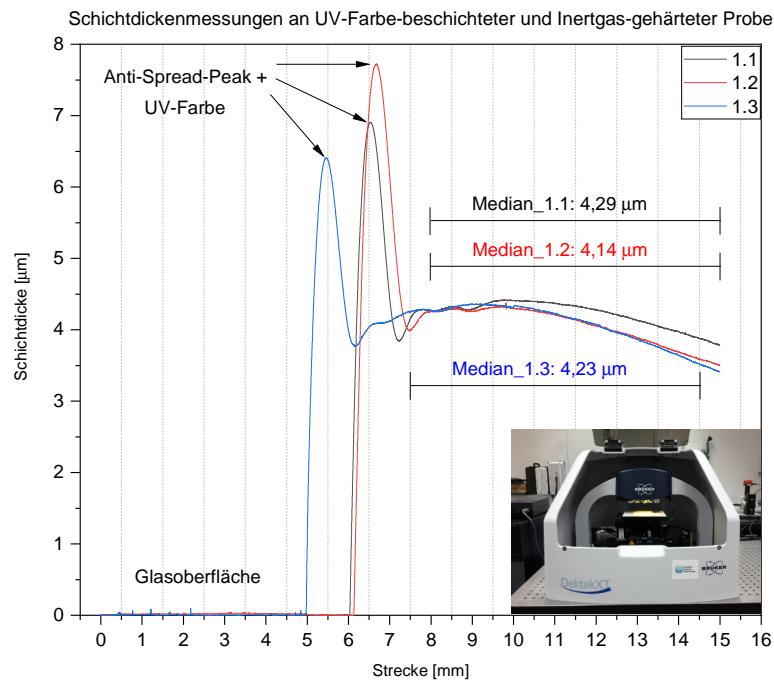
Anschließend wird die Inertbox durch den UV-Bandrockner Aktiprint UN50059 von Technigraf bei maximal eingestellter Bandrocknerdurchlaufhöhe, Strahlungsleistung 120 W/cm und einer Transportbandgeschwindigkeit von 4,2 m/min geführt. Von der UV-Härtung der beschichteten Glasproben ohne Inertbox rät die Autorin ab, da sich beim Durchlaufen des Bandrockners aufgewirbelter Staub in die nasse Oberfläche setzt. Nach der UV-Härtung der Beschichtung wird die Probe auf ein mit Reinraumbüchern belegtes Probenblech abgelegt, mit Aluminiumfolie abgedeckt und für 2 Tage bei Raumtemperatur gelagert.



**Abb. 59:** (a) Inertboxstation mit angeschlossener Stickstoffflasche und Sauerstoffmessgerät. (b) Chemielabor mit Inertboxstation (vorne links), dahinterstehender Glovebox und UV-Bandrockner Aktiprint UN50059 von Technigraf (rechts).

#### 4.3.3. Schichtdickenmessung

Mit dem taktilen Profilometer DektakXT der Firma Bruker (vertikale Auflösung: 1 Å) wurden jeweils drei UV-Farben-beschichtete und Inertgas-gehärtete Proben vermessen. Über die Proben verteilt wurden jeweils 3 Messungen über eine Strecke von 15 mm durchgeführt (Dauer: 60 s, Messbereich: 65,5  $\mu\text{m}$ ). In Abbildung 60 sind exemplarisch drei Schichtdickenmessungen einer Probe abgebildet. Die Probe zeigt auf einer Strecke von 7 mm Schichtdicken-Mediane zwischen 4,14  $\mu\text{m}$  und 4,29  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 4.3.3). Die Messkurven zeigen deutlich den Übergang von Glasoberfläche (FS) zu applizierter Beschichtung mit entsprechendem Übergangspike (Anti-Spread + UV-Farbe).



**Abb. 60:** Taktiler Profilometer DektakXT der Firma Bruker (Quelle: [www.idd.tu-darmstadt.de](http://www.idd.tu-darmstadt.de)) und Schichtdickenmessungen (3 Stk.) an einer mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und anschließend Inertgas UV-gehärteten Probe.

#### 4.3.4. Klebebandapplikation auf Plattenmaterial

Zur reproduzierbaren Durchführung von Haftfestigkeitstests an gereinigten und Silan-funktionalisierten + UV-Farbe-beschichteten Floatglasoberflächen (FS/ZS) wurde eine Klebebandaufzugsvorrichtung in Zusammenarbeit mit der Universitäts-internen Werkstatt entwickelt, angefertigt, optimiert und getestet. Kontaktperson für weitere technische Informationen zu dem Gerät ist Herr Philipp Hager<sup>12</sup>. Die Vorrichtung ermöglicht die definierte und blasenfreie Applikation von Klebebändern auf Plattenmaterialien unterschiedlicher Materialstärke. Vorangegangene Versuche zur Applikation haushaltsüblicher Klebebänder mit einem Handroller zeigten zu viele Lufteinschlüsse.

<sup>12</sup>Kontakt: [phager@uni-wuppertal.de](mailto:phager@uni-wuppertal.de)

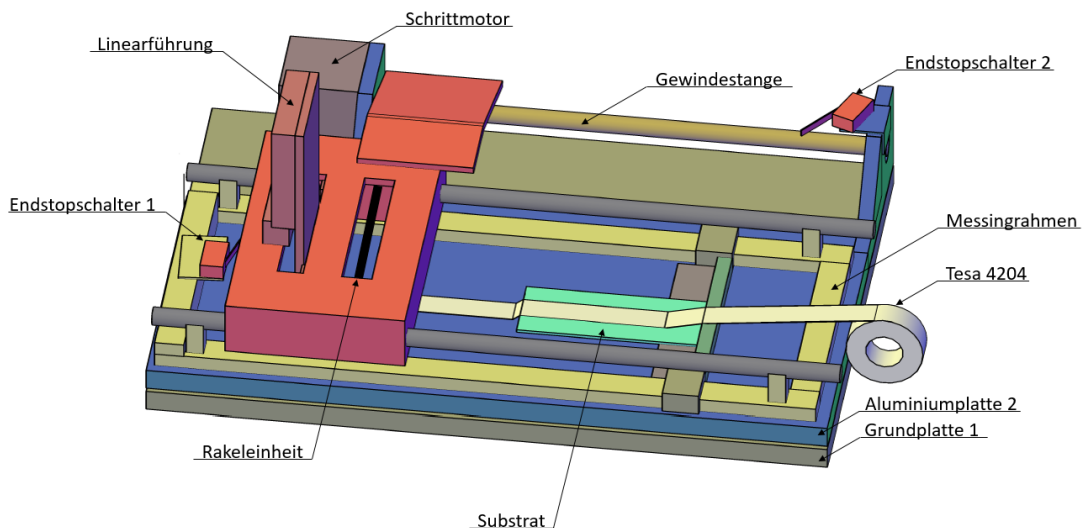


#### 4.3.5. Eingesetztes Klebeband

Für die Haftfestigkeitsuntersuchungen in Kapitel 3.4 wurde das transparente Klebeband Tesa® 4204 (Trägermaterial: PVC, Klebmasse: Naturkautschuk, d: 59  $\mu\text{m}$ , Klebkraft<sub>Stahl</sub>: 2,0 N/cm, Reißkraft: 50 N/cm, Breite: 25 mm, Reißdehnung: 75 %) eingesetzt. Die Klebstoffbeschichtete Seite des Klebebands weist einen Wasserkontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  von  $110,1^\circ$  und eine OFE von  $21,69 \text{ mJ/m}^2$  ( $\gamma_s^d$ :  $21,66 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_s^p$ :  $0,03 \text{ mJ/m}^2$ ) auf. Die ermittelten Kontaktwinkeldaten des Klebebands sind im Anhang H in Abbildung 112 dargestellt und zeigen die Homogenität der Klebschichtoberfläche. Im Gegensatz zu den evaluierten Kontaktwinkeln und den Standardabweichungen des Scotch- und Tesa-Klebebands in Kapitel 3.2.3 zeigt das Klebeband Tesa® 4204 teilweise höhere Abweichungen. Bei der Testflüssigkeit Aqua Dest. wurde eine Standardabweichung von  $0,5^\circ$ , bei Diiodmethan von  $2,4^\circ$ , bei Benzylalkohol von  $0,5^\circ$  und Glycerol von  $9,0^\circ$  evaluiert. Die entsprechenden Kontaktwinkeldaten sind im Anhang in Tabelle 112 abgebildet.

#### Aufbau Klebebandaufzugsvorrichtung

Die Klebebandaufzugsvorrichtung (s. Abb. 61 bzw. 62) besteht aus einer Grundplatte 1 (Material: Aluminium, Maße: 470 x 325 x 15 mm). Eine weitere Aluminiumplatte 2, gleicher Stärke, im Format 470 x 200 mm, ist kantengleich (lange Seite) mit der darunterliegenden Grundplatte 1 verbunden. In der Aluminiumplatte 2 sind unter der Rakeleinheit mittig drei Wägezellen (1 kg, kalibriert mit 5 g Gewicht) in entsprechenden Ausfräsungen positioniert. Die Wägezellen dienen zur späteren Überprüfung der plan-parallelen Ausrichtung des Aluminiumrakels in der Höhe. Weiterhin wurde auf die Aluminiumplatte 2 ein Messingrahmen (B: 20 mm, d: 10 mm) mit darauf befestigten Führungsschienen positioniert.



**Abb. 61:** Schematische Darstellung der eingesetzten Klebebandaufzugsvorrichtung zur Probenpräparation für folgende Haftfestigkeitstests. Erstellt von Melike Karasu Konerdig im Rahmen ihrer studentischen Hilfskrafttätigkeit an der Bergischen Universität Wuppertal, Fachbereich Druck- und Medientechnik.

Das Kernstück der Vorrichtung, die Rakeleinheit, ist über zwei Kugelgleitlager auf diesen Führungsschienen verfahrbar. Die Verbindung von Rakeleinheit und Gewindestange (M12) und der daran angeschlossene Schrittmotor (57A09, Nema) ermöglichen die elektronische Ansteuerung der Rakeleinheit über die Bedieneinheit (blaues Gehäuse). Die Rakeleinheit kann über eine Strecke von ca. 350 mm mit einer konstanten Geschwindigkeit von 5,8 mm/s (ca. 60 s) von Endstopschalter 1 (Ausgangsposition für jeden Aufziehversuch) zu Endstopschalter 2 und wieder zurück verfahren werden. Die Rakeleinheit besteht aus einer Linearführung (drylin<sup>®</sup> W Komplettschlitten WW (100 x 73 mm), Baugröße 10-40, rund, Igus), einer unterhalb der Linearführung befestigten Metallrolle und einem drehbar gelagertem Aluminiumraket. Das Eigengewicht der Linearführung, drückt auf die Metallrolle, die wiederum die Kraft gleichmäßig auf die Rakelfläche überträgt. Durch die Andruckkraft von 530 g wird das mit Filz beklebte Rakel im 45°-Winkel (d: ca. 2 mm, b: 100 mm) auf die eingelegte Probe appliziert. Mittels zweier, neben dem Endstopschalter 1, positionierten Bolzen ( $\varnothing$ : 10 mm) kann der Messingrahmen höhenvariabel eingestellt werden, sodass auch Materialstärken > 2 mm verarbeitet werden können. Das zu verwendende Substrat sollte nicht länger als 130 mm und nicht breiter als 100 mm (Rakelkantenlänge) sein. Die maximal zu verwendende Klebebandbreite richtet sich nach der Breite der Klebebandfixierung (Breite: 40 mm, s. Abb. 38), welche an der Messdose (100 N) des Haftfestigkeitstesters befestigt ist (s. Kap. 3.4). Abhängig von der Probenpräparation und entstehenden Abweichungen bei der horizontalen Befestigung des Klebebandes an der Fixiereinheit des Haftfestigkeitstesters sollte eine Klebebandbreite von 30 mm nicht überschritten werden. Getestet wurde die Vorrichtung mit haushaltsüblichem Klebeband (d: 48  $\mu$ m) und zeigte blasenfreie Applikationsergebnisse. Für das Einstellen der Rakelhöhe werden die Justierschrauben der Wägezellen bündig auf Aluminiumplattenhöhe eingestellt. Am Aluminiumraket befindliche Justierschrauben können genutzt werden, um nach Augenmaß eine gleichmäßige Rakelhöhe (Filz-bezogene Rakelkante zu Aluminiumplatte) auf Lichtspalt einzustellen. Die Verwendung eines Zehntelbleches erleichtert und verfeinert die Justierung.

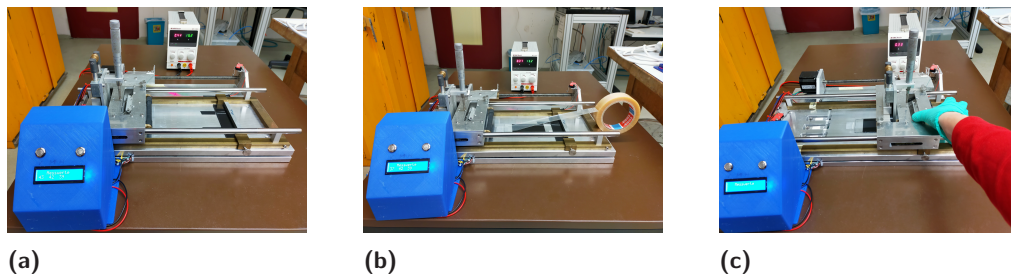
### Durchführung der Klebebandapplikation

Das eingesetzte transparente Klebeband Tesa<sup>®</sup> 4204 (s. Kap. 4.3.5) wird am zweiten Tag nach der Beschichtung mit Hilfe der Aufzugsvorrichtung auf die gereinigten bzw. funktionalisierten und UV-Farbe-beschichteten Glasoberflächen appliziert. Der verwendete Klebeband wird von Tesa für *Tape*-Tests empfohlen und wird auch für Haftfestigkeitstests in Druckereien eingesetzt<sup>13</sup>. Nach dem Anschalten der Stromversorgung am Netzteil befindet sich die Rakeleinheit auf Ausgangsposition am Endstopschalter 1. Eine Floatglasprobe wird mittig zur Rakelkantenlänge mit der kurzen Seite (50 mm) an den variabel einstellbaren Anschlag gelegt, welcher mit dem Messingrahmen verbunden ist (s. Abb. 62 (a)). Der Anfang des Klebebands wird ca. 2 – 3 cm hinter der Probe auf der gereinigten Aluminiumplatte mit dem Daumen fixiert. Anschließend wird das Klebeband mit einer durchgehenden Bewegung von der Rolle abgerollt (ca. 25 cm) und auch auf dem ersten

---

<sup>13</sup>E-Mail: tesa.IndustrieInternetanfragen@tesa.com, 05.06.2019

Zentimeter der Substratoberfläche fixiert. Am vorderen Teil der Rakeleinheit ist eine gumibeschichtete Führungsrolle befestigt. Das Klebeband wird in Kontakt mit dieser Rolle auf Spannung gehalten, sodass das Klebeband unter einem Winkel von ca.  $60^\circ$  und mit konstanter Geschwindigkeit auf die Oberfläche appliziert werden kann (s. Abb. 62 (b)). Am Endpunkt (Endstopschalter 2) wird das Ende des Klebebands am Messingrahmen fixiert. Das Rakel wird manuell entlastet, so dass das Klebeband auf der Fahrt zurück in die Ausgangsposition nicht nochmals von der Rakel angedrückt wird (s. Abb. 62 (c)). Die Probe wird entnommen und für mindestens 24 h, zur Ausbildung maximaler Haftkraft, bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Haftfestigkeitstests durchgeführt werden. Vorversuche zeigten viele Ausreißermessungen bei den Adhäsionstests nach zu kurzer Liegezeit der Proben nach der Klebebandapplikation (ca. 30 min).



**Abb. 62:** Klebebandapplikationsprozess: (a) Substratpositionierung, (b) Klebebandfixierung und Klebebandaufzug, (c) Verfahren der Rakeleinheit zurück in die Ausgangsposition.

## 5. Experimentelle Vorversuche – APTES- und HMDS-Funktionalisierung

In den nachfolgenden Kapiteln wird das bekannte Silan APTES genutzt, um den Einfluss von Prozessparametern in den angewendeten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften (stat./dyn. Kontaktwinkel) aufzuzeigen. In Kapitel 5.1 wird zunächst das Silan APTES vorgestellt. Nachfolgend wird in Kapitel 5.2 die Wiederholbarkeit der APTES-Funktionalisierung in Gasphase untersucht (s. Kap. 5.2.1). Weiterhin wird der Einfluss der thermischen Nachbehandlung (s. Kap. 5.2.2), der Funktionalisierungsdauer (s. Kap. 5.2.3) und der Haftfestigkeit (s. Kap. 5.2.4) untersucht. Die Untersuchungsergebnisse werden in der Tabelle 18 zusammengefasst.

### 5.1. 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)

3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) ist eines der bekanntesten und am weitesten verbreiteten Organotrialkoxysilane für die chemische und physikalische Modifizierung von Oxidoberflächen und wird als Kopplungsmittel zur Förderung der Adhäsion zwischen anorganischen und organischen Substraten eingesetzt (vgl. [163]; [222]). APTES wird weiterhin z. B. in Sol-Gel Prozessen ([244]; [245]), für DNA-Microarray-Anwendungen ([246]), zur Oberflächenmodifizierung von Glaskugeln, bioaktiven Gläsern und Glasfasern ([247]), zur Immobilisierung von Proteinen, Enzymen und Gold-Nanopartikeln ([248]; [211]; [249];

[152]), in der Chromatographie oder zur Förderung des adhäsiven Verhaltens von Verbundwerkstoffen, Beschichtungen oder Klebstoffverbindungen eingesetzt ([215]; [250]; [123]). Das APTES-Molekül besitzt die organofunktionelle Aminogruppe ( $\text{NH}_2$ ) und drei hydrolysierbare Ethoxygruppen (s. Kap. 2.4, Abb. 52) und kann unterschiedliche Oberflächenstrukturen ausbilden (vgl. [148, S. 12405]). APTES unterstützt z. B. das haftfeste Verbinden von Fluorpolymer zu Metall und Glasoberflächen (vgl. [251, S. 228]).

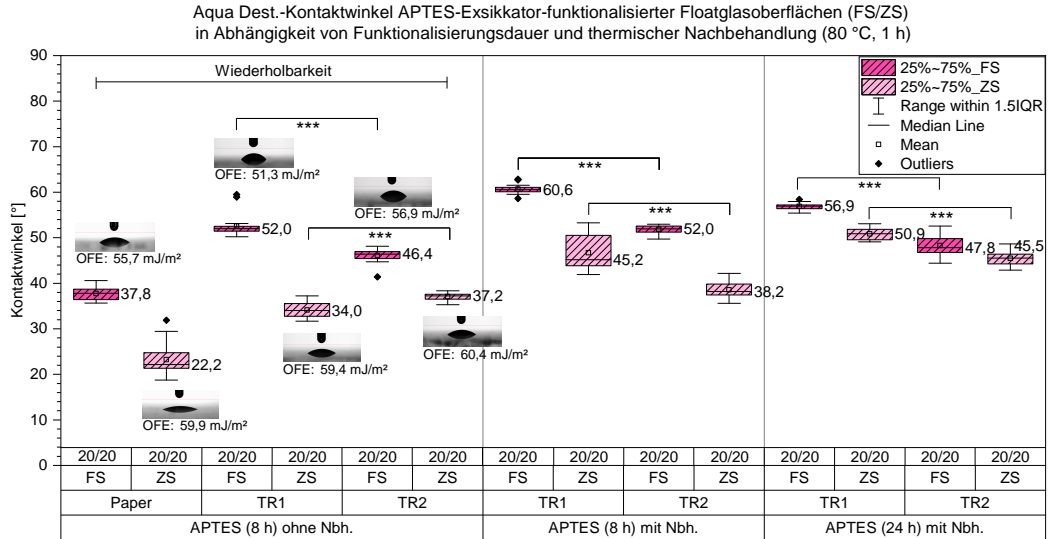
## 5.2. APTES-Funktionalisierung (Gasphase)

### 5.2.1. Wiederholbarkeit der APTES-Funktionalisierung

Nach Kapitel 4.1.7 gereinigte Floatglasproben wurden in einem Exsikkator-Klima von  $16 - 20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $15 - 17\text{ \% r. F.}$  mit dem Silan APTES über 8 h und 24 h funktionalisiert (Nachtabweichungen nicht berücksichtigt), anschließend mit Ethanol gereinigt und je nach Versuchsreihe, thermisch bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h im Trockenofen nachbehandelt, für mindestens 30 min bei Raumtemperatur abkühlen gelassen und anschließend in der Mini-Spülmaschine klargespült. Über die 8-stündige Funktionalisierung steigt die Temperatur im Exsikkator, in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen, zwischen  $1,2 - 2,3\text{ }^\circ\text{C}$  an. Die evaluierten Aqua Dest.-Kontaktwinkel sind exemplarisch in Abbildung 63 dargestellt. Die Kontaktwinkeldaten der Testflüssigkeiten Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol sind im Anhang L.1 in den Abbildungen 114, 115 und 116 dokumentiert.

Zur Untersuchung der Wiederholbarkeit wurden jeweils zwei Testreihen (TR1/TR2) à 16 Floatglasproben an unterschiedlichen Tagen für 8 h im Exsikkator funktionalisiert und entsprechende Kontaktwinkeldaten evaluiert. Weiterhin werden bereits veröffentlichte Kontaktwinkeldaten der Autorin mit in die Auswertungen einbezogen (s. Abb. 63, APTES (8 h)\_Paper, [252, S. 183]). Diese Proben wurden im Exsikkator-Klima  $20,0 - 21,5\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $16 - 17\text{ \% r. F.}$  funktionalisiert.

Die drei funktionalisierten Testreihen „**APTES (8 h) ohne Nbh.**“ zeigen beidseitig signifikant voneinander abweichende Benetzungseigenschaften. Auf der Feuerseite wurden  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  zwischen  $37,8^\circ$  und  $52,0^\circ$  ( $\Delta: 14,2^\circ$ ) und auf der Zinnseite zwischen  $22,2^\circ$  und  $37,2^\circ$  ( $\Delta: 15,0^\circ$ ) evaluiert. Nach den Untersuchungen von Takeda in Kapitel 4.1.2 wurden von der Autorin höhere Kontaktwinkel auf der Zinnseite erwartet, da Takeda eine höhere OH-Gruppendichte auf dieser aufzeigte. Auffällig sind weiterhin die signifikant niedrigeren  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  des veröffentlichten Datensatzes der Autorin ([252, S. 183]) im Vergleich zu den Testreihen TR1 und TR2. Die evaluierten Kontaktwinkel weisen darauf hin, dass das Exsikkator-Klima die Ausbildung der Benetzungseigenschaften wesentlich beeinflusste. Die Benetzungsunterschiede zwischen den Testreihen TR1 und TR2 – in ähnlichem Klima funktionalisiert – betragen auf der Feuerseite nur  $5,6^\circ$  und auf der Zinnseite nur  $3,2^\circ$ . Der Vergleich der Testreihe TR1 zu TR2 mittels Signifikanztest zeigt jedoch immer noch signifikante Benetzungsunterschiede (\*\*\*) (s. Tab. 81).



**Abb. 63:** Aqua Dest.-Kontaktwinkel APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) im Exsikkator. Die Wiederholbarkeit der Funktionalisierung wird anhand von 8 h APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen aufgezeigt (3 Testreihen). Die Kontaktwinkeldaten dokumentierten den Einfluss des Exsikkator-Klimas hinsichtlich der Benetzungseigenschaften der funktionalisierten Oberflächen. Weitere dargestellte Boxplots zeigen eine gesteigerte Hydrophobie der funktionalisierten Oberflächen durch eine einstündige thermische Nachbehandlung bei 80 °C im Trockenofen. Die Erhöhung der Funktionalisierungsdauer in Kombination mit der anschließenden thermischen Nachbehandlung führt zu geringeren Benetzungsdifferenzen im Vergleich von Feuer- und Zinnseite. Die Testreihen TR1 und TR2 8 h APTES-funktionalisierter Oberflächen (FS/ZS) mit thermischer Nachbehandlung weisen Benetzungsdifferenzen von 15,4° und 13,8° auf. Die 24 h funktionalisierten Oberflächen mit anschließender thermischer Nachbehandlung weisen reduzierte Benetzungsdifferenzen von 6,0° und 2,3° auf.

### 5.2.2. Einfluss der thermischen Nachbehandlung

Die einstündige thermische Nachbehandlung der Versuchsreihen TR1 und TR2 der Funktionalisierungen „APTES (8 h) mit Nbh.“ im Vergleich zu den Testreihen „APTES (8 h) ohne Nbh.“ führt beidseitig zu einer gesteigerten Hydrophobie (s. Abb. 63). Auf den Feuerseiten erhöhten sich der  $\theta_{H_2O}$  um 5,6° und 8,6° und auf den Zinnseiten um 1,0° und 11,2°. Weiterhin sind signifikante Benetzungsdifferenzen im Vergleich von Feuerseite TR1 zu TR2 und Zinnseite TR1 zu TR2 zu erkennen, wie auch signifikante Benetzungsunterschiede zwischen FS und ZS der Testreihen TR1 und TR2 (s. Abb. 63, Tab. 83). Die Zinnseite zeigt auch hier immer niedrigere  $\theta_{H_2O}$  als die Feuerseite.

### 5.2.3. Einfluss der Funktionalisierungsdauer

Die 24-stündige APTES-Funktionalisierung im Exsikkator mit anschließender thermischer Nachbehandlung bei 80 °C im Trockenofen führt auf den Feuerseiten der Testreihen (TR1/TR2) zu einer Senkung des Hydrophobierungsgrades im Vergleich zu den 8 h APTES-funktionalisierten und anschließend thermisch nachbehandelten Feuerseiten. Auf der Zinnseite führt die längere Funktionalisierungsdauer zu einer Erhöhung des Hydrophobierungsgrades. Die Verlängerung der Funktionalisierungsdauer in Kombination mit



der thermischen Nachbehandlung zeigt eine Annäherung der beiden Floatglasoberflächen hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften (s. Abb. 63).

#### 5.2.4. Einfluss auf die Haftfestigkeit

Im Kapitel 3.4 wurden bereits Haftfestigkeitstests an gereinigten Feuer- und Zinnseiten vorgestellt (s. Abb. 39 (l)). Die Zinnseite zeigte trotz festgestellter sehr ähnlicher OFE, im Vergleich zur Feuerseite (FS:  $51,8 \text{ mJ/m}^2$ ; ZS:  $51,2 \text{ mJ/m}^2$ ), höhere Haftkräfte. Die Zinnseite zeigte eine Haftkraft von  $6,2 \text{ N}$  und die Feuerseite eine Haftkraft von  $4,8 \text{ N}$ . Um einen ersten Eindruck über die Haftkraft APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (Gasphase) zu erhalten wurden diese mittels des *Spin-Coaters* (s. Kap. 4.3.2) mit der UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.2) beschichtet und anschließend unter Atmosphärenbedingungen in der Quarzglas-Inertbox mittels Aktiprint Bandtrockner unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtet. Die Tabelle 17 fasst die evaluierten Ergebnisse von statischer Kontaktwinkelmessung (Testflüssigkeit: Aqua Dest./Diiodmethan), Oberflächenenergie (OFE) mit dispersem und polarem Anteil, Hysterese ( $CAH$ ), Tropfenalter ( $DA$ ), sowie die ermittelten Adhäsionskräfte zusammen.

Die APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen zeigen deutlich höhere Haftkräfte im Bereich von  $8,1 - 8,5 \text{ N}$  im Vergleich zu den hydrophilen gereinigten Floatglasoberflächen. Im Vergleich zu den gereinigten und UV-Farbe-beschichteten Floatglasoberflächen mit festgestellten Haftkräften im Bereich  $7,2 - 8,4 \text{ N}$  (s. Abb. 39 (r)) bilden die APTES-funktionalisierten Proben lediglich spezifischere Haftkräfte aus.

Bei den Funktionalisierungen „8 h\_ohne Nbh.“ und „24 h\_mit Nbh.“ liegen die ermittelten Haftkräfte von Feuer- und Zinnseite, trotz der OFE-Differenz (FS:  $2,3 \text{ mJ/m}^2$ ; ZS:  $7,4 \text{ mJ/m}^2$ ), insbesondere auf der Zinnseite, sehr nah beieinander (s. Tab. 17). Die evaluierten OFE und  $\theta_{H_2O}$  korrelieren **nicht** mit den Haftkräften. Ins Auge sticht die Funktionalisierung „8 h\_m. Nbh.“ (grün markiert), mit deutlich höheren Haftkräften von  $8,5 \text{ N}$  auf der Zinnseite ( $\theta_{H_2O}$ :  $38,2^\circ$ ) im Vergleich zur Feuerseite mit  $8,1 \text{ N}$  ( $\theta_{H_2O}$ :  $60,6^\circ$ ).

Trotz festgestellter Benetzungsunterschiede von Feuer- und Zinnseite ( $\Delta$ :  $22,4^\circ$ ) und des OFE-Unterschieds (FS zu ZS) von  $7,6 \text{ mJ/m}^2$ , weisen die Aqua Dest.-Hysteresen ( $CAH$ ) geringe Differenzen auf ( $\Delta$ :  $1,4^\circ$ ). Die Hysterese ist auf der Zinnseite höher als auf der Feuerseite, korreliert mit den Haftkräften und bestätigt in diesem Fall die Eignung der Hysterese zur Indikation der Haftkraft. Das ermittelte Tropfenalter ( $DA$ ) zeigt mit  $14,30 \text{ s}$  eine klare Differenz zwischen Feuer- und Zinnseite. Die Erwartung, dass auch das Tropfenalter, als Indikator für die Haftkraft verwendet werden kann, kann vorerst nicht bestätigt werden.

Die DCA-Messungen mit der Testflüssigkeit Diiodmethan zeigen für die genannte Funktionalisierung „8 h\_m. Nbh.“ im Vergleich zu den Hysteresewerte der Testflüssigkeit Aqua Dest. ein gegenteiliges Hystereseverhalten (s. Tab. 17). Das evaluierte Tropfenalter der Testflüssigkeit Diiodmethan zeigt, wie bei der Testflüssigkeit Aqua Dest. ein höheres



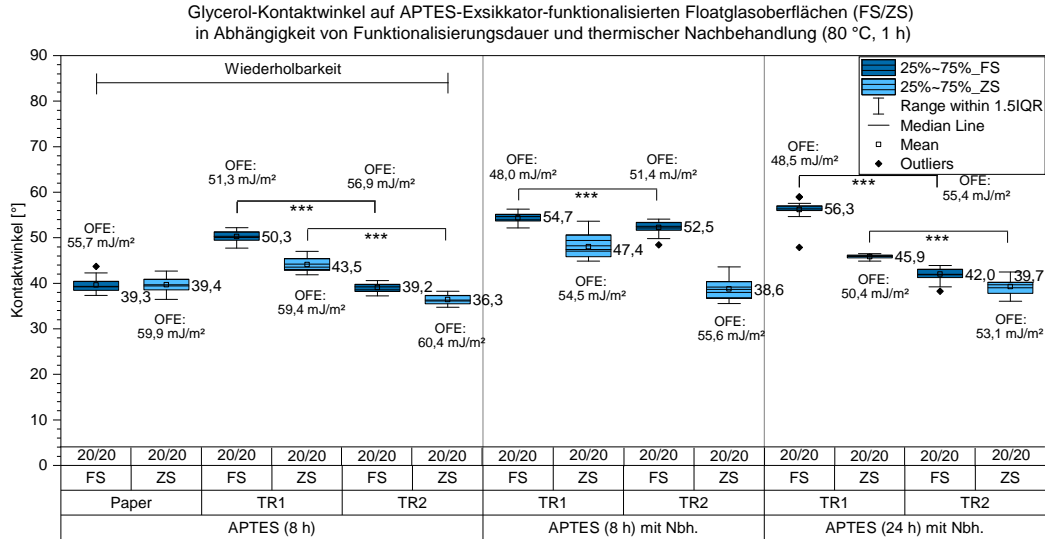
Tropfenalter auf der Feuerseite. Auf den APTES-funktionalisierten Oberflächen zeigen die Aqua Dest.-Messungen ein deutlich längeres Tropfenalter als die Diiodmethan-Messungen.

**Tab. 17:** Benetzungsverhalten APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen via Exsikkator. Proben wurden 8 h im Exsikkator ohne und mit folgender thermischer Nachbehandlung (80 °C, 1 h), sowie Proben für 12 h mit folgender thermischer Nachbehandlung funktionalisiert. Die funktionalisierten Proben wurden mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan statisch als auch dynamisch untersucht. Die funktionalisierten Proben wurden mittels *Spin-Coating* beschichtet, unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtet und Adhäsionstests durchgeführt.

APTES Funktionalisierung	Glasseite (FS ZS)	$\theta_{H_2O}$ (Median) [°]	OFE ( $\gamma_s^d$ ; $\gamma_s^p$ ) [mJ/m <sup>2</sup> ]	CAH (Median) [°]	DA (Median) [s]	Adhäsion (Median) [N]
8 h_o. Nbh._TR1	FS	52,0	51,3 (34,9; 16,4)	24,4	73,40	8,2
8 h_o. Nbh._TR2	ZS	37,2	60,4 (35,8; 34,5)	25,0	67,00	8,1
8 h_m. Nbh._TR1	FS	60,6	48,0 (36,8; 11,2)	28,6	97,70	8,1
8 h_m. Nbh._TR2	ZS	38,2	55,6 (30,1; 25,5)	30,0	83,40	8,5
24 h_m. Nbh._TR1	FS	56,9	49,0 (35,7; 13,3)	30,8	95,40	8,2
24 h_m. Nbh._TR2	ZS	45,5	53,0 (31,7; 21,3)	32,8	86,70	8,2
8 h_o. Nbh._TR1	FS	52,0	51,3 (34,9; 16,4)	22,8	46,40	8,2
8 h_o. Nbh._TR2	ZS	37,2	60,4 (35,8; 34,5)	32,0	56,90	8,1
8 h_m. Nbh._TR1	FS	60,6	48,0 (36,8; 11,2)	27,0	53,50	8,1
8 h_m. Nbh._TR2	ZS	38,2	55,6 (30,1; 25,5)	24,7	48,10	8,5
24 h_m. Nbh._TR1	FS	56,9	49,0 (35,7; 13,3)	37,2	67,20	8,2
24 h_m. Nbh._TR2	ZS	45,5	53,0 (31,7; 21,3)	21,1	44,60	8,2

### 5.2.5. Testflüssigkeit als Indikator für die Oberflächenenergie

Mittels der evaluierten Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol wurden die Oberflächenenergien (OFE) der drei Testreihen APTES (8 h) bestimmt. Trotz der festgestellten Aqua Dest.-Benetzungsunterschiede, z. B. zwischen der Feuerseite der Paper-Daten ([252, S. 183]) und der Feuerseite der Testreihe TR2, zeigt die Auswertung mit 55,7 mJ/m<sup>2</sup> und 56,9 mJ/m<sup>2</sup> eng beieinander liegende OFEs (s. Abb. 63, Tab. 86). Die Aqua Dest.-Kontaktwinkel korrelieren nicht mit den evaluierten Oberflächenenergien. Die Betrachtung der evaluierten Glycerol-Kontaktwinkel zeigt dagegen sehr deutlich eine Korrelation (s. Abb. 64). Je höher der Glycerol-Kontaktwinkel, desto niedriger fällt die zu erwartende Oberflächenenergie aus. Dies bestätigt sich auch bei den Testreihen 8 h und 24 h mit thermischer Nachbehandlung, sodass die Testflüssigkeit Glycerol als Indikator zur Ersteinschätzung der Oberflächenenergie APTES-Exsikkator-funktionalisierter Floatglasoberflächen verwendet werden kann.



**Abb. 64:** Evaluierte Glycerol-Kontaktwinkel an APTES-Exsikkator-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Der Vergleich evaluierte Glycerol-Kontaktwinkel mit den ermittelten Oberflächenenergien zeigt die Sensitivität der Testflüssigkeit Glycerol. Je höher der Glycerol-Kontaktwinkel, desto niedriger ist die zu erwartende Oberflächenenergie (OFE).

#### 5.2.6. Fazit der APTES-Funktionalisierung in der Gasphase

- Die Untersuchungen zur Wiederholbarkeit zeigen die Sensibilität der Funktionalisierung in Gasphase ( $\theta_{H_2O}$ ) in Bezug auf das Exsikkator-Klima (s. Abb. 63).
- Die thermische Nachbehandlung führt nach 8-stündiger Funktionalisierungsdauer beidseitig (FS/ZS) zu einer erhöhten Hydrophobie, jedoch nicht zu einer Reduzierung der Zweiseitigkeit. Die Aqua Dest.-Kontaktwinkel erhöhten sich um 1,0 – 11,2°.
- Die Verlängerung der Funktionalisierungsdauer von 8 h auf 24 h mit anschließender thermischer Nachbehandlung zeigt eine Annäherung der beiden Floatglasoberflächen hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit. Auf der Feuerseite führte die Behandlung zu einer Senkung des Hydrophobierungsgrades und auf der Zinnseite zu einer Erhöhung des Hydrophobierungsgrades.

Die evaluierten Aqua Dest.-Hysteresen zeigen beidseitig leicht erhöhte Werte. Auf der Feuerseite um 2,2° und auf der Zinnseite um 2,8°. Grund für die beidseitig erhöhten Hysteresewerte könnte eine erhöhte Rauigkeit der funktionalen Schicht sein, die sich durch die verlängerte Funktionalisierungsdauer ausgebildet hat (s. Howarter [139, S. 11144], Abb. 22). Die ermittelten Hysteresewerte liegen zwischen 24,4° und 32,8° und zeigen damit eine niedrigere Hysterese als die Untersuchungen von Flink ([141]) mit einer evaluierten Hysterese von 35,0° nach 4-stündiger Funktionalisierung in 10 mM (0,01 Mol/l) APTES/Toluol-Lösung mit einer Rauigkeit von 0,67 nm (s. Kap. 2.4.3).

Die Autorin geht davon aus, dass sich mit der durchgeführten Funktionalisierung in Gasphase eine Rauigkeit  $\leq 0,67$  nm mit einer geordneteren Molekülstruktur ausgebildet hat. Auch die, mittels Testflüssigkeit Diiodmethan, evaluierten Hysteresen

zeigen auf der Feuerseite deutlich erhöhte Werte ( $27,0^\circ$  zu  $37,2^\circ$  ( $\Delta$ :  $10,2^\circ$ )) im Vergleich zur Testflüssigkeit Aqua Dest. auf der Zinnseite nicht.

- Alle untersuchten APTES-funktionalisierten Floatgläser zeigen eine Zweiseitigkeit. Es wurden Benetzungsdifferenzen von Feuer- zu Zinnseite im Bereich  $2,3 - 18,0^\circ$  festgestellt.
- Die Zinnseite zeigt, im Vergleich zur Feuerseite, über alle angewendeten Funktionalisierungen niedrigere Aqua Dest.-Kontaktwinkel. Dies spricht für ein trägeres Hydrophobierungsverhalten der Zinnseite. Grund dafür könnte eine niedrigere OH-Gruppendichte auf der Zinnseite sein. Dies widerspricht den Ergebnissen von Takeda (s. Kap. 4.1.2).
- Die APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen zeigen erhöhte und spezifischere Haftkräfte im Vergleich zu den Adhäsionsmessungen an gereinigten Floatglasoberflächen und gereinigten + UV-Farbe-beschichteten Floatglasoberflächen (s. Kap. 3.4, Abb. 39).
- Die ermittelten Haftkräfte (s. Tab. 17) zeigen mit Ausnahme der Funktionalisierung „**8 h mit Nbh.**“ sehr ähnliche Werte im Bereich  $8,1 - 8,2$  N. Eine Abhängigkeit von Benetzung ( $\theta_{H_2O}$ ) und Haftkraft konnte bei diesen Varianten nicht festgestellt werden. Trotz starker Benetzungsdifferenzen (Feuer- zu Zinnseite) von  $14,8^\circ$  („**8 h ohne Nbh.**“) und  $11,4^\circ$  („**24 h mit Nbh.**“) konnte keine eindeutige Haftkraftänderung festgestellt werden. Die Methode „**8 h mit Nbh.**“ zeigt auch eine hohe Benetzungsdifferenz (Feuer- zu Zinnseite) mit  $\theta_{H_2O}$   $22,4^\circ$ , jedoch mit einhergehender klar erhöhter Haftkraft ( $8,5$  N) auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite ( $8,1$  N). Die Ergebnisse unterstützen den positiven Einfluss der guten Benetzbarkeit auf das Adhäsionsverhalten. Auch die Hysteresewerte (Testflüssigkeit: Aqua Dest.) zeigen höhere Werte auf der Zinnseite ( $30,0^\circ$ ) im Vergleich zur Feuerseite ( $28,6^\circ$ ).
- Das, durch dynamischen Kontaktwinkelmessungen (Testflüssigkeit: Aqua Dest. und Diiodmethan), ermittelte Tropfenalter korreliert **nicht** mit den ermittelten Haftkräften. Erwartet wurde, dass ein längeres Tropfenalter auf höhere Haftkräfte und ein kürzeres Tropfenalter auf geringere Haftkräfte hinweist. Dies konnte bei der Variante „**8 h mit Nbh.**“ nicht festgestellt werden.
- Die Funktionalisierungen zeigen keine eindeutige Abhängigkeit der Haftkraft von den Benetzungseigenschaften.
- Die Evaluierung der Oberflächenenergien APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen im Exsikkator und der Abgleich dieser Werte mit den Glycerol-Kontaktwinkeln zeigt die Sensitivität der Testflüssigkeit Glycerol gegenüber der Oberflächenenergie. Je höher der Glycerol-Kontaktwinkel, desto niedriger die erwartbare OFE.

**Tab. 18:** Zusammengefasste Untersuchungsergebnisse der APTES-Funktionalisierung in Gasphase auf die Benetzungseigenschaften (Testflüssigkeit: Aqua Dest.) der Floatglasoberflächen (FS/ZS).

Einflussgröße	FS	ZS
<b>Wiederholbarkeit</b> (Abweichendes Klima)	↘ FS_TR1 zu FS_TR2: $\Delta 14,2^\circ$	ZS_TR1 zu ZS_TR2: $\Delta 15,0^\circ$
<b>Wiederholbarkeit</b> (Ähnliches Klima)	↗ FS_TR1 zu FS_TR2: $\Delta 5,6^\circ$	ZS_TR1 zu ZS_TR2: $\Delta 3,2^\circ$
<b>Thermische Nachbehandlung</b>	↑	↑
	Steigerung Hydrophobie	
<b>Erhöhung Funktionalisierungsdauer</b>	↓	↓
	Reduzierung der Zweiseitigkeit	
<b>Aqua Dest.-Kontaktwinkel</b>	↑ schnellere Hydrophobierung	↓ trägere Hydrophobierung
<b>Benetzung vs. Haftfestigkeit</b>	Bessere Benetzung bedeutet nicht automatisch eine bessere Haftkraft	
<b>Sensitivität zu Oberflächenenergie</b>	Testflüssigkeit Glycerol	

### 5.3. APTES-Funktionalisierung (Flüssigphase)

In den folgenden Kapiteln wird zunächst der Einfluss der Piranhasäuren- und der alkalischen Reinigung auf das Hydrophobieverhalten von APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) in Flüssigphase untersucht (s. Kap. 5.3.1). Des Weiteren wird in Kapitel 5.3.2 der Einfluss einer Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf das Benetzungsverhalten in Flüssigphase APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen evaluiert und grafisch dargestellt. Zuletzt wird in Kapitel 5.3.3 der Einfluss der APTES-Konzentration auf das Benetzungsverhalten der Floatglasoberflächen untersucht.

#### 5.3.1. Einfluss von Piranhasäure- und alkalischer Reinigung auf die APTES-Funktionalisierung

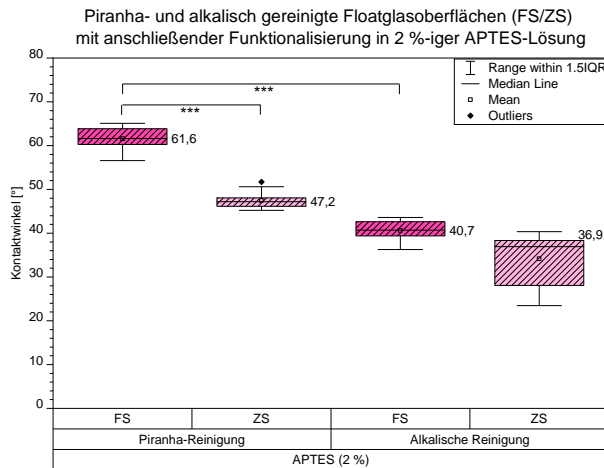
Um den Einfluss von unterschiedlichen Reinigungsmethoden, im Speziellen einer Säure-basierten Reinigungsmethode und einer Basen-basierten Reinigungsmethode, auf die nachfolgende APTES-Funktionalisierung in Flüssigphase zu untersuchen, wurden Floatglasproben mit einer Piranha-Reinigung und der im Kapitel 4.1 beschriebenen alkalischen Reinigung vorbereitet.

Um den Chemikalienverbrauch zu reduzieren wurden die Floatglaszuschnitte, wie in Abbildung 65 (b) zu sehen, für die Piranha-Reinigung manuell auf ein Format von ca. 4 x 5 cm gebrochen und mit der angesetzten Säure im Verhältnis 3 : 1 (Schwefelsäure : Wasserstoffperoxid) in einem 600 ml Becherglas gereinigt und oxidiert (1 Teil = 75 ml). Im Vorfeld wurden dafür Probenhalterungen aus säure- und hitzebeständigem PVDF-Material angefertigt. Nach 30 min werden die Proben einzeln mit einer säurebeständigen Pipette aus der Piranhasäure entnommen und kurz (ca. 3 s) in destilliertem, 60 °C heißem Wasser geschwenkt (2 Bechergläser - jeweils ein Durchgang) und anschließend in die Probenboxen

einsortiert und 7 Tage, wie bei der alkalischen Reinigungsmethode, bei Raumtemperatur konditioniert und danach mit einer angesetzten 2 %-igen APTES-Lösung (Ethanol/Wasser (95 : 5)) nach Kapitel 4.2.3 unter Einsatz von 108 ml Essigsäure (pH: 4.8) funktionalisiert. Der Versuch zeigt die Abhängigkeit des Funktionalisierungsergebnisses hinsichtlich der gewählten Reinigungsmethode (s. Abb. 65 (a)). Ergänzende Untersuchungen werden in Han ([38, S. 177]) aufgezeigt.

Die 2 %-ige APTES-Funktionalisierung von Säure-gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) erzeugt einen signifikant stärkeren Hydrophobierungseffekt von  $61,6^\circ/47,2^\circ$  im Vergleich zu den alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) mit  $40,7^\circ/36,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $20,9^\circ$  und  $10,3^\circ$ ). Der stärkere Hydrophobierungseffekt erklärt, warum bei der HMDS-Funktionalisierung im später folgenden Kapitel 5.4 in Anlehnung an die Untersuchungen von Prístavok ([243]), „nur“ Wasserkontaktwinkel von  $59 - 60^\circ$  auf der Feuerseite erreicht wurden und nicht Wasserkontaktwinkel im Bereich  $80 - 92^\circ$  (s. Kap. 5.4.2, Tab. 20).

Auch in Bezug auf das Benetzungsverhalten der unterschiedlich gereinigten Floatglasoberflächen können Unterschiede festgestellt werden. Während nach der alkalischen Reinigung stark hydrophile egalisierte Oberflächen erzeugt werden ( $\theta_{H_2O}$ :  $\approx 1^\circ$  (s. Kap. 4.1), zeigen Säure-gereinigte Floatglasoberflächen (FS/ZS)  $\theta_{H_2O}$  von  $\approx 24^\circ/\approx 18^\circ$  ( $\Delta$ :  $6^\circ$ ) nach Lazauskas ([39]) und somit **keinen** egalisierenden Benetzungseffekt. Dieser Benetzungsunterschied ist auch klar nach der hier durchgeführten APTES-Funktionalisierung erkennbar. Dort liegt die Differenz von FS/ZS bei  $14,4^\circ$ , während die alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen FS/ZS nur eine Differenz von  $3,8^\circ$  aufweisen.



**Abb. 65:** Die Abbildung (l) zeigt statische Kontaktwinkelmessungen mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. an Floatglasoberflächen (FS/ZS) auf, die mittels alkalischer Reinigung und mittels Piranhasäure-Reinigung (30 min) gesäubert und 1 Woche bei Raumtemperatur konditioniert wurden. Anschließend wurden die unterschiedlich gereinigten Proben in 2 %-iger APTES-Lösung (Ethanol/Wasser) für 1 h funktionalisiert und am 4. Tag nach der Funktionalisierung mittels statischer Kontaktwinkelmessung 15 Kontaktwinkel je Glasseite evaluiert. Die 2 %-ige APTES-Lösung wurde mit ca. 108 ml Essigsäure auf einen pH-Wert von 4.8 eingestellt. Die Abbildung (r) zeigt die durchgeführte ca.  $70^\circ\text{C}$  heiße Piranhasäure-Reinigung mit starkem Oxidationseffekt im Digestorium.

### 5.3.2. Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen

Die folgenden Untersuchungen zeigen die Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens 2 %-ig APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) hinsichtlich einer Atmosphären-Plasmavorbehandlung und einer nachfolgend durchgeführten thermischen Nachbehandlung. Die Floatglasproben wurden für alle Versuchsreihen nach Kapitel 4.1 vorbereitet und die 2 %-ige APTES-Lösung (raumtemperiert) nach Kapitel 4.2.3 hergestellt und mittels 108 ml Essigsäure auf einen pH-Wert von 4.8 eingestellt.

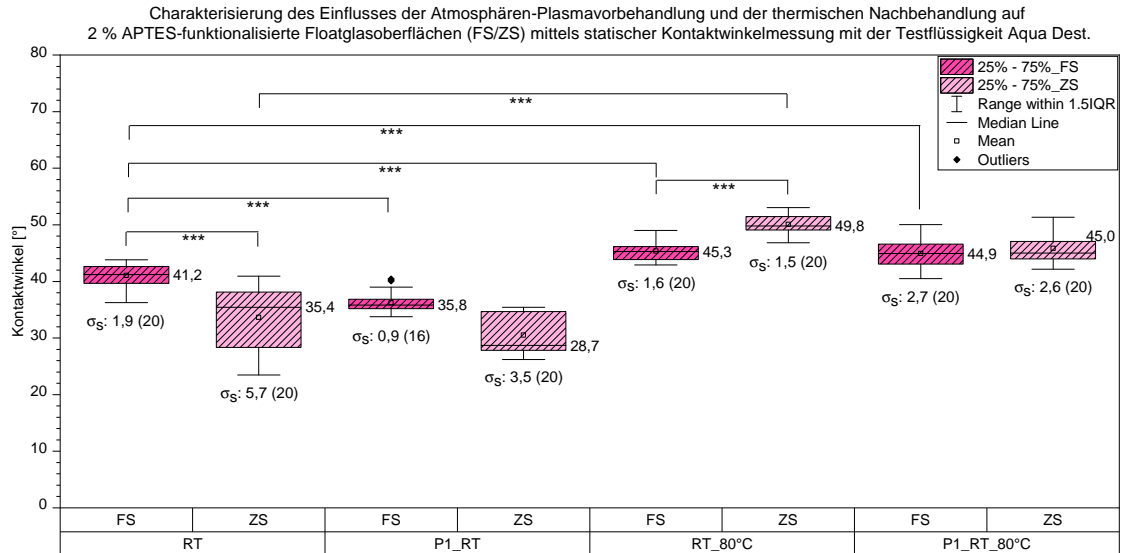
Für die Atmosphären-Plasmavorbehandlung wurde das Anlagen-Plasmagerät PZ2i der Firma Relyon in ein 3D-Drucksystem integriert und die alkalisch gereinigten und konditionierten Proben automatisiert mit einer Verweildauer von 1 s und mit einem Düsenabstand von 2 mm in Linien abgefahren und somit reproduzierbar im Plasma vorbehandelt ( $\varnothing_{Düse}$ : 12 mm).

Die thermische Nachbehandlung APTES-funktionalisierter Proben erfolgte für 30 min bei 80 °C im Trockenofen Memmert UN30 Plus. Die funktionalisierten Proben werden in der Mini-Spülmaschine gesammelt und am Ende des Versuchstages mit dem Programm P2 klargespült und anschließend in Probenboxen für 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert und am vierten Tag mittels statischer Kontaktwinkelmessung untersucht. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung mit Testflüssigkeit Aqua Dest. sind in der Abbildung 66 exemplarisch veranschaulicht. Die weiteren evaluierten Kontaktwinkeldaten der Testflüssigkeiten Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol sind im Anhang M.2 in den Abbildungen 117, 118 und 119 hinterlegt. Folgende APTES-Funktionalisierungen in Flüssigphase wurden durchgeführt, das jeweilige Benetzungsverhalten der Floatglasoberflächen (FS/ZS) evaluiert und Ergebnisse in entsprechenden Boxplots grafisch dargestellt:

- **RT**: APTES-Funktionalisierung der Floatglasoberflächen (FS/ZS) in 2 %-iger APTES-Lösung.
- **P1\_RT**: Atmosphären-Plasmavorbehandlung der Floatglasoberflächen (FS/ZS) mit anschließender APTES-Funktionalisierung in 2 %-iger APTES-Lösung.
- **RT\_80 °C**: APTES-Funktionalisierung der Floatglasoberflächen (FS/ZS) in 2 %-iger APTES-Lösung mit nachfolgender thermischer Nachbehandlung (80 °C, 30 min).
- **P1\_RT\_80 °C**: Atmosphären-Plasmavorbehandlung der Floatglasoberflächen (FS/ZS) mit anschließender APTES-Funktionalisierung in 2 %-iger APTES-Lösung und nachfolgender thermischer Nachbehandlung (80 °C, 30 min).

Wird vor der APTES-Funktionalisierung „RT“ eine Atmosphären-Plasmavorbehandlung an den Floatglasoberflächen durchgeführt (s. „P1\_RT“) ist eine signifikante Abnahme des Aqua Dest.-Kontaktwinkels von 41,2° auf 35,8° auf der Feuerseite und auf der Zinnseite von 35,4° auf 28,7° zu erkennen (s. Tab. 104). Der Kontaktwinkeldatensatz auf der Zinnseite („P1\_RT“, s. Tab. 103) wurde, aufgrund einer nicht vorliegenden Normalverteilung, statistisch nicht weiter ausgewertet.





**Abb. 66:** Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbereitung und der thermischen Nachbehandlung auf 2 %-ig APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel/Glasseite mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. evaluiert.

Erfolgt nach der APTES-Funktionalisierung „RT“ eine 30-minütige thermische Nachbehandlung bei 80 °C („RT\_80 °C“), ist eine signifikante Zunahme des Aqua Dest.-Kontaktwinkels auf der Feuerseite von 41,2° auf 45,3° und auf der Zinnseite von 35,4° auf 49,8° zu erkennen (s. Tab. 106, 105).

Bei der Funktionalisierung „RT“ und „RT\_80 °C“ konnten signifikante Benetzungsunterschiede von Feuer- zu Zinnseite von 5,8° und 4,5° identifiziert werden (s. Tab. 96, 99). Bei der Methode „P1\_RT“ sogar von 7°.

Die Funktionalisierung „P1\_RT\_80 °C“ führt, im Vergleich zu den anderen Funktionalisierungen, zu einer unerwarteten Egalisierung der Benetzbarkeit von Feuer- und Zinnseite. Dies zeigen auch die ermittelten Oberflächenenergien mit 51,9 mJ/m<sup>2</sup> auf der Feuerseite und 51,7 mJ/m<sup>2</sup> auf der Zinnseite. Die Vor- und die Nachbehandlung für sich alleine führten nicht zu einer Egalisierung.

Die thermischen Nachbehandlungen, angewendet bei den Methoden „RT\_80 °C“ und „P1\_RT\_80 °C“, wirken sich im Vergleich zu den Datensätzen „RT“ und „P1\_RT“ vor allem auf die Benetzungshomogenität der Zinnseite aus. Die Funktionalisierungen ohne thermische Nachbehandlungen weisen eine Streuung von  $\sigma$ : 5,7° und  $\sigma$ : 3,5° auf, während die Funktionalisierungen mit thermischer Nachbehandlung kleinere Streuungen, mit  $\sigma$ : 1,5° und  $\sigma$ : 2,6° aufweisen.

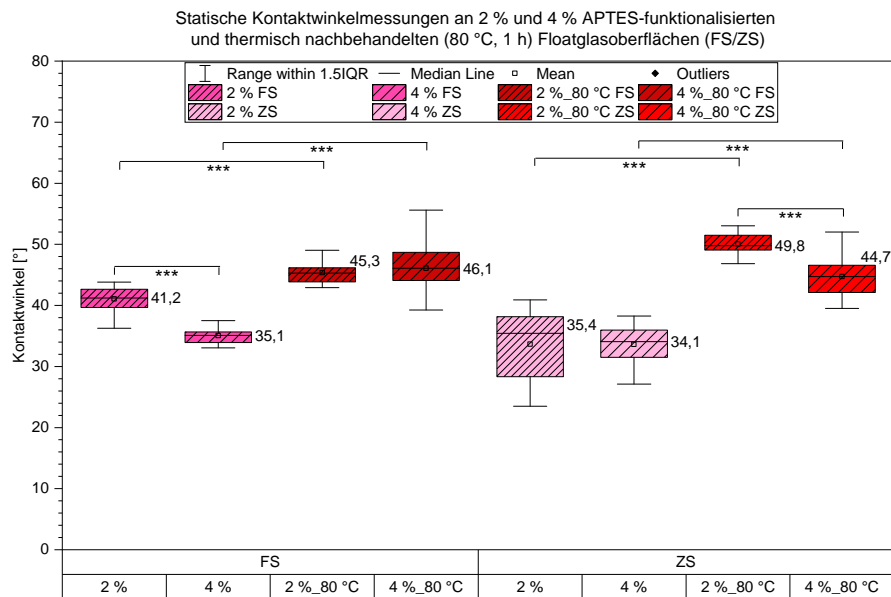
Die Abbildung 66 zeigt weiterhin, dass sich insbesondere die Benetzungseigenschaften auf der Zinnseite mit den angewendeten Methoden gut steuern lassen. Es wurden steigende Aqua Dest.-Kontaktwinkel von 28,7° („P1\_RT“), 35,4° („RT“), 45,0° („P1\_RT\_80 °C“) und 49,8° („RT\_80 °C“) erzielt. Die Benetzungseigenschaften der Feuerseite veränderten sich vergleichsweise weniger (35,8° („P1\_RT“), 41,2° („RT“), 44,9° („P1\_RT\_80 °C“) und 45,3° („RT\_80 °C“)).

### 5.3.3. Einfluss der Konzentration auf die Benetzbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der APTES-Konzentration auf die Benetzungseigenschaften alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS) untersucht. Es werden statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen evaluiert. Die alkalisch gereinigten Floatgläser wurden in einer 2 %- und 4 %-igen APTES-Lösung (133 ml Essigsäure, pH: 4.8) funktionalisiert und, je nach Versuchsreihe, thermisch für 30 min bei 80 °C im Memmert Ofen nachbehandelt. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen sind in Abbildung 67 dargestellt.

Die Konzentrationserhöhung von 2 % (12 g) APTES auf 4 % (24 g) APTES wirkt sich überraschenderweise auf der Feuerseite verringernd auf den Aqua Dest.-Kontaktwinkel aus. Der Aqua Dest.-Kontaktwinkel sinkt von 41,2° auf 35,1°. Auf der Zinnseite bewirkt die Konzentrationserhöhung keinen signifikanten Benetzungsunterschied.

Die thermische Nachbehandlung der funktionalisierten Proben sorgt, wie auch schon im Kapitel 5.2.2 festgestellt, für einen höheren Aqua Dest.-Kontaktwinkel auf beiden Glasseiten. Im Gegensatz zur Feuerseite zeigt die Zinnseite nach der thermischen Behandlung Benetzungsunterschiede in Abhängigkeit von der Konzentration.



**Abb. 67:** Statische Kontaktwinkelmessung mit Testflüssigkeit Aqua Dest. an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Die alkalisch gereinigten Floatglasproben wurden in 2 %- und 4 %-iger APTES-Lösung funktionalisiert und je nach Versuchsreihe thermisch für 30 min bei 80 °C nachbehandelt.

#### 5.3.4. Fazit der APTES-Funktionalisierung in Flüssigphase

- Die vorangehende Reinigungsmethode (sauer/basisch) beeinflusst signifikant das Benetzungsverhalten 2 %-APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). Gegenüber der alkalisch gereinigten Feuerseite erhöht sich der  $\theta_{H_2O}$  von  $40,7^\circ$  auf  $61,6^\circ$  und auf der Zinnseite von  $36,9^\circ$  auf  $47,2^\circ$ , sorgt also für eine stärkere Hydrophobierung der funktionalisierten Oberflächen.
- Der Benetzungsunterschied APTES-funktionalisierter Feuer- und Zinnseite wird durch die Säure-basierte Reinigungsmethode verstärkt. Die alkalisch gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen weisen nur eine kleine Benetzungsdifferenz von  $3,8^\circ$  auf, während die Säure-gereinigten und funktionalisierten Floatglasoberflächen eine Benetzungsdifferenz von  $14,4^\circ$  aufweisen.
- Die angewendete Atmosphären-Plasmavorbereitung führt auf der Feuerseite zu einer Verringerung des  $\theta_{H_2O}$  von  $41,2^\circ$  auf  $35,7^\circ$  ( $\Delta: 5,5^\circ$ ) und auf der Zinnseite von  $35,4^\circ$  auf  $28,7^\circ$  ( $\Delta: 6,7^\circ$ ).
- Die APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen mit nachfolgender thermischer Nachbehandlung zeigen beidseitig steigende  $\theta_{H_2O}$  im Vergleich zur Variante ohne thermische Nachbehandlung. Auf der Feuerseite erhöht sich der  $\theta_{H_2O}$  von  $41,2^\circ$  auf  $45,3^\circ$  ( $\Delta: 4,1^\circ$ ) und auf der Zinnseite von  $35,4^\circ$  auf  $49,8^\circ$  ( $\Delta: 14,4^\circ$ ).
- Die Kombination von Atmosphären-Plasmavorbereitung und thermischer Nachbehandlung führt zu einer Egalisierung der funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) hinsichtlich der Benetzungseigenschaften mit ermittelter Oberflächenenergie von  $51,9 \text{ mJ/m}^2$  und  $51,7 \text{ mJ/m}^2$ .
- Die durchgeführten Methoden beeinflussen stark die Benetzungseigenschaften der Zinnseite und weniger stark die Benetzungseigenschaften der Feuerseite (s. Abb. 66).
- Die Konzentrationserhöhung von 2 % (12 g) auf 4 % (24 g) APTES wirkt sich auf der Feuerseite überraschenderweise verringernd auf den  $\theta_{H_2O}$  aus. Der  $\theta_{H_2O}$  sinkt von  $41,2^\circ$  auf  $35,1^\circ$  ( $\Delta: 6,1^\circ$ ). Auf der Zinnseite bewirkt die Konzentrationserhöhung keinen signifikanten Benetzungsunterschied.
- Die thermische Nachbehandlung der 2- und 4 %-igen APTES-Lösung bewirkte eine beidseitige Erhöhung der Hydrophobie.
- Die erlangten Erkenntnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tab. 19:** Einfluss von vorangegangener Reinigung, Atmosphären-Plasmavorbehandlung, thermischer Nachbehandlung und Konzentrationserhöhung auf die Benetzungseigenschaften APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) in Flüssigphase.

Einflussgröße	FS	ZS
Piranha-Reinigung	↑	↑
Alkalische Reinigung	↓	↓
Atmosphären-Plasmavorbehandlung	↓	↓
Thermische Nachbehandlung	↑	↑
Atmosphären-Plasmavorbehandlung + Thermische Nachbehandlung	↓ Reduzierung der Zweiseitigkeit	↓
Konzentrationserhöhung (2 % auf 4 %)	↓	Invarianz
Konzentrationserhöhung + thermische Nachbehandlung	Invarianz	↓

#### 5.4. HMDS-Funktionalisierung (Flüssigphase)

Die folgenden Kapitel stellen das Disilazan HMDS vor. Durchgeführte Vorversuche der Autorin orientieren sich hauptsächlich an der Dissertation von Prístavok ([243]). Im Gegensatz zu der wissenschaftlichen Arbeit von Prístavok, verwendet die Autorin statt einer Säure-basierten Glasreinigung, die alkalische Reinigung nach Kapitel 4.1.7 und anstatt Mikroskopglasobjektträgern Floatglas zur Funktionalisierung (s. Kap. 4.1.3).

##### 5.4.1. Hexamethyldisilazan (HMDS)

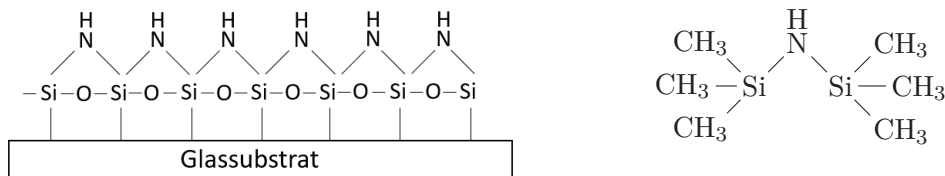
Hexamethyldisilazan (HMDS) wird als Haftvermittler, z. B. für Lithografieprozesse, Halbleiteranwendungen (z. B. *Integrierte Schaltung*, *Integrated circuit (IC)*-Prozesse), für die Proteinhaftung oder in Sol-Gel-Prozessen eingesetzt. HMDS wurde zuerst im U. S. Patent 3,549,368 im Jahr 1970 von R. H. Collins und F. T. Devers beschrieben (vgl. [253, S. 2628]; [254]).

HMDS ist giftig, farblos, stark flüchtig, feuchtigkeitsempfindlich ([255]; [253]) und leicht entzündlich mit einem Siedepunkt bei 125 °C bei 1.013 hPa, und wird auch als Hydrophobierungsmittel eingesetzt (vgl. [255, S. 2]; [253, S. 2628]). HMDS besitzt mit H–N eine Amino-Kopfgruppe (s. Abb. 68 (r)) und wird verbreitet über den YES-HDMS Ofen (Yield Engineering) (vgl. [251, S. 229]; [256, S. 347]), in (verdünnter) Flüssigphase (vgl. [257, S. 696]; [243, S. 50]; [258, S. 1150]) oder über das *Spin Coating*-Verfahren appliziert (vgl. [212, S. 2997]).

Die HMDS-Moleküle reagieren mit den OH-Gruppen auf der oxidierten Glasoberfläche (s. Abb. 68 (l)) zu Trimethylsilylgruppen ( $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ) unter Abspaltung von Ammoniak (vgl. [259, S. 520]). Eine besondere Eigenschaft von HMDS ist, dass es sich **nur** an die

Oberfläche bindet und sich nicht mit Nachbarmolekülen vernetzt und bildet so nur eine Einzelschicht (*engl.: monolayer*) auf dem Substrat aus (vgl. [260, S. 4726]).

Für HMDS wurde mittels des pH-Meters (kalibriert auf 7.00/10.01 bei 25 °C) ein pH-Wert von 9.7 (20,4 °C) bestimmt.



**Abb. 68:** HMDS funktionalisierte Glasoberfläche (l) und HMDS-Molekül (r).

Prístavok ([243, S. 50]) untersuchte bereits mittels HMDS die Korrelation grenzflächen-energetischer Größen und Haftungseigenschaften an Glasmodelloberflächen (Glasobjekt-träger Marienfeld, 76 x 26 x 1 mm). Durch die Veränderung der Funktionalisierungsdauer und der Verdünnung des HMDS weisen die Glasoberflächen nach der Funktionalisierung unterschiedliche Benetzungseigenschaften auf. In Gasphase  $\theta_{H_2O} \leq 50^\circ$ , in Flüssigphase 10 : 1 (Cyclohexan : HMDS)  $\theta_{H_2O}$  von  $50 - 80^\circ$  und in reinem HMDS  $\theta_{H_2O}$  von  $80 - 92^\circ$  (vgl. [243, S. 50]).

Voigt ([255, S. 2 – 3]) erzielte auf einer O<sub>2</sub>-Plasma-vorbehandelten Siliziumoberfläche mit anschließendem *dehydration bake* (DHB) bei 180 °C für 10 min und folgender HMDS-Funktionalisierung einen  $\theta_{H_2O}$  von  $65^\circ$ . Nach der O<sub>2</sub>-Plasmavorbehandlung zeigten sich zunächst  $\theta_{H_2O}$  von  $14^\circ$ . Der zusätzlich angewendete DHB führte zur Entfernung von physikalisch gebundenem Wasserabsorbat an der Siliziumoberfläche (vgl. [261, S. 1], s. a. Kap. 1) und zu hydrophilerem Benetzungsverhalten mit  $\theta_{H_2O}$  von  $10^\circ$ .

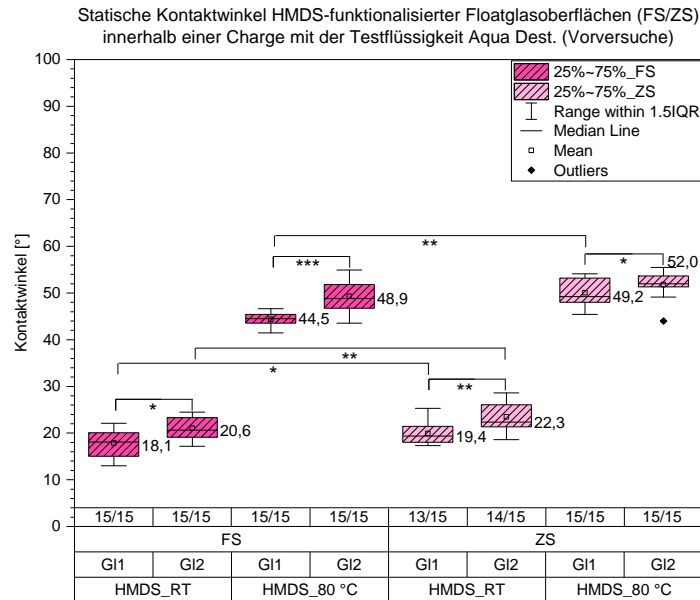
Die beispielhaft genannte Literatur zeigt exemplarisch die unterschiedliche Ausprägung des Benetzungsverhaltens ( $\leq 50 - 92^\circ$ ) von HMDS-funktionalisierten Siliziumoberflächen in Abhängigkeit von der Applikationsmethodik und Vorbehandlung auf.

#### 5.4.2. Vorversuche HMDS-Funktionalisierung

In durchgeführten Vorversuchen zur Funktionalisierung von Floatglasoberflächen mittels HMDS wurden die Proben nach Kapitel 4.2.4 funktionalisiert und anschließend mit Ethanol abgerakelt. Danach wurden die Proben jedoch zunächst für 60 min im Exsikkator mit Silica Gel (150 g) gefüllter Kristallisierschale zur Abdunstung des Ethanols gelagert, **nicht** thermisch nachbehandelt, sondern nach der Beendigung des Versuchstages gesammelt und mit dem Spülmaschinenprogramm P2 klargespült. Eine Woche nach der Funktionalisierung wurden an jeweils 2 Stichproben (G11/G12) aus **einer** funktionalisierten Charge je Testflüssigkeit (Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol, Glycerol) statische Kontaktwinkelmessungen nach Kapitel 3.2 an der Feuer- und Zinnseite durchgeführt.

In Abbildung 69 sind exemplarisch die evaluierten Aqua Dest.-Kontaktwinkel der HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) aufgezeigt, signifikante Unterschiede gekennzeichnet, der entsprechende Kontaktwinkel-Median und die ermittelten Oberflächen-

energien in Tabelle 20 dokumentiert. Entsprechende Boxplots zu den Testflüssigkeiten Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol sind im Anhang in den Abbildungen 120, 121 und 122 dokumentiert. Die zugehörigen Tabellen zur Prüfung der Kontaktwinkeldaten-sätze auf Normalverteilung und Signifikanz sind im Anhang N.1 und N.3 dokumentiert. Eine Übersicht der Kontaktwinkelbereiche der Testflüssigkeiten Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol sind im Anhang N.5 hinterlegt.



**Abb. 69:** Zusammengefasste Darstellung von evaluierten statischen Kontaktwinkeldaten (Testflüssigkeit Aqua Dest.) auf unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen („HMDS\_RT“/„HMDS\_80 °C“). Untersucht wurden zwei Stichproben (G1/G2) aus **einer** funktionalisierten Charge (8 Substrate/Charge). Es treten signifikante Benetzungsunterschiede in Abhängigkeit von der Funktionalisierungsmethode, im Vergleich von Feuer- und Zinnseite einer Testreihe und im Vergleich von Feuerseite zu Feuerseite und von Zinnseite zu Zinnseite der TR1 und TR2 auf.

Die evaluierten  $\theta_{H_2O}$  (s. Abb. 69) zeigen ein deutlich differenzierbares Benetzungsverhalten ( $\Delta$ :  $\approx 30,0^\circ$ ) beim Vergleich der Funktionalisierungsmethode „HMDS\_RT“ mit „HMDS\_80 °C“. Die Methode „HMDS\_RT“ (G1/G2) zeigt auf der Feuerseite  $\theta_{H_2O}$  von  $18,1^\circ/20,8^\circ$  und auf der Zinnseite von  $19,4^\circ/22,3^\circ$ . Die Methode HMDS\_80 °C (G1/G2) zeigt auf der Feuerseite  $\theta_{H_2O}$  von  $44,5^\circ/48,9^\circ$  und auf der Zinnseite von  $49,2^\circ/52,0^\circ$ .

Trotz der Untersuchung zweier Stichproben aus ein und derselben Funktionalisierungscharge treten Median-Abweichungen von  $2,5^\circ$  bis zu  $4,4^\circ$  auf und weisen damit ein signifikant abweichendes Benetzungsverhalten auf. Der Signifikanztest zeigt schwache (\*) bis starke (\*\*\*) Ausprägungen im Vergleich der jeweiligen Proben G11 und G12. Auch können wieder signifikante Unterschiede im Vergleich der Feuer- und Zinnseiten festgestellt werden.

Die Glasseiten-spezifische Bestimmung der Oberflächenenergie bestätigt die Benetzungsunterschiede der Testflüssigkeit Aqua Dest. Bei der Methode „HMDS\_RT“ liegt die OFE zwischen  $59,3 \text{ mJ/m}^2$  und  $60,7 \text{ mJ/m}^2$  und bei der Methode „HMDS\_80 °C“ zwischen  $44,8 \text{ mJ/m}^2$  und  $47,5 \text{ mJ/m}^2$  (s. Tab. 20).



**Tab. 20:** Exemplarisch aufgezeigte evaluierte statische Kontaktwinkelbereiche (Testflüssigkeit: Aqua Dest.) von Feuer- und Zinnseite zweier untersuchter Stichproben aus der Charge HMDS\_RT und HMDS\_80 °C mit ermittelten Oberflächenenergien und ihren dispersen und polaren Anteilen.

Methode	$\theta_{H_2O}$		OFE			
	$FS_{Gl1/Gl2}$ [°]	$ZS_{Gl1/Gl2}$ [°]	$FS_{Gl1}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$FS_{Gl2}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$ZS_{Gl1}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$ZS_{Gl2}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
HMDS_RT	18,1/20,8	19,4/22,3	<b>59,3</b>	<b>60,7</b>	<b>59,7</b>	<b>60,2</b>
			$\lambda^d_s$ : 22,6	$\lambda^d_s$ : 23,7	$\lambda^d_s$ : 24,5	$\lambda^d_s$ : 25,4
			$\lambda^p_s$ : 36,7	$\lambda^p_s$ : 37,0	$\lambda^p_s$ : 35,2	$\lambda^p_s$ : 34,9
HMDS_80 °C	44,5/48,9	49,2/52,0	<b>47,5</b>	<b>46,5</b>	<b>45,9</b>	<b>44,8</b>
			$\lambda^d_s$ : 23,2	$\lambda^d_s$ : 25,3	$\lambda^d_s$ : 24,3	$\lambda^d_s$ : 25,4
			$\lambda^p_s$ : 24,3	$\lambda^p_s$ : 21,2	$\lambda^p_s$ : 21,6	$\lambda^p_s$ : 19,4

Die beschriebenen statischen Kontaktwinkel wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit ([262]) von der Autorin ermittelt. Aufgrund der hohen Anzahl zu funktionalisierender Substrate, der Verdunstung des HMDS über die Funktionalisierungszeit und des niedrigen Siedepunktes von 125 °C, wurde über beide Methoden hinweg ein und dieselbe HMDS-Flüssigkeit verwendet, und nach Bedarf, mit neuem HMDS aufgefüllt, um durch die Verdunstung entstehende Verluste auszugleichen. Für die Hauptversuche werden die oben genannten HMDS-Funktionalisierungen mit jeweils frischem HMDS durchgeführt. Bei diesen Versuchen wird auf die Abdunstung im Exsikkator verzichtet. Dafür werden die funktionalisierten Proben thermisch nachbehandelt (s. Kap. 4.2.4).

Weiter durchgeführte Funktionalisierungen mit einer 2 %-igen HMDS Ethanol/Wasser-Lösung nach Kapitel 4.2.3 zeigten auf der Feuerseite einen  $\theta_{H_2O}$  von 11,8° und auf der Zinnseite von 23,1° und wiesen damit ähnliche Kontaktwinkel im Vergleich zu der Methode „HMDS\_RT“ auf. Aus diesem Grund werden für die Hauptversuche die Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_80 °C“ nach Kapitel 4.2.4 und die Funktionalisierung in der Gasphase über 24 h nach Kapitel 4.2.2 angewendet.

## 6. Versuchsplanung

Die vorangegangenen experimentellen Vorversuche mit dem Silan APTES und dem Disilazan HMDS zeigen die Möglichkeit auf mit ein und demselben Silan unterschiedliche Benetzungszustände auf alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) zu erzeugen. Diese Erkenntnisse werden folgend genutzt, um entsprechende Versuchspläne für die Funktionalisierung von Floatglasoberflächen mittels der Silane APTES, MPS, MPTMS und des Disilazans HMDS zu erstellen. Mit jedem Silan bzw. dem Disilazan HMDS sollen möglichst drei klar differenzierbare Benetzungszustände im Bereich der „guten“ Benetzung ( $\theta_{H_2O}$ : 0 – 90°) auf den Floatglasoberflächen (FS/ZS) erzeugt werden. Das folgende Kapitel 6 geht auf die Versuchsplanung der finalen Untersuchungen hinsichtlich des Benetzungs- und Adhäsionsverhaltens funktionalisierter Floatglasoberflächen ein.

Die Floatglasproben (s. Kap. 4.1.3) werden sowohl in Gasphase (s. Kap. 4.2.2), als auch in Flüssigphase nach Kapitel 4.2.3 und 4.2.4, mittels der Silane APTES, MPS, MPTMS und des Disilazans HMDS funktionalisiert. In der Tabelle 21 sind die eingesetzten Silane bzw. das Disilazan, die angewendeten Funktionalisierungen, die verwendeten Konzentrationen und Temperierungen, sowie die Anzahl der zu funktionalisierenden Proben pro Testreihe (TR) aufgelistet.

**Tab. 21:** Übersicht durchzuführender Funktionalisierungen in Gas- und Flüssigphase unter Einsatz der Silane APTES, MPS, MPTMS und des Disilazans HMDS. Angegeben werden die eingesetzte Silan/Disilazan-Konzentration und ihre Funktionalisierungstemperatur (RT = Raumtemperatur) und die Anzahl zu funktionalisierender Floatgläser pro Testreihe (TR).

Funktionalisierung von Floatglasoberflächen (FS/ZS)					
Silan/ Disilazan	Gasphase Kap. 4.2.2	Flüssigphase Kap. 4.2.3	Flüssigphase Kap. 4.2.3	Flüssigphase Kap. 4.2.4	Flüssigphase Kap. 4.2.4
Konzentration	100 % (RT)	2 % (RT)	8 % (RT)	100 % (RT)	100 % (80 °C)
Proben/TR	16 Stk.	40 Stk.	40 Stk.	40 Stk.	40 Stk.
APTES	TR1/TR2	TR1/TR2	TR1/TR2	-	-
MPS	TR1/TR2	TR1/TR2	TR1/TR2	-	-
MPTMS	TR1/TR2	TR1/TR2	TR1/TR2	-	-
HMDS	TR1/TR2	-	-	TR1/TR2	TR1/TR2

Die Gemeinsamkeit aller funktionalisierten Floatglasproben ist die vorherige alkalische Reinigung und Konditionierung nach Kapitel 4.1.7, das Abrakeln der Oberflächen mit Ethanol nach der Funktionalisierung, die einstündige thermische Nachbehandlung bei 80 °C im Trockenofen und die nach 30 min Abkühlzeit folgende Klarspülung der funktionalisierten Proben in der Mini-Spülmaschine. Auf eine Atmosphären-Plasmavorbehandlung, wie in Kapitel 5.3.2 angewendet, wurde verzichtet. Die Vorbehandlung von vier Floatglasproben, Feuer- und Zinnseite, hätte einen Zeitaufwand von ca. 20 min (10 min/Glasseite) erfordert und dementsprechend für 8 Floatglasproben 40 min. Da die Funktionalisierungen, insbesondere die in Flüssigphase, schon einen ganzen Versuchstag einnehmen, wurde auf die Plasmavorbehandlung der Floatglasproben verzichtet.

Die thermische Nachbehandlung führt nach Metwalli ([217, S. 2727]) zur chemischen Stabilisierung der Funktionalisierung und wurde deshalb auf alle funktionalisierten Floatglasproben der Hauptversuche angewendet.

Untersuchungen von Mittal und O’Kane ([222, S. 96], s. Kap. 2.4.3) zeigen u. a. im Vergleich der Wasserkontaktwinkel direkt nach der APTES-Funktionalisierung und über die folgenden 72 h der Lagerung bzw. Konditionierung eine Erhöhung der Hydrophobie. Die APTES-funktionalisierten Metallsubstrate weisen nach der Funktionalisierung einen  $\theta_{H_2O}$  von  $39^\circ$  und nach 72 h einen  $\theta_{H_2O}$  von  $54^\circ$  auf ( $\Delta$ :  $15^\circ$ ). Um die Wiederholbarkeit der Funktionalisierungsergebnisse zu verbessern werden die funktionalisierten Floatglasproben der vorliegenden Arbeit zunächst für drei Tage bei Raumtemperatur konditioniert bevor statische und dynamische Benetzungsprüfungen durchgeführt werden.

Mit jedem Silan bzw. Disilazan werden eine Versuchsreihe in Gasphase und zwei Versuchsreihen in Flüssigphase funktionalisiert (s. Tab. 21). Pro Versuchsreihe werden zwei Testreihen (TR1/TR2) funktionalisiert. Die zwei Testreihen dienen sowohl zur Einschätzung der Wiederholbarkeit der angewendeten Funktionalisierung, als auch zur Erzeugung von ausreichendem Probenmaterial für die durchzuführenden Messzyklen und die später folgenden Haftfestigkeitstests (s. Abb. 6.1).

Die Funktionalisierung in der Gasphase (s. Kap. 4.2.2) wird mit allen Silanen (APTES, MPS, MPTMS) und dem Disilazan HMDS durchgeführt. In den beiden Testreihen (TR1/TR2) werden jeweils 16 Floatglasproben, entspricht in diesem Fall **einer** Charge, in **einem** Durchgang über einen Zeitraum von 24 h funktionalisiert. Vorversuche zeigten das langsame Hydrophobierungsverhalten der Testflüssigkeiten MPS, MPTMS und HMDS auf. Nach 8-stündiger Funktionalisierungsdauer zeigten die Floatglasproben keine ganzheitlichen, sondern nur partiell auftretende hydrophobe Benetzungseigenschaften, so dass für die Hauptversuche eine Funktionalisierungsdauer von 24 h gewählt wurde.

Die Funktionalisierung in Flüssigphase (s. Kap. 4.2.3) wird mit den Silanen APTES, MPS und MPTMS mit Silankonzentrationen von 2 % und 8 % durchgeführt. Untersuchungen der Autorin (s. Kap. 5.3.3, Abb. 67) zeigten unter Erhöhung der APTES-Konzentration von 2 % auf 4 % nur eine geringe Benetzungsdifferenz von  $1,3^\circ$  auf der Zinnseite. Mit der angewendeten Konzentrationserhöhung von 2 % auf 8 % sollen größere Benetzungsdifferenzen erzielt werden. Untersuchungen von Chaudhary ([150, S. 24], s. Kap. 2.4.3) zeigen unter Einsatz einer 2 %-igen APTES/Toluol-Lösung einen  $\theta_{H_2O}$  von  $40^\circ$  und unter Einsatz einer 8 %-igen Lösung einen  $\theta_{H_2O}$  von  $80^\circ$ . Die Funktionalisierung in Flüssigphase nach Kapitel 4.2.4 wird nur mit dem Disilazan HMDS durchgeführt. Für alle Funktionalisierungen in Flüssigphase werden jeweils 5 Chargen à 8 Floatglasproben/Testreihe funktionalisiert.

Die funktionalisierten Floatglasproben der 2. Charge der jeweiligen Testreihe, bzw. der 1. Charge bei der Funktionalisierung in der Gasphase, werden am 4. Tag nach der Funktionalisierung mittels statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessung untersucht und gegenübergestellt (s. Kap. 7.4).

Für die statischen Kontaktwinkelmessungen (*engl.: static contact angle (SCA)*) werden die Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol eingesetzt und jeweils 20 Kontaktwinkel/Glasseite (FS/ZS) mit einem Tropfenvolumen  $V_{Tropf}$  von  $2\ \mu\text{l}$  appliziert und der jeweils gebildete spezifische Kontaktwinkel (CAM) ausgewertet und der Median ermittelt. Zusätzlich wird aus jeder ersten und fünften funktionalisierten Charge eine Floatglasprobe mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. vermessen, um eine Einschätzung über die Chargenwiederholbarkeit zu erhalten (s. Kap. 7.1). Aus den ermittelten statischen Kontaktwinkeldaten der eingesetzten Testflüssigkeiten werden mittels OWRK-Methode die entsprechenden Oberflächenenergien der funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) nach Kapitel 3.2.1 ermittelt.

Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen (*engl.: dynamic contact angle (DCA)*) werden mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ :  $20\ \mu\text{l}$ ), Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ :  $4\ \mu\text{l}$ ) und der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ :  $4\ \mu\text{l}$ ) nach Kapitel 34 durchgeführt. Anhand dieser Messungen wird geprüft, ob die dynamischen Messungen, insbesondere die Hysterese (CAH) und das Tropfenalter (DA), als Indikator für die Haftfestigkeit der applizierten UV-Beschichtung auf unterschiedlich funktionalisierten Oberflächen eingesetzt werden können. Es werden jeweils fünf Messungen pro eingesetzter (Test-) Flüssigkeit auf einer funktionalisierten Stichprobe durchgeführt, evaluiert und der Median ermittelt.

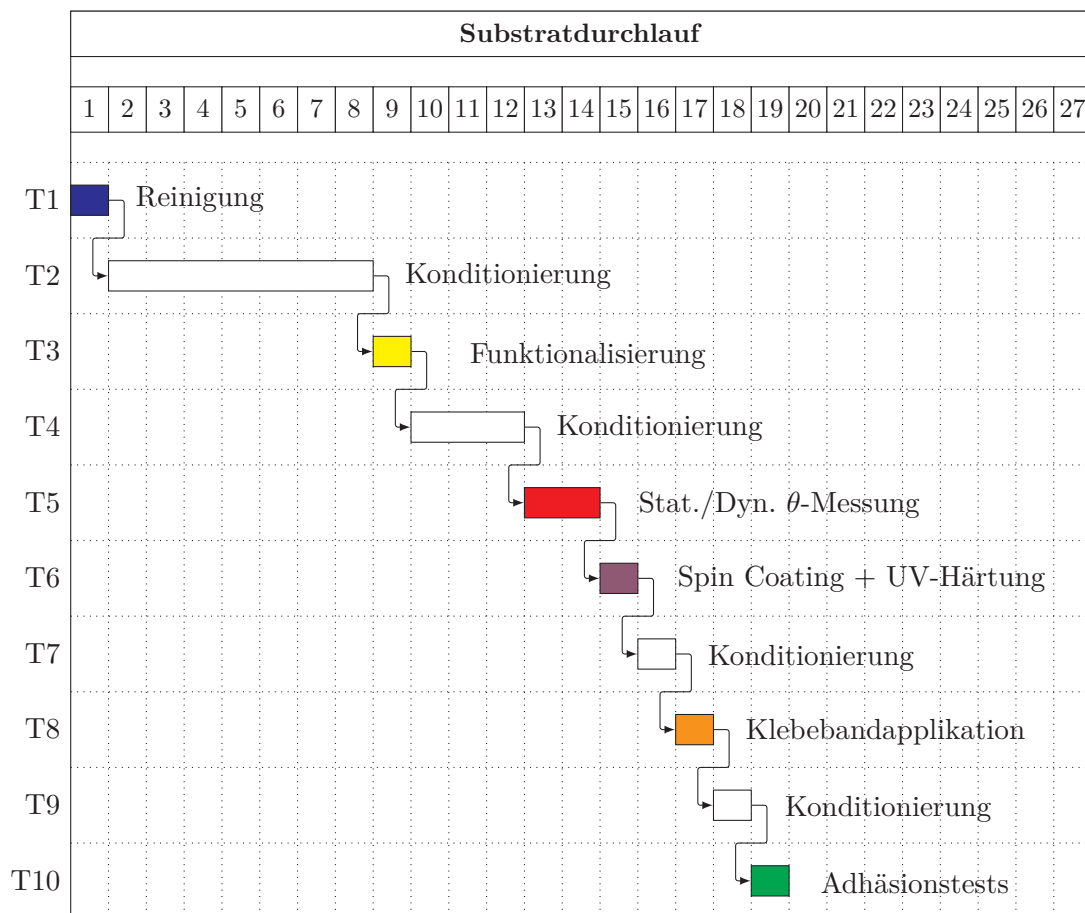
Die funktionalisierten Proben werden mittels *Spin-Coating* Prozess (s. Kap. 4.3.2) mit der UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.1) beschichtet und im Anschluss, je nach Versuchsserie, in Atmosphärenumgebung oder in Inertgasumgebung (Stickstoff) in Quarzglas-Inertboxen UV-gehärtet und für die Adhäsionsmessungen mittels Klebebandaufzugsvorrichtung (s. Kap. 4.3.4) vorbereitet.

In Bezug auf die durchzuführenden Haftfestigkeitsuntersuchungen dient die jeweils **erste** funktionalisierte Testreihe (TR1) zur Untersuchung der Haftfestigkeit der eingesetzten UV-Farbe (s. Kap. 4.3.1) auf der **Feuerseite** und die jeweils **zweite** funktionalisierte Testreihe (TR2) für die Untersuchung der Haftfestigkeit auf der **Zinnseite**.

Der gesamte Substratdurchlauf zur Erzeugung einer funktionalisierten Floatglas-Testreihe und die sich anschließenden Messzyklen wird im folgenden Kapitel 6.1 aufgezeigt und beschrieben.

## 6.1. Substratdurchlauf

Das folgende Gantt-Chart zeigt die benötigten Versuchszeiträume für die Floatglasprobenpräparation (Reinigung, Funktionalisierung, *Spin Coating* + UV-Härtung, Klebebandapplikation), die Konditionierungszeiten und die Messzeiten (statische und dynamische Kontaktwinkelmessungen, Adhäsionstests) über die Slots T1 bis T10 auf. Die Dauer des Substratdurchlaufs umfasst 19 Tage. Der Substratdurchlauf besteht aus der alkalischen Reinigung und der mindestens 7-tägigen Konditionierung der Floatgläser. Innerhalb eines Tages werden die Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) durchgeführt und nach einem Klarspülvorgang drei Tage bei Raumtemperatur konditioniert. Am vierten Tag nach der Konditionierung werden die funktionalisierten Substratproben über zwei Tage mittels statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessungen untersucht und am dritten Tag mittels *Spin Coating*-Verfahren beschichtet. Am zweiten Tag nach der Beschichtung werden die funktionalisierten Proben für die Haftfestigkeitstests vorbereitet, 24 h ruhen gelassen und danach Haftfestigkeitstests am Peel Analyzer durchgeführt (s. Kap. 3.4).



Das folgende Kapitel 7.1 soll zunächst eine Einschätzung über die Wiederholbarkeit der Funktionalisierungschargen **innerhalb** einer Testreihe (Flüssigphase, TR1/TR2) und der Wiederholbarkeit der Funktionalisierungstestreihen TR1 und TR2 (Gasphase) geben.

## 7. Auswertung

Im folgenden Kapitel 7.1 werden zunächst die evaluierten statischen Kontaktwinkeldaten ( $\theta_{H_2O}$ ) zur Feststellung der Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Floatglasoberflächen (HMDS, APTES, MPS, MPTMS) beschrieben und grafisch dargestellt. Alle evaluierten statischen Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Glycerol, Benzylalkohol, sowie die entsprechend ermittelten Oberflächenenergien werden in Kapitel 7.2 zusammengefasst. Das Kapitel 7.3 zeigt die evaluierten Standardabweichungen funktionalisierter Floatglasoberflächen auf. Das darauf folgende Kapitel 7.4 stellt die evaluierten statischen Kontaktwinkel der Testflüssigkeit Aqua Dest. den evaluierten dynamischen Kontaktwinkelparametern Hysterese und Tropfenalter der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan gegenüber. Auch wird das Benetzungsverhalten der eingesetzten UV-Farbe 632-10 auf den unterschiedlich funktionalisierten Floatglasoberflächen aufgezeigt. Im Anschluss werden in Kapitel 7.5 die evaluierten Haftkräfte funktionalisierter und mit UV-Farbe beschichteter und unter Atmosphären- und Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärteter Proben, in tabellarischer Form dargestellt und beschrieben.

### 7.1. Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Floatglasoberflächen

Für die Funktionalisierung von Floatglasoberflächen in Flüssigphase werden über einen Tag hinweg 5 Chargen à 8 Floatglasproben je Testreihe (TR1/TR2) mit den Silanen APTES, MPS und MPTMS, sowie dem Disilazan HMDS, nach Kapitel 4.2.3 und 4.2.4 angefertigt. Bereits im Kapitel 5.4.2 wurden innerhalb **einer** in Flüssigphase funktionalisierten HMDS-Charge Abweichungen im Benetzungsverhalten von  $2,5^\circ$  bis  $4,4^\circ$  festgestellt (s. Abb. 69), sodass im Folgenden auch das Benetzungsverhalten über mehrere Chargen betrachtet wird. Dazu wurde jeweils eine Stichprobe/Testreihe aus der 1., 2. und 5. Funktionalisierungscharge mittels statischer Kontaktwinkelmessung und der Testflüssigkeit Aqua Dest. untersucht. Da für die Funktionalisierung in Gasphase, nach Kapitel 4.2.2, pro Testreihe nur **ein** Funktionalisierungsdurchgang (à 16 Stk.) durchgeführt wird, kann die Chargenwiederholbarkeit nur anhand der TR1 und TR2 betrachtet werden. Die evaluierten Aqua Dest.-Kontaktwinkel der Versuchsreihen (Gas-/Flüssigphase) werden in entsprechenden Boxplot-Diagrammen mit eingezeichneten Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  und Kontaktwinkel-Median dargestellt. In der Versuchsreihe „Gasphase“ wird die Benetzungsdifferenz von Feuer- zu Feuerseite (TR1 zu TR2) und von Zinn- zu Zinnseite (TR1 zu TR2) dargestellt. In den Versuchsreihen „Flüssigphase“ wird die Benetzungsdifferenz von 1. zu 5. Funktionalisierungscharge und von 2. zu 5. Funktionalisierungscharge eingezeichnet.



### 7.1.1. Chargenwiederholbarkeit HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Abbildung 70 sind die evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (20/Glasseite) in Gasphase (s. Kap. 4.2.2) und Flüssigphase (s. Kap. 4.2.4) HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) dargestellt. Die evaluierten  $\theta_{H_2O}$  HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen zeigen deutlich die angestrebten, klar differenzierbaren Benetzungszustände der angewendeten Funktionalisierungen in Gas- und Flüssigphase (s. Kap. 1.2 bzw. Kap. 6). Die statischen Kontaktwinkel-Mediane HMDS-funktionalisierter Oberflächen und entsprechende OFEs sind in der Tabelle 25 zusammengefasst.

#### HMDS\_Ex.

Die HMDS-Funktionalisierung in Gasphase zeigt Abweichungen ( $\Delta$ :  $\approx 10^\circ$ ) von TR1 zu TR2 (Vergleich FS/FS und ZS/ZS). Die Abweichungen bestätigen die Ergebnisse des Kapitels 5.2.1 mit festgestellter eingeschränkter Wiederholbarkeit der Gasphasen-Funktionalisierung. Die Feuer- und Zinnseite der TR1 mit  $\theta_{H_2O}$  von  $20,1^\circ/19,5^\circ$  und  $\approx 10^\circ$  bei der TR2 zeigen **beidseitig** eine gleichmäßige Hydrophobie nach 24-stündiger Funktionalisierung ( $\Delta$ :  $\leq 0,6^\circ$  (TR1), s. Tab. 22). Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen, zeigten in der Gasphase APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen sowohl nach 8-, als auch nach 24-stündiger Funktionalisierungsdauer **immer** niedrigere  $\theta_{H_2O}$  auf der Zinnseite (s. Abb. 63, Kap. 5.2.1). Eine beidseitig vergleichbare Hydrophobierung von Feuer- und Zinnseite konnte bei der Anwendung der Funktionalisierung in der Gasphase mit dem Silan APTES nicht erzielt werden.

Die OFEs in Gasphase HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen zeigen für die TR1 auf der Feuerseite einen Wert von  $62,7 \text{ mJ/m}^2$  und auf der Zinnseite von  $60,8 \text{ mJ/m}^2$  auf. Die OFEs der TR2 zeigen entsprechend der evaluierten  $\theta_{H_2O}$  niedrigere OFE-Werte von  $51,2 \text{ mJ/m}^2$  auf der Feuerseite und  $52,1 \text{ mJ/m}^2$  auf der Zinnseite (s. Tab. 25). Die OFEs der TR2 zeigen eine nicht ausreichend stattgefundene Funktionalisierung der Oberflächen. Die gereinigten Floatglasproben (Ausgangszustand, s. Kap. 4.1.9) weisen, im Vergleich, eine OFE (FS/ZS) von  $51,8 \text{ mJ/m}^2 / 52,1 \text{ mJ/m}^2$  auf. Aufgrund dessen kann diese Methode vorerst nicht für die HMDS-Funktionalisierung empfohlen werden. Der Prozess könnte durch die Vergrößerung der HMDS-Reservoirs und/oder durch das Nicht-Abpumpen des Exsikkators verbessert werden. Bereits nach einer Stunde ist das HMDS (Vol.:  $480 \mu\text{l}$ ) aus den Reservoirs des eingesetzten Funktionalisierungsrings (s. Abb. 53) verdunstet.

#### HMDS\_RT

Einstündig in reinem, raumtemperierten ( $20,1 - 20,3^\circ\text{C}$ ) HMDS, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen über die Stichproben der 1., 2., und 5. Charge eine **abnehmende** Hydrophobie auf Feuer- und Zinnseite über beide Testreihen (TR1/TR2, s. Abb. 70). Grund für diese Erscheinung könnte der alkalische Charakter (pH: 9,7, s. Kap. 5.4.1) des HMDSs sein. Wie in Kapitel 2.4.1 angesprochen, verläuft die Hydrolyse im alkalischen Medium sehr langsam und die Kondensation sehr schnell ab. Die festgestellte abnehmende Hydrophobie über die Funktionalisierungschargen könnte den Kondensationsprozess innerhalb der reinen HMDS-Flüssigkeit widerspiegeln. Bei beiden angewendeten

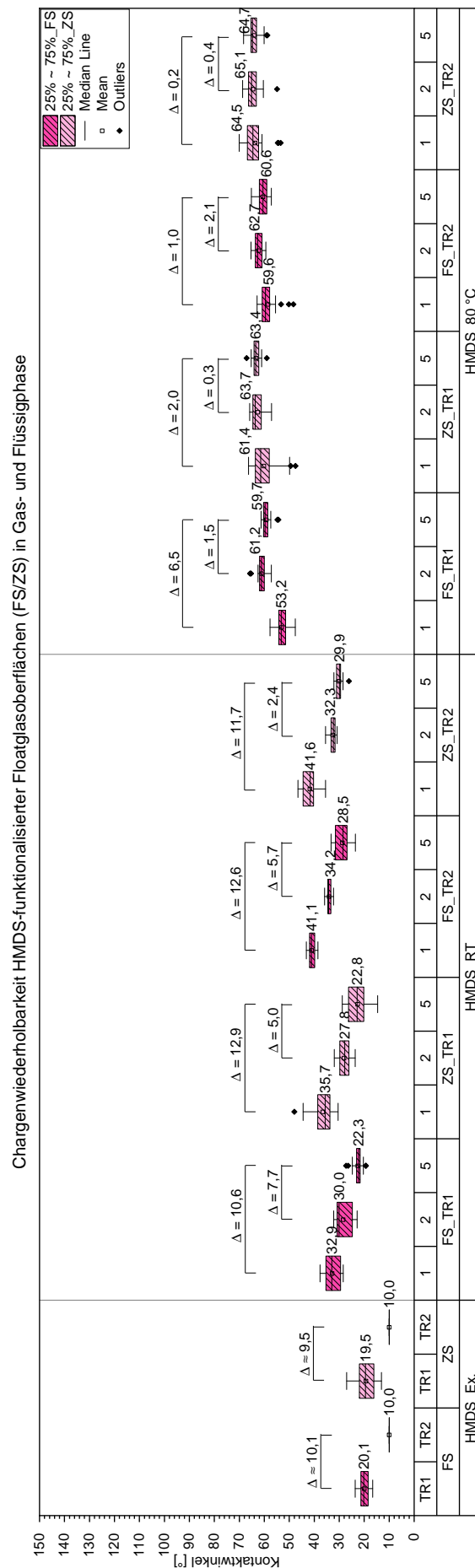
HMDS-Funktionalisierungen in Flüssigphase nach Kapitel 4.2.4 können, im Gegensatz zu den Funktionalisierungen in Flüssigphase nach Kapitel 4.2.3, Hydrolyse- und Kondensationsprozess nur durch eingetragenes Wasser von den Floatglasproben selbst und aus der Luftfeuchtigkeit initiiert werden. FTIR, NMR und Raman-Spektroskopie könnten die oben genannte Theorie bestätigen (vgl. [183, S. 42]).

Die Feuerseiten der Funktionalisierung „HMDS\_RT“ zeigen über die Funktionalisierungschargen  $\theta_{H_2O}$  von  $22,3 - 41,1^\circ$  und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  von  $22,8 - 41,6^\circ$  mit einem  $\Delta$  von  $18,8^\circ$ . Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 1. und 5. Charge zeigt ein  $\Delta_{min}$  von  $10,6^\circ$  und  $\Delta_{max}$  von  $12,9^\circ$  (s. Abb. 70). Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt kleinere  $\Delta$  im Bereich  $2,4 - 7,7^\circ$  (s. Abb. 70, Tab. 24). Diese Benetzungsdifferenzen müssen bei der Auswertung der späteren Haftfestigkeitstests berücksichtigt werden.

Weiterhin zeigen die  $\theta_{H_2O}$  der TR2 über alle Funktionalisierungschargen im Bereich  $4,2 - 8,2^\circ$  größere Kontaktwinkel-Mediane, als die der TR1 (Vergleich 1. Charge TR1 mit 1. Charge TR2, ... usw.). Zwischen den durchgeführten Testreihen TR1 und TR2 lag eine Woche Lagerungszeit der HMDS-Flüssigkeit im Originalgebinde. Die Zunahme der Hydrophobie könnte durch den anzunehmenden langsamen Hydrolyseprozess über die Zeit verursacht worden sein, da HMDS bekannt für sein langsames Hydrolyseverhalten ist (vgl. [263, S. 1795]).

### HMDS\_80 °C

Für die Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ wurde eine neue HMDS-Flasche angebrochen und verwendet. Die Feuerseiten zeigen deutlich erhöhte  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $53,2 - 62,7^\circ$  ( $\Delta$ :  $9,5^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $61,4 - 65,1^\circ$  ( $\Delta$ :  $3,7^\circ$ ) im Vergleich zur Funktionalisierung „HMDS\_RT“. Im Vergleich zur Funktionalisierung „HMDS\_RT“ führte die Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ zu kleineren Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  (s. Abb. 70). Eine Kontaktwinkelabnahme über die Funktionalisierungschargen, wie bei der Funktionalisierung „HMDS\_RT“, konnte nicht festgestellt werden. Die evaluierte Kontaktwinkel-differenz aus 1. und 5. Charge zeigt ein  $\Delta_{min}$  von  $0,2^\circ$  und ein  $\Delta_{max}$  von  $6,5^\circ$  (s. Abb. 70). Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt kleinere  $\Delta$  im Bereich  $0,3 - 2,1^\circ$  (s. Tab. 24).



**Abb. 70:** Untersucht wurde die Chargenwiederholbarkeit HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) über den Funktionalisierungszeitraum. Dafür wurde jeweils eine funktionalisierte Stichprobe aus der 1., 2. und 5. Charge beidseitig mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. (20 Kontaktwinkel/Glasseite) vermessen, ausgewertet und die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von 1. zu 5. Charge und 2. zu 5. Charge ermittelt. Die entsprechend ermittelten Benetzungsdifferenzen sind in den Tabellen 22, 23 und 24 dokumentiert.

### 7.1.2. Chargenwiederholbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Abbildung 71 sind die evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (20/Glasseite) in Gasphase (s. Kap. 4.2.2) und Flüssigphase (s. Kap. 4.2.3) APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) dargestellt. Mit den angewendeten Funktionalisierungen konnten nur eingeschränkt differenzierbare Benetzungszustände erzeugt werden. Veröffentlichte Kontaktwinkeldaten der Autorin ([252, S. 183 – 84]) ließen etwas anderes erwarten. Dort wurden nach 8-stündiger Funktionalisierung in der Gasphase  $\theta_{H_2O}$  von  $37,8^\circ/22,2^\circ$  (FS/ZS), nach einstündiger Funktionalisierung in 2 %-iger Flüssigphase  $\theta_{H_2O}$  von  $50,3^\circ/47,5^\circ$  (FS/ZS) und in 8 %-iger Flüssigphase  $\theta_{H_2O}$  von  $36,5^\circ/34,9^\circ$  (FS/ZS) evaluiert. Die statischen Benetzungsergebnisse der final APTES-funktionalisierten Oberflächen und entsprechende OFEs sind in der Tabelle 26 zusammengefasst.

#### APTES\_\_Ex.

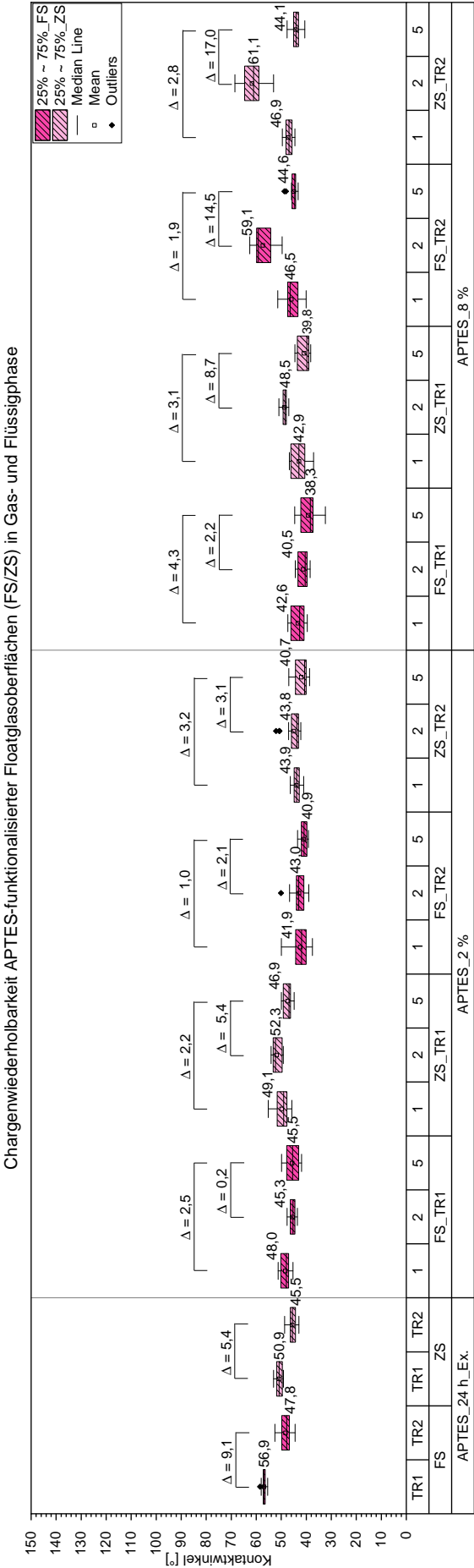
Die eingeschränkte Wiederholbarkeit in Gasphase funktionalisierter APTES-Oberflächen wurde in Kapitel 5.2.1 und in Abbildung 63 aufgezeigt. Die Benetzungsdifferenz von Feuer- zu Zinnseite der final funktionalisierten Floatglasoberflächen der TR1 zeigen ein  $\Delta$  von  $6,0^\circ$  und für die TR2 ein  $\Delta$  von  $2,3^\circ$ . Wie auch schon im Kapitel 5.2.1 festgestellt, weist die Zinnseite niedrigere Aqua Dest.-Kontaktwinkel als die Feuerseite auf. Die funktionalisierten Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $47,8 - 56,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $9,1^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $45,5 - 50,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $5,4^\circ$ ). Die evaluierten Benetzungsdifferenzen bestätigen die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Gasphasen-Funktionalisierung.

#### APTES\_\_2 %

Einstündig, in raumtemperierter 2 %-iger APTES-Lösung, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen, im Vergleich zu der Funktionalisierung „HMDS\_RT“ (s. Abb. 70), über die Stichproben der 1., 2. und 5. Charge eine relativ gleichbleibende Hydrophobie auf Feuer- und Zinnseite und über beide Testreihen (TR1/TR2, s. Abb. 71).

Die  $\theta_{H_2O}$  der 2 %-igen Funktionalisierung in Flüssigphase ähneln den veröffentlichten Daten der Autorin ([252, S. 183], s. Beginn Kap. 7.1.2). Die Funktionalisierungsflüssigkeit wurde im Paper der Autorin auf einen pH-Wert von 4.8 eingestellt, statt auf einen pH-Wert von 5.0, wie es in den Hauptversuchen durchgeführt wurde und könnte der Grund für die kleinen auftretenden Abweichungen sein. Die Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $40,9 - 48,0^\circ$  ( $\Delta$ :  $7,1^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $40,7 - 52,3^\circ$  ( $\Delta$ :  $11,6^\circ$ ) und zeigen damit deutlich niedrigere Benetzungsdifferenzen als bei der Methode „HMDS\_RT“ mit einem  $\Delta$  von  $18,8^\circ$ . Die bereits veröffentlichten Kontaktwinkeldaten zeigen auf der Feuerseite einen leicht erhöhten  $\theta_{H_2O}$  von  $50,3^\circ$  und auf der Zinnseite einen  $\theta_{H_2O}$  von  $47,5^\circ$ .

Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $1,0^\circ$  und  $3,2^\circ$  und zwischen der 2. und 5. Charge eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  im Bereich  $0,2 - 5,4^\circ$  (s. Abb. 71, Tab. 24).



**Abb. 71:** Untersucht wurde die Chargenwiederholbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) über den Funktionalisierungszeitraum. Dafür wurde jeweils eine funktionalisierte Stichprobe aus der 1., 2. und 5. Charge beidseitig mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. (20 Kontaktwinkel/Glasseite) vermessen, ausgewertet und die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von 1. zu 5. Charge und 2. zu 5. Charge ermittelt. Die entsprechend ermittelten Benetzungsdifferenzen sind in den Tabellen 22, 23 und 24 dokumentiert.

**APTES\_8 %**

Einstündig, in raumtemperierter 8 %-iger APTES-Lösung, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen, im Vergleich zu der Funktionalisierung „APTES\_2 %“, über die Stichproben der 1., 2. und 5. Charge eine unstetige Hydrophobie. Dies ist insbesondere anhand der Boxplots von Feuer- und Zinnseite der TR2 zu erkennen (s. Abb. 71).

Die veröffentlichten Kontaktwinkeldaten der Autorin ([252, S. 184]) zeigen  $\theta_{H_2O}$  von  $36,5^\circ$  und  $34,9^\circ$  (FS/ZS) mit einem  $\Delta$  von  $1,6^\circ$ . Die Feuerseiten der finalen Messungen zeigen über die Funktionalisierungschargen  $\theta_{H_2O}$  von  $38,3 - 59,1^\circ$  ( $\Delta$ :  $20,8^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  von  $39,8 - 61,1^\circ$  ( $\Delta$ :  $21,3^\circ$ ). Die Untersuchungen zur Chargenwiederholbarkeit zeigen klar das unstetige Hydrophobieverhalten „APTES\_8 %“-funktionalisierter Floatglasoberflächen über die Funktionalisierungschargen bzw. über die Zeit auf. Diese Abweichungen müssen bei der Auswertung der Haftfestigkeitstests berücksichtigt werden. Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $1,9^\circ$  und  $4,3^\circ$  (s. Abb. 71). Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt kleinere  $\Delta$  im Bereich  $0,3 - 2,1^\circ$  (s. Tab. 24).

Hinsichtlich der Wiederholbarkeit kann von der Autorin nur die Funktionalisierung in 2 %-iger APTES-Lösung empfohlen werden. Diese Erkenntnis stützt die Empfehlung von Wang ([264, S. 47]). Um differenzierbare Benetzungszustände zu erzeugen sollten die Floatglasproben in Anlehnung an Chaudhary ([150, S. 24]) funktionalisiert werden. Diese Funktionalisierung erfordert allerdings eine längere Funktionalisierungsdauer (12 h), eine erhöhte Funktionalisierungstemperatur ( $50^\circ\text{C}$ ), sowie eine längere thermische Nachbehandlung bei  $100^\circ\text{C}$  für 24 h. Aufgrund dieses deutlich erhöhten Zeitaufwands, wurde diese Vorgehensweise von der Autorin nicht angewendet.



### 7.1.3. Chargenwiederholbarkeit MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Abbildung 72 sind die evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (20/Glas-seite) in Gasphase (s. Kap. 4.2.2) und Flüssigphase (s. Kap. 4.2.3) MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) dargestellt. Die statischen Kontaktwinkel-Mediane MPS-funktionalisierter Oberflächen und entsprechende OFEs sind in der Tabelle 27 zusammengefasst.

#### MPS\_Ex.

Die Benetzungsdifferenz von Feuer- zu Zinnseite der TR1 zeigt ein  $\Delta$  von  $5,6^\circ$  und für die TR2 ein  $\Delta$  von  $13,9^\circ$ . Die Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  von  $41,1 - 50,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $9,8^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  von  $35,5 - 49,4^\circ$  ( $\Delta$ :  $13,9^\circ$ ). Die evaluierten Benetzungsdifferenzen bestätigen erneut die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Gasphasen-Funktionalisierung.

#### MPS\_2 %

Einstündig, in raumtemperierter 2 %-iger MPS-Lösung, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen über die Stichproben der 1., 2. und 5. Charge eine unstetige Hydrophobie von Feuer- und Zinnseite über beide Testreihen (TR1/TR2, s. Abb. 72). Die funktionalisierten Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  von  $52,4 - 74,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $22,5^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  von  $57,7 - 72,1^\circ$  ( $\Delta$ :  $14,4^\circ$ ). Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $2,4^\circ$  und  $11,2^\circ$ . Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt  $\Delta$  im Bereich  $2,6 - 20,4^\circ$  (s. Tab. 24). Das unstetige Benetzungsverhalten über die funktionalisierten Chargen könnte seine Ursache in der Wahl des Lösungsmittels bzw. des Homogenisierungsmittels haben.

#### MPS\_8 %

Die Erhöhung der MPS-Konzentration von 2 % auf 8 % zeigt Aqua Dest.-Kontaktwinkel  $> 83^\circ$  (s. Abb. 72). Die Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $63,0 - 80,5^\circ$  ( $\Delta$ :  $17,5^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $72,7 - > 83^\circ$  ( $\Delta$ :  $> 10,3^\circ$ ). Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $0,3^\circ$  und  $10,3^\circ$ . Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt  $\Delta$  im Bereich  $1,3 - 4,8^\circ$  (s. Tab. 24).



#### 7.1.4. Chargenwiederholbarkeit MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

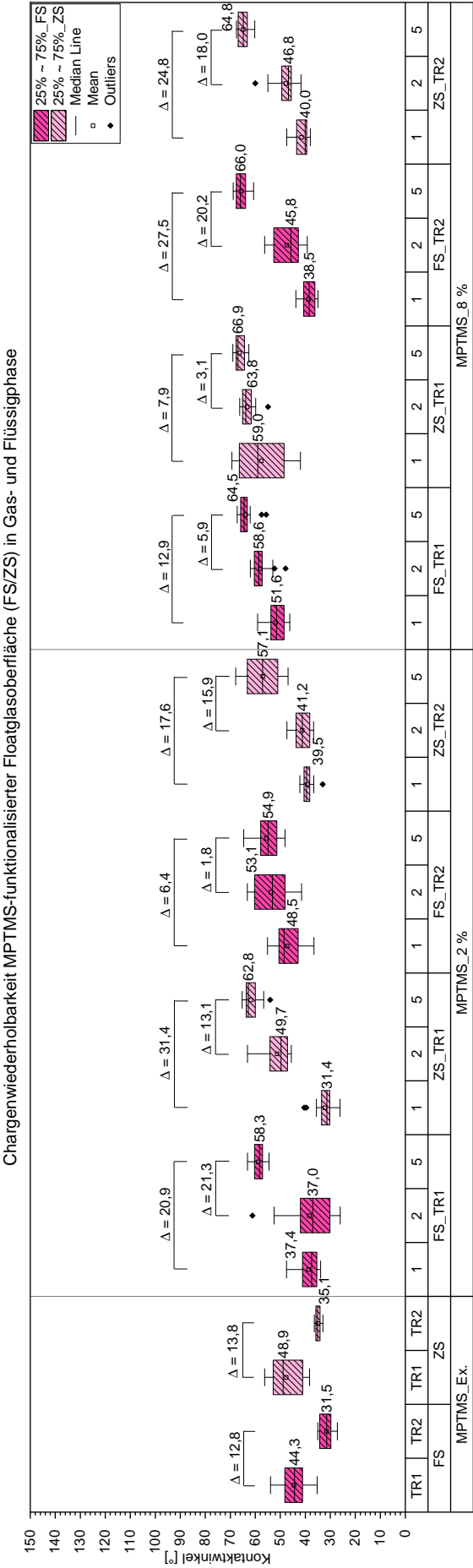
In der Abbildung 73 sind die evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (20/Glasseite) in Gasphase (s. Kap. 4.2.2) und Flüssigphase (s. Kap. 4.2.3) MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) dargestellt. Die evaluierten Kontaktwinkel weisen über die Funktionalisierungschargen deutliche Benetzungsunterschiede auf. Die statischen Benetzungsergebnisse MPTMS-funktionalisierter Oberflächen und entsprechende OFEs sind in der Tabelle 28 zusammengefasst.

##### MPTMS\_\_Ex.

Die Benetzungsdifferenz von Feuer- zu Zinnseite der TR1 zeigt ein  $\Delta$  von  $4,6^\circ$  und für die TR2 ein  $\Delta$  von  $3,6^\circ$ . Die Zinnseite zeigt in diesen Untersuchungen, im Vergleich zu der entsprechenden APTES-Funktionalisierung, etwas höhere Kontaktwinkel. Die Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $44,3 - 31,5^\circ$  ( $\Delta$ :  $12,8^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $35,1 - 48,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $13,8^\circ$ ). Die evaluierten Benetzungsdifferenzen bestätigen erneut die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Gasphasen-Funktionalisierung.

##### MPTMS\_\_2 %

Einstündig, in raumtemperierter 2 %-iger MPTMS-Lösung, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen über die Stichproben der 1., 2. und 5. Charge eine un stetige **Zunahme** der Hydrophobie auf Feuer- und Zinnseite und über beide Testreihen (TR1/TR2, s. Abb. 73). Das un stetige Benetzungsverhalten über die Chargen könnte durch den Einsatz des Lösemittels Ethanol entstanden sein. Versuche mit z. B. Toluol oder anderen (s. Kap. 2.4.1) als Lösemittel bzw. Homogenisierungsmittel könnten stetigere Benetzungstendenzen zeigen. Die Erhöhung der Kontaktwinkel über die Funktionalisierungschargen spricht für eine schnellere Hydrolyserate des MPTMS, im Vergleich zu den HMDS-funktionalisierten Oberflächen. Auch hier könnten FTIR-Messungen, NMR- und Raman-Spektroskopie weiteren Aufschluss geben. Die Feuerseiten zeigen  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $37,0 - 58,3^\circ$  ( $\Delta$ :  $21,3^\circ$ ) und die Zinnseiten  $\theta_{H_2O}$  im Bereich  $31,4 - 62,8^\circ$  ( $\Delta$ :  $31,4^\circ$ ). Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $6,4^\circ$  und  $31,4^\circ$  (s. Abb. 73). Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus der 2. und 5. Charge zeigt kleinere  $\Delta$  im Bereich  $1,8 - 21,3^\circ$  (s. Abb. 73, Tab. 24).



**Abb. 73:** Untersucht wurde die Chargenwiederholbarkeit MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) über den Funktionalisierungszeitraum. Dafür wurde jeweils eine funktionalisierte Stichprobe aus der 1., 2. und 5. Charge beidseitig mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. (20 Kontaktwinkel/Glasseite) vermessen, ausgewertet und die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von 1. zu 5. Charge und 2. zu 5. Charge ermittelt. Die entsprechend ermittelten Benetzungsdifferenzen sind in den Tabellen 22, 23 und 24 dokumentiert.

**MPTMS\_8 %**

Einstündig, in raumtemperierter 8 %-iger MPTMS-Lösung, funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) zeigen weiterhin über die Stichproben der 1., 2. und 5. Charge eine unstetige **Zunahme** der Hydrophobie im Vergleich zu den APTES- oder HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. Die Feuerseiten zeigen Kontaktwinkel im Bereich  $38,5 - 66,0^\circ$  ( $\Delta$ :  $27,5^\circ$ ) und die Zinnseiten im Bereich  $40,0 - 66,9^\circ$  ( $\Delta$ :  $26,9^\circ$ ). Die Gegenüberstellung der  $\theta_{H_2O}$  von Feuer- und Zinnseiten der 1. und 5. Charge (TR1/TR2) zeigt eine große Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zwischen  $7,9^\circ$  und  $27,5^\circ$  (s. Abb. 73). Die evaluierte Benetzungsdifferenz aus 2. und 5. Charge zeigt kleinere  $\Delta$  im Bereich  $3,1 - 20,2^\circ$  (s. Tab. 24). Die eingesetzten Silankonzentrationen bewirkten keine Verkleinerung der Benetzungsdifferenzen, sodass von der Autorin weiterhin die Wahl des Lösemittels infrage gestellt wird.

**7.1.5. Fazit Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Floatglasoberflächen**

Die vorangegangenen Kapitel 7.1.1 – 7.1.4 haben die Chargenwiederholbarkeit der angewendeten Funktionalisierungen in der Gas- und Flüssigphase mittels des Disilazans HMDS und der Silane APTES, MPS, MPTMS aufgezeigt. Die angewendeten Funktionalisierungen zeigen eine eingeschränkte Chargenwiederholbarkeit unter Einsatz der Testflüssigkeit Aqua Dest. auf. Insbesondere die Funktionalisierungen in Flüssigphase zeigen in Abhängigkeit von dem jeweils eingesetzten Silan, wie z. B. bei dem Silan MPTMS zu sehen, über die Funktionalisierungsladungen teilweise sehr große Benetzungsdifferenzen, die bei der späteren Auswertung der Haftfestigkeitstests berücksichtigt werden müssen.

Die Funktionalisierungen in der Gasphase zeigen über das Disilazan HMDS und die weiteren eingesetzten Silane eine eingeschränkte Wiederholbarkeit (s. Abb. 22) und bestätigen die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1. Der Vergleich der ermittelten Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane auf der Feuerseite der TR1 und TR2 zeigt Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  im Bereich  $9,1 - 12,8^\circ$  und auf der Zinnseite im Bereich  $5,4 - 13,9^\circ$ .

Der Vergleich der Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane von Feuer- und Zinnseite der TR1 und TR2 zeigt Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  im Bereich  $0,6 - 13,9^\circ$ . Die Feuer- und Zinnseiten reagieren folglich mit der Ausbildung eines unterschiedlichen Benetzungsverhaltens auf die Funktionalisierung in der Gasphase. Die HMDS-Funktionalisierung (TR1) zeigt z. B. nach 24-stündiger Funktionalisierung kaum eine Differenz von Feuer- und Zinnseite ( $\Delta$  FS/ZS  $\leq 0,6$ ). Die anderen Silane weisen eine Differenz von Feuer- zu Zinnseite im Bereich  $2,3^\circ$  (APTES) –  $13,9^\circ$  (MPS) auf. Aus den Daten ist erkennbar, dass z. B. das Silan MPS, im Vergleich zu den anderen eingesetzten Funktionalisierungsfluiden, trotz 24-stündiger Funktionalisierungsdauer immer noch eine große Benetzungsdifferenz zwischen Feuer- und Zinnseite von  $13,9^\circ$  zeigt. Ob eine Angleichung des Benetzungsverhalten durch eine noch längere Funktionalisierungszeit erzielt werden kann wurde von der Autorin nicht getestet.

**Tab. 22:** Benetzungsdifferenz  $\Delta$  in Gasphase funktionalisierter Floatglasoberflächen unter Einsatz der Silane APTES, MPS, MPTMS und des Disilazans HMDS und der Testflüssigkeit Aqua Dest.. Aufgezeigt wird die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von Feuer- zu Feuerseite und Zinn- zu Zinnseite der Testreihen TR1 und TR2. Außerdem wird die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von Feuer- zu Zinnseite der TR1 und die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von Feuer- zu Zinnseite der TR2 aufgezeigt. Die Ergebnisse zeigen die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Funktionalisierung in der Gasphase (Exsikkator) auf.

Silan/ Disilazan	Gasphase		Gasphase	
	TR1/TR2	TR1/TR2	TR1	TR2
	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
	FS/FS [°]	ZS/ZS [°]	FS/ZS [°]	FS/ZS [°]
HMDS	10,1	9,5	0,6	-
APTES	9,1	5,4	6,0	2,3
MPS	9,8	13,9	5,6	13,9
MPTMS	12,8	13,8	4,6	3,6

Die Funktionalisierungen in der Flüssigphase zeigen, wie auch die Funktionalisierungen in der Gasphase, eine eingeschränkte Wiederholbarkeit. Über die Funktionalisierungschargen (1, 2, 5) des jeweiligen Silans/Disilazans und der jeweiligen Testreihe (TR1/TR2) wurde aus dem min. und max. festgestellten Median der statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-messungen die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  ermittelt. Während z. B. die 2 %-ige APTES-Funktionalisierung auf der Feuer- und Zinnseite kleine Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  im Bereich  $2,1 - 5,4^\circ$  aufweist, zeigt z. B. die MPTMS-Funktionalisierung deutlich größere Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  im Bereich  $6,4 - 31,4^\circ$ .

Um die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  zu verringern bzw. einzugrenzen werden in der Tabelle 23 und 24 nur die Benetzungsdifferenzen der 2. und 5. Funktionalisierungscharge, statt der 1. und 5. Funktionalisierungscharge, aufgezeigt. Die Tabellen zeigen in der Mehrheit deutlich kleinere Benetzungsdifferenzen (grün gekennzeichnete Pfeile). Die Eingrenzung der Benetzungsdifferenz  $\Delta$  ist für die Bewertung der späteren Haftfestigkeitstests von Bedeutung. Je kleiner die Benetzungsdifferenzen über die funktionalisierten Chargen, desto besser lässt sich später der Einfluss der Benetzung auf die Haftfestigkeit untersuchen. Für die späteren Haftfestigkeitstests werden nur funktionalisierte Floatglasoberflächen der 3. – 5. Funktionalisierungscharge mit UV-Farbe 632-10 beschichtet und UV-gehärtet.

**Tab. 23:** Die Tabelle zeigt die Aqua Dest.-Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  der funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS), ermittelt aus dem min. und max. festgestellten Median der Funktionalisierungschargen 2 und 5 in der Flüssigphase (HMDS\_RT (100 %), 2 %)), auf.

Silan/ Disilazan	Flüssigphase HMDS_RT/ 2 % Charge 2 – 5			
	TR1	TR2	TR1	TR2
	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
	$FS_{ges.}$ [°]	$FS_{ges.}$ [°]	$ZS_{ges.}$ [°]	$ZS_{ges.}$ [°]
HMDS	7,7 ↓ <sup>-2,9</sup>	5,7 ↓ <sup>-6,9</sup>	5,0 ↓ <sup>-7,9</sup>	2,4 ↓ <sup>-9,3</sup>
APTES	0,2 ↓ <sup>-2,3</sup>	2,1 ↓ <sup>-0,0</sup>	5,4 ↓ <sup>-0,0</sup>	3,1 ↓ <sup>-0,1</sup>
MPS	10,3 ↓ <sup>-0,0</sup>	20,4 ↓ <sup>-0,0</sup>	11,2 ↓ <sup>-0,0</sup>	2,6 ↓ <sup>-11,2</sup>
MPTMS	21,3 ↓ <sup>-0,0</sup>	1,8 ↓ <sup>-4,6</sup>	13,1 ↓ <sup>-18,3</sup>	15,9 ↓ <sup>-1,7</sup>



**Tab. 24:** Die Tabelle zeigt die Aqua Dest.-Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  der funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS), ermittelt aus dem min. und max. festgestellten Median der Funktionalisierungschargen 2 und 5 in der Flüssigphase (HMDS\_80 °C (100 %), 8 %), auf.

Silan/ Disilazan	Flüssigphase HMDS_80 °C/ 8 % Charge 2 – 5			
	TR1	TR2	TR1	TR2
	$\Delta$ $FS_{ges.}$ [°]	$\Delta$ $FS_{ges.}$ [°]	$\Delta$ $ZS_{ges.}$ [°]	$\Delta$ $ZS_{ges.}$ [°]
HMDS	1,5 ↓ <sup>-6,5</sup>	2,1 ↓ <sup>-1,0</sup>	0,3 ↓ <sup>-2,0</sup>	0,4 ↓ <sup>-0,2</sup>
APTES	2,2 ↓ <sup>-2,1</sup>	14,5 ↓ <sup>-0,0</sup>	8,7 ↓ <sup>-0,0</sup>	17,0 ↓ <sup>-0,0</sup>
MPS	4,8 ↑ <sup>+0,2</sup>	1,5 ↓ <sup>-8,2</sup>	1,3 ↓ <sup>-9,0</sup>	2,3 ↓ <sup>-0,4</sup>
MPTMS	5,9 ↓ <sup>-7,0</sup>	20,2 ↓ <sup>-7,3</sup>	3,1 ↓ <sup>-4,8</sup>	18,0 ↓ <sup>-6,8</sup>

Im folgenden Kapitel 7.2 werden die evaluierten statischen Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol und die entsprechend ermittelte Oberflächenenergie der funktionalisierten Floatglasoberflächen aufgezeigt.

## 7.2. Benetzung funktionalisierter Floatglasoberflächen

Die Tabellen 25 – 28 zeigen die evaluierten statischen Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) an Disilazan-/Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) nach Kapitel 4.2.2, 4.2.3 und 4.2.4 der 2. Funktionalisierungscharge und ihre jeweilige Oberflächenenergie mit spezifischem dispersen und polaren Anteil. Die Kontaktwinkel der in Gasphase funktionalisierten Proben wurden an Proben der 1. Charge abgenommen. Die Kontaktwinkelmessergebnisse zeigen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane von  $< 10 - > 80,5^\circ$  und OFEs im Bereich von  $34,5 - 62,7 \text{ mJ/m}^2$ .

Wie im Kapitel 6 angesprochen, dient die jeweils **erste** funktionalisierte Testreihe (TR1) zur Untersuchung der Haftfestigkeit der applizierten und gehärteten UV-Farbe 632-10 (s. Kap. 4.3.1) auf der Feuerseite (dunkelgrau markiert) und die jeweils **zweite** funktionalisierte Testreihe (TR2) für die Untersuchung der Haftfestigkeit auf der Zinnseite (hellgrau markiert). Die evaluierten Kontaktwinkelmessdaten sind in den entsprechend referenzierten Abbildungen in den Tabellen im Anhang zur Nachvollziehbarkeit der Daten dokumentiert.

Die Übersicht (s. Tab. 29) zeigt die entsprechend evaluierten Aqua Dest.-Benetzungszustände der Disilazan-/Silan-funktionalisierten Oberflächen der **FS\_TR1** und **ZS\_TR2** auf. Die Mehrheit der Daten zeigt in Abhängigkeit von der Funktionalisierung differenzierbare Benetzungszustände. Ausnahmen bilden die Versuchsreihen APTES\_ZS und MPS\_ZS (orange gekennzeichnet) mit einer Benetzungsdifferenz  $\leq 1,7^\circ$ . Weiterhin sind die festgestellten Benetzungsdifferenzen  $\Delta$  der Tabellen 22, 23 und 24 für die spätere Auswertung der Haftfestigkeitstests zu berücksichtigen.

**Tab. 25:** Benetzungszustand HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen nach Kap. 4.2.2 und 4.2.4. Aufgezeigt werden der jeweilig evaluierten Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol und die entsprechenden OFEs mit ihren spezifischen dispersen und polaren Anteilen.

HMDS Funktionalisierung	Glasseite (FS ZS)	Aqua Dest. [°]	Diiod- methan [°]	Benzyl- alkohol [°]	Glycerol [°]	OFE ( $\gamma^d_s$ ; $\gamma^p_s$ ) [mJ/m <sup>2</sup> ]
Ex. TR1, Abb. 123	FS	20,1	38,6	23,5	23,4	62,7 (27,1; 35,7)
Ex. TR2, Abb. 123	FS	< 10,0	40,7	25,4	22,5	51,2 (32,2; 19,0)
RT TR1, Abb. 124	FS	30,0	42,4	25,7	30,6	59,2 (26,1; 33,1)
RT TR2, Abb. 124	FS	34,2	43,1	25,2	32,2	58,9 (26,2; 30,7)
80 °C TR1, Abb. 125	FS	61,2	53,8	36,5	56,7	41,0 (25,4; 15,7)
80 °C TR2, Abb. 125	FS	62,7	53,3	37,3	58,9	40,4 (25,5; 14,8)
Ex. TR1, Abb. 123	ZS	19,5	40,9	21,3	33,5	60,8 (25,6; 35,2)
Ex. TR2, Abb. 123	ZS	< 10,0	41,3	20,0	27,5	52,1 (33,6; 18,5)
RT TR1, Abb. 124	ZS	27,8	41,9	22,4	34,7	58,9 (26,0; 32,9)
RT TR2, Abb. 124	ZS	32,3	41,3	25,1	37,1	56,7 (26,0; 30,7)
80 °C TR1, Abb. 125	ZS	63,7	52,8	36,9	64,5	38,9 (24,6; 14,3)
80 °C TR2, Abb. 125	ZS	65,1	51,5	38,5	63,7	38,5 (26,1; 12,4)

**Tab. 26:** Benetzungszustand APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen nach Kapitel 4.2.2 und 4.2.3. Aufgezeigt werden der jeweilig evaluierten Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol und die entsprechenden OFEs mit ihren spezifischen dispersen und polaren Anteilen.

APTES Funktionalisierung	Glasseite (FS ZS)	Aqua Dest. [°]	Diiod- methan [°]	Benzyl- alkohol [°]	Glycerol [°]	OFE ( $\gamma^d_s$ ; $\gamma^p_s$ ) [mJ/m <sup>2</sup> ]
*Ex. 8 h TR1	FS	60,6	37,1	< 10,0	54,7	48,0 (36,8; 11,2)
*Ex. 8 h TR2	FS	52,0	36,9	< 10,0	52,5	51,4 (35,4; 16,0)
Ex. TR1, Abb. 126	FS	56,9	37,7	< 10,0	56,3	49,0 (35,7; 13,3)
Ex. TR2, Abb. 126	FS	47,8	35,8	< 10,0	42,0	55,4 (37,3; 18,1)
2 % TR1, Abb. 127	FS	45,3	36,3	10,7	47,0	51,6 (30,4; 21,2)
2 % TR2, Abb. 127	FS	43,0	32,2	< 10,0	39,2	58,6 (37,9; 20,7)
8 % TR1, Abb. 128	FS	40,5	36,7	< 10,0	37,6	58,6 (36,3; 22,3)
8 % TR2, Abb. 128	FS	44,1	35,1	12,2	49,0	51,7 (30,2; 21,6)
*Ex. 8 h TR1	ZS	45,2	35,9	< 10,0	47,4	54,5 (36,0; 18,6)
*Ex. 8 h TR2	ZS	38,2	37,8	11,5	38,6	55,6 (30,1; 25,5)
Ex. TR1, Abb. 126	ZS	50,9	36,7	< 10,0	45,9	53,7 (37,0; 16,7)
Ex. TR2, Abb. 126	ZS	45,5	36,1	10,9	39,7	53,0 (31,7; 21,3)
2 % TR1, Abb. 127	ZS	52,3	37,2	< 10,0	41,7	54,3 (38,0; 16,3)
2 % TR2, Abb. 127	ZS	43,8	37,4	< 10,0	37,2	57,7 (37,3; 20,4)
8 % TR1, Abb. 128	ZS	48,5	34,0	< 10,0	38,4	56,4 (38,9; 17,5)
8 % TR2, Abb. 128	ZS	61,1	35,7	< 10,0	45,4	50,8 (39,9; 10,8)

**Tab. 27:** Benetzungszustand MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen nach Kapitel 4.2.2 und 4.2.3. Aufgezeigt werden der jeweilig evaluierten Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol und die entsprechenden OFEs mit ihren spezifischen dispersen und polaren Anteilen.

MPS Funktionalisierung	Glasseite (FS ZS)	Aqua Dest. [°]	Diiod- methan [°]	Benzyl- alkohol [°]	Glycerol [°]	OFE ( $\gamma_s^d$ ; $\gamma_s^p$ ) [mJ/m <sup>2</sup> ]
Ex. TR1, Abb. 129	FS	41,1	41,4	31,9	49,6	51,1 (25,5; 25,7)
Ex. TR2, Abb. 129	FS	50,9	35,7	< 10,0	48,0	53,1 (36,5; 16,5)
2% TR1, Abb. 130	FS	64,6	47,8	28,0	64,5	39,6 (28,6; 11,0)
2% TR2, Abb. 130	FS	52,4	46,9	24,9	65,4	40,1 (19,4; 20,7)
8% TR1, Abb. 131	FS	80,5	47,9	30,9	78,8	34,5 (30,6; 3,9)
8% TR2, Abb. 131	FS	71,2	46,7	24,7	69,4	38,0 (30,2; 7,9)
Ex. TR1, Abb. 129	ZS	35,5	41,4	16,9	40,1	55,9 (27,4; 28,4)
Ex. TR2, Abb. 129	ZS	49,4	37,6	< 10,0	48,2	53,6 (35,9; 17,7)
2% TR1, Abb. 130	ZS	60,9	45,4	26,3	62,3	41,6 (28,7; 12,9)
2% TR2, Abb. 130	ZS	71,5	44,3	20,2	67,8	39,4 (32,3; 7,2)
8% TR1, Abb. 131	ZS	82,4	47,7	19,0	79,0	35,8 (32,7; 3,1)
8% TR2, Abb. 131	ZS	72,9	44,0	20,7	70,6	38,4 (31,9; 6,45)

**Tab. 28:** Benetzungszustand MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen nach Kapitel 4.2.2 und 4.2.3. Aufgezeigt werden der jeweilig evaluierten Kontaktwinkel-Mediane der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol und die entsprechenden OFEs mit ihren spezifischen dispersen und polaren Anteilen.

MPTMS Funktionalisierung	Glasseite (FS ZS)	Aqua Dest. [°]	Diiod- methan [°]	Benzyl- alkohol [°]	Glycerol [°]	OFE ( $\gamma_s^d$ ; $\gamma_s^p$ ) [mJ/m <sup>2</sup> ]
Ex. TR1, Abb. 132	FS	44,3	38,6	12,5	50,5	51,5 (29,9; 21,6)
Ex. TR2, Abb. 132	FS	31,5	35,6	< 10,0	37,1	62,2 (35,1; 27,0)
2% TR1, Abb. 133	FS	37,0	37,0	12,3	38,5	52,0 (30,5; 21,5)
2% TR2, Abb. 133	FS	53,1	33,4	< 10,0	55,7	55,3 (29,4; 26,0)
8% TR1, Abb. 131	FS	58,6	35,7	< 10,0	53,9	48,8 (37,1; 11,8)
8% TR2, Abb. 131	FS	45,8	31,1	< 10,0	46,2	54,5 (37,3; 17,2)
Ex. TR1, Abb. 132	ZS	48,9	37,5	15,6	50,0	50,0 (30,0; 20,1)
Ex. TR2, Abb. 132	ZS	35,1	37,0	< 10,0	31,6	62,2 (36,6; 25,5)
2% TR1, Abb. 133	ZS	49,7	35,1	< 10,0	47,0	53,0 (37,1; 16,0)
2% TR2, Abb. 133	ZS	41,2	37,4	< 10,0	45,0	53,0 (37,1; 16,0)
8% TR1, Abb. 134	ZS	63,8	35,0	< 10,0	55,4	47,9 (38,4; 9,5)
8% TR2, Abb. 134	ZS	46,8	35,4	< 10,0	46,2	54,7 (36,5; 18,2)

Im folgenden Kapitel 7.3 werden die evaluierten Standardabweichungen  $s_x$  funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) vorgestellt.

### 7.3. Standardabweichung funktionalisierter Floatglasoberflächen

In dem Kapitel 3.2.3 wurden bereits Standardabweichungen  $s_x$  von anzunehmenden chemisch homogenen Oberflächen in Form einer PE- und PVC-Adhäsionsfolie aufgezeigt. Aus den statischen Kontaktwinkelmessdaten der eingesetzten Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol wurden bei diesen Oberflächen Standardabweichungen im Bereich  $0,4 - 1,8^\circ$  festgestellt. Diese Werte werden den ermittelten Standardabweichungen funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) gegenübergestellt und dienen zur Einschätzung ihrer chemischen Homogenität bzw. Heterogenität.

**Tab. 29:** Benetzungszustände (Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Median) funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS\_TR1/ZS\_TR2) je angewandeter Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) der Testflüssigkeit Aqua Dest.. In der Mehrheit wurden mit den angewendeten Funktionalisierungen differenzierbare Benetzungsunterschiede erzeugt. Ausnahmen bilden die Versuchsreihen APTES\_ZS und MPS\_ZS (orange gekennzeichnet) mit einem Benetzungsunterschied  $\leq 1,7^\circ$ .

Silan/Disilazan und Glasseite	Ex. [°]	RT/2 % [°]	80 °C/8 % [°]
HMDS_FS	20,1	30,0	61,2
HMDS_ZS	< 10,0	32,3	65,1
APTES_FS	56,9	45,3	40,5
APTES_ZS	45,5	43,8	61,1
MPS_FS	41,1	64,6	80,5
MPS_ZS	49,4	71,5	72,9
MPTMS_FS	44,3	37,0	58,6
MPTMS_ZS	35,1	41,2	46,8

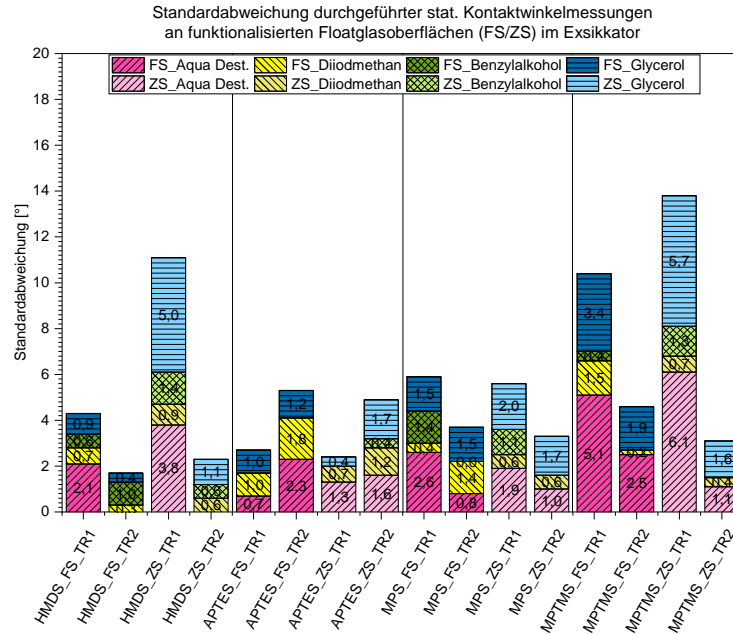
Die Tabelle 30 fasst die evaluierten Standardabweichungsbereiche funktionalisierter Floatglasoberflächen in Abhängigkeit von angewandeter Funktionalisierung und Testflüssigkeit zusammen. Bereits aus dieser tabellarischen Übersicht sind sowohl als „sehr gut“ zu bewertende kleine Abweichungen  $\leq 2,0$ , als auch als eher „schlecht“ zu bewertende Abweichungen  $> 4,0$  zu erkennen.

**Tab. 30:** Standardabweichungen  $s_x$  in Gas- und Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) in Abhängigkeit von der eingesetzten Testflüssigkeit.

Testflüssigkeiten	Gasphase		Flüssigphase		Flüssigphase HMDS	
	FS [°]	ZS [°]	FS [°]	ZS [°]	FS [°]	ZS [°]
Aqua Dest.	0,7 – 5,1	1,0 – 6,1	0,8 – 7,9	1,0 – 5,4	1,0 – 3,3	1,2 – 3,1
Diiodmethan	0,2 – 1,8	0,4 – 1,2	0,3 – 1,9	0,6 – 1,9	1,0 – 2,0	0,6 – 2,4
Benzylalkohol	0,4 – 1,0	0,4 – 1,4	0,5 – 2,1	1,0 – 1,1	0,6 – 1,4	1,1 – 1,9
Glycerol	0,4 – 3,5	0,4 – 5,7	1,0 – 5,6	1,0 – 6,4	1,0 – 3,5	2,4 – 1,1

Die Abbildung 74 zeigt die auswertbaren Standardabweichungen in Gasphase funktionalisierter Floatglasoberflächen und die Abbildungen 75 und 76 die auswertbaren Standardabweichungen in Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). Eine detaillierte Übersicht der ermittelten Standardabweichungen und deren zugrunde liegenden Anzahl von Messdaten ist in der Tabelle 31 dokumentiert. Wie im Kapitel 3.2 erwähnt, werden Ausreißer nicht in die Auswertung der Standardabweichung mit einbezogen.

In Gasphase funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS) wiesen unter Einsatz der Testflüssigkeit Aqua Dest. Standardabweichungen zwischen  $0,7^\circ$  und  $6,1^\circ$ , unter Einsatz von Diiodmethan zwischen  $0,2^\circ$  und  $1,8^\circ$ , unter Einsatz von Benzylalkohol zwischen  $0,4^\circ$  und  $1,4^\circ$  und unter Einsatz von Glycerol zwischen  $0,4^\circ$  und  $5,7^\circ$  auf.

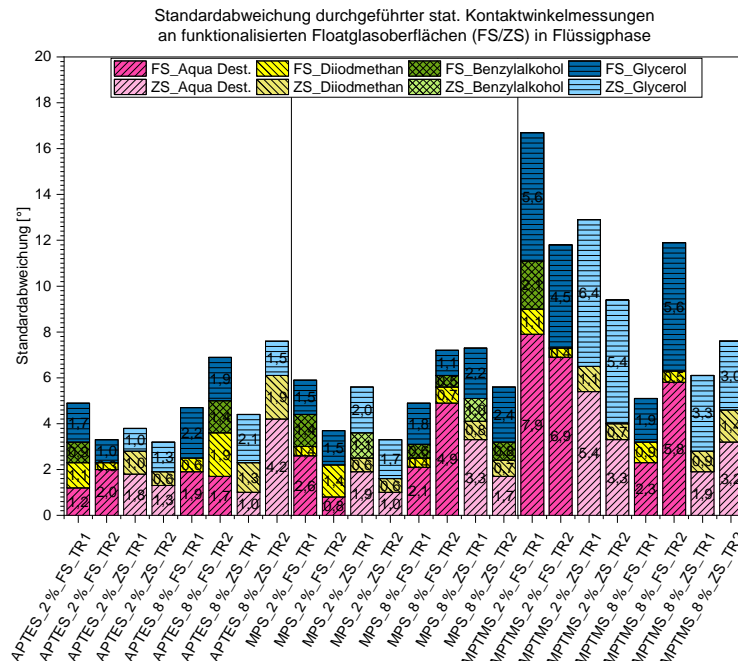


**Abb. 74:** Standardabweichungen  $s_x$  durchgeführter Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol an funktionalisierten Floatglasoberflächen in Gasphase.

Die Abbildung 74 zeigt bei den Testflüssigkeiten Diiodmethan und Benzylalkohol kleine Standardabweichungen im Bereich  $0,2 - 1,8^\circ$ . Auffälliger zeigen sich die Standardabweichungen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Glycerol in Abhängigkeit von dem eingesetzten Silan/Disilazan und der jeweiligen Testreihe. Während das Silan APTES und MPS Aqua Dest.-Standardabweichungen im Bereich  $0,7 - 2,6^\circ$  zeigen, weist z. B. die Testreihe TR1 des Silans MPTMS deutlich inhomogene Oberflächen mit größeren Standardabweichungen (FS/ZS) von  $5,1^\circ$  und  $6,1^\circ$  auf. Die Testflüssigkeit Glycerol zeigt insbesondere bei den Oberflächen HMDS\_ZS\_TR1 und der Feuer- und Zinnseite der Testreihe TR1, durchgeführt mit dem Silan MPTMS, deutlich größere Standardabweichungen ( $> 3,4^\circ$ ) im Vergleich zu den anderen Testreihen. Wie die Kapitel der Chargenwiederholbarkeit, zeigt auch die Auswertung der Standardabweichungen die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Funktionalisierung in der Gasphase auf. Auch ist kein eindeutiger Einfluss der Glasseiten auf die Homogenität der Oberflächen erkennbar. Hildebrand ([127, S. 215], s. Tab. 5) weist auf eine lokal ungleichmäßige Homogenität der Zinnseite hin. Nach der Funktionalisierung konnte diese lokale Inhomogenität nicht eindeutig festgestellt werden. Bei den aufgezeigten Aqua Dest.-Standardabweichungen des Silans MPTMS weist z. B. die Zinnseite der TR1 eine höhere Standardabweichung als die Feuerseite auf. Bei der TR2 hingegen weist die Feuerseite im Vergleich zur Zinnseite eine höhere Standardabweichung auf.

In der Abbildung 75 sind die evaluierten Standardabweichungen der APTES-, MPS- und MPTMS-Testreihen (TR1/TR2) in Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) nach Kapitel 4.2.3 dargestellt. Auch hier zeigen die Standardabweichungen die eingeschränkte Wiederholbarkeit der Funktionalisierung auf.

In Flüssigphase funktionalisierte Floatglasoberflächen wiesen unter Einsatz der Testflüssigkeit Aqua Dest. Standardabweichungen zwischen  $0,8^\circ$  und  $7,9^\circ$ , unter Einsatz von Diiodmethan zwischen  $0,3^\circ$  und  $1,9^\circ$ , unter Einsatz von Benzylalkohol zwischen  $0,5^\circ$  und  $2,1^\circ$  und unter Einsatz von Glycerol zwischen  $1,0^\circ$  und  $6,4^\circ$  auf.



**Abb. 75:** Standardabweichungen  $s_x$  evaluierter Kontaktwinkel (CAM) an funktionalisierten Floatglasoberflächen in Flüssigphase der Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol.

Im Kapitel 2.4.3 zeigte Kim ([220, S. 222]) mit längerer Funktionalisierungsdauer in Flüssigphase 2 %-ig-APTES-funktionalisierter Si-Waferoberflächen steigende Schichtdicken und Standardabweichungen im Bereich  $1 - 3^\circ$  auf. Unter Anwendung einer 2 %-igen APTES/Toluol-Lösung stellte Kim eine Standardabweichung von  $1^\circ$  fest (Funktionalisierungsdauer: 1 h). Die Untersuchungen der Autorin zeigen im Vergleich nach einstündiger 2 %-iger APTES-Funktionalisierung Standardabweichungen im Bereich  $1,2 - 2,0^\circ$  und damit etwas höhere Standardabweichungen.

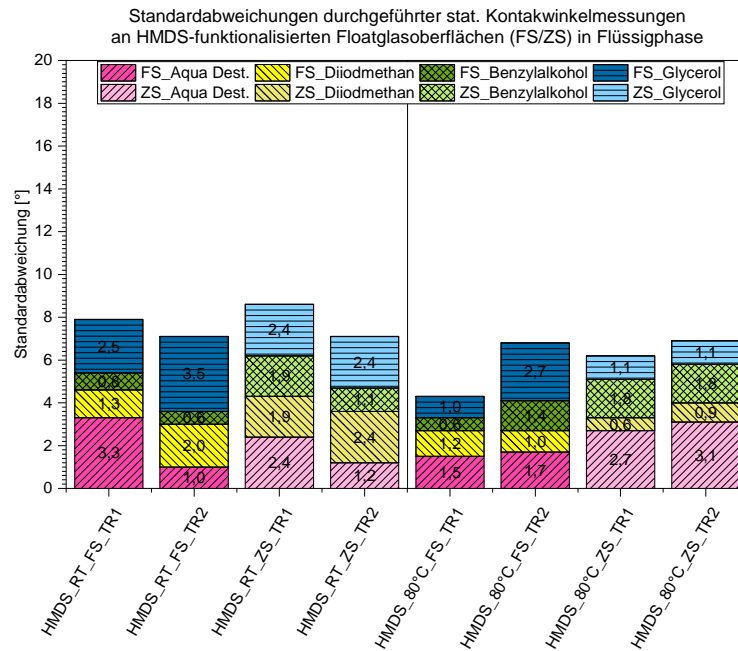
Untersuchungen von Vandenberg ([215, S. 107], s. Kap. 2.4.3) zeigten mit der Verwendung des Lösemittels Toluol niedrigere Schichtdicken auf, als mit der Verwendung von Ethanol ( $\Delta$ :  $0,1 \text{ nm}$ ), sodass die festgestellte höhere Standardabweichung der Autorin eventuell der Wahl des Lösemittels geschuldet ist. Schichtdickenmessungen, z. B. über das Ellipsometrieverfahren, könnten darüber weiteren Aufschluss geben.

Die Abbildung 75 zeigt weiterhin, noch eindeutiger als die Funktionalisierung in der Gasphase, die chemische Heterogenität der MPTMS-funktionalisierten Oberflächen. Klar erkennbar sind wieder die beidseitig erhöhten Standardabweichungen der Testflüssigkeiten



Aqua Dest. (bis zu  $7,9^\circ$ ) und Glycerol (bis zu  $6,4^\circ$ ) im Vergleich zu den Standardabweichungen der APTES- und MPS-funktionalisierten Oberflächen. Interessanterweise zeigen die MPTMS-funktionalisierten Oberflächen bei der Testflüssigkeit Aqua Dest. immer geringere Standardabweichungen auf der Zinnseite. Die Ergebnisse stellen also die Zinnseite als chemisch homogener dar als die Feuerseite. Bei den APTES- und MPS-funktionalisierten Oberflächen ist dieses Verhalten bei der Testflüssigkeit Aqua Dest. jedoch nicht zu erkennen.

Die folgende Abbildung 76 zeigt die evaluierten Standardabweichungen HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen in Flüssigphase auf. Es wurden Standardabweichungen im Bereich  $0,6 - 3,5^\circ$  festgestellt. Diese Standardabweichungen weisen auf eine „sehr gute“ bis „gute“ chemische Homogenität der funktionalisierten HMDS-Oberflächen hin.



**Abb. 76:** Standardabweichungen  $s_x$  durchgeführter Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen in Flüssigphase.

Die Tabelle 31 zeigt detailliert die evaluierten Standardabweichungen und ihre jeweils zugrunde liegende Messdatenanzahl ( $n$ ) aller durchgeführten Funktionalisierungen. Standardabweichungen  $\leq 2,0$  wurden grün markiert, Standardabweichungen  $> 2,0; \leq 4,0$  gelb markiert und Standardabweichungen  $> 4,0$  rot markiert. Mit (-) gekennzeichnete Felder wiesen einen statischen Kontaktwinkel  $< 10^\circ$  auf und konnten nicht ausgewertet werden.

Im folgenden Kapitel 7.4 werden die dynamischen Kontaktwinkelmessergebnisse der Flüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan und der eingesetzten UV-Farbe 632-10 (Hysterese (CAH) und Tropfenalter (DA)) den ermittelten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkelmessungen gegenübergestellt.

**Tab. 31:** Ermittelte Standardabweichungen  $s_x$  aus den Messdaten durchgeführter statischer Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol. Standardabweichungen  $\leq 2,0$  sind grün markiert, Standardabweichungen  $> 2,0; \leq 4,0$  gelb markiert und Standardabweichungen  $> 4,0$  rot markiert. Mit (-) gekennzeichnete Felder wiesen einen statischen Kontaktwinkel  $< 10^\circ$  auf und konnten nicht ausgewertet werden. I. d. R. wurden 17 – 20 Messdaten (n) für die Ermittlung der Standardabweichung zugrunde gelegt.

Methode	Testflüssigkeit	FS_TR1 [°]/(n)	FS_TR2 [°]/(n)	ZS_TR1 [°]/(n)	ZS_TR2 [°]/(n)
HMDS_Ex.	Aqua Dest.	2,1 (20)	-	3,8 (18)	-
HMDS_Ex.	Diiodmethan	0,7 (20)	0,3 (17)	0,9 (20)	0,6 (19)
HMDS_Ex.	Benzylalkohol	0,6 (19)	1,0 (20)	1,4 (19)	0,6 (15)
HMDS_Ex.	Glycerol	0,9 (20)	0,4 (19)	5,0 (20)	1,1 (19)
HMDS_RT	Aqua Dest.	3,3 (20)	1,0 (20)	2,4 (20)	1,2 (20)
HMDS_RT	Diiodmethan	1,3 (20)	2,0 (20)	1,9 (20)	2,4 (20)
HMDS_RT	Benzylalkohol	0,8 (19)	0,6 (20)	1,9 (19)	1,1 (20)
HMDS_RT	Glycerol	2,5 (20)	3,5 (20)	2,4 (20)	2,4 (20)
HMDS_80 °C	Aqua Dest.	1,5 (18)	1,7 (20)	2,7 (20)	3,1 (20)
HMDS_80 °C	Diiodmethan	1,2 (20)	1,0 (20)	0,6 (19)	0,9 (20)
HMDS_80 °C	Benzylalkohol	0,6 (20)	1,4 (19)	1,8 (20)	1,8 (20)
HMDS_80 °C	Glycerol	1,0 (19)	2,7 (19)	1,1 (20)	1,1 (18)
APTES_Ex.	Aqua Dest.	0,7 (19)	2,3 (20)	1,3 (20)	1,6 (20)
APTES_Ex.	Diiodmethan	1,0 (20)	1,8 (20)	0,7 (20)	1,2 (20)
APTES_Ex.	Benzylalkohol	-	-	-	-
APTES_Ex.	Glycerol	1,0 (19)	1,2 (20)	0,4 (19)	1,7 (20)
APTES_2 %	Aqua Dest.	1,2 (20)	2,0 (19)	1,8 (20)	1,3 (17)
APTES_2 %	Diiodmethan	1,1 (20)	0,3 (17)	1,0 (20)	0,6 (20)
APTES_2 %	Benzylalkohol	0,9 (19)	-	-	-
APTES_2 %	Glycerol	1,7 (20)	1,0 (18)	1,0 (20)	1,3 (20)
APTES_8 %	Aqua Dest.	1,9 (20)	1,7 (20)	1,0 (20)	4,2 (20)
APTES_8 %	Diiodmethan	0,6 (18)	1,9 (20)	1,3 (20)	1,9 (20)
APTES_8 %	Benzylalkohol	-	1,4 (20)	-	-
APTES_8 %	Glycerol	2,2 (20)	1,9 (18)	2,1 (20)	1,5 (18)
MPS_Ex.	Aqua Dest.	2,6 (20)	0,8 (20)	1,9 (20)	1,0 (20)
MPS_Ex.	Diiodmethan	0,4 (19)	1,4 (20)	0,6 (20)	0,6 (20)
MPS_Ex.	Benzylalkohol	1,4 (20)	-	1,1 (19)	-
MPS_Ex.	Glycerol	1,5 (19)	1,5 (20)	2,0 (20)	1,7 (20)
MPS_2 %	Aqua Dest.	2,1 (19)	4,9 (20)	3,3 (20)	1,7 (19)
MPS_2 %	Diiodmethan	0,4 (20)	0,7 (19)	0,8 (20)	0,7 (20)
MPS_2 %	Benzylalkohol	0,6 (19)	0,5 (20)	1,0 (20)	0,8 (17)
MPS_2 %	Glycerol	1,8 (20)	1,1 (18)	2,2 (20)	2,4 (20)
MPS_8 %	Aqua Dest.	1,4 (17)	0,9 (20)	2,0 (12)	1,2 (20)
MPS_8 %	Diiodmethan	0,8 (19)	0,4 (19)	0,9 (19)	0,3 (18)
MPS_8 %	Benzylalkohol	1,1 (19)	1,3 (20)	1,2 (20)	0,8 (20)
MPS_8 %	Glycerol	1,7 (19)	0,9 (20)	1,1 (18)	0,9 (19)
MPTMS_Ex.	Aqua Dest.	3,4 (20)	1,9 (20)	5,7 (20)	1,6 (20)
MPTMS_Ex.	Diiodmethan	1,5 (20)	0,2 (18)	0,7 (19)	0,4 (20)
MPTMS_Ex.	Benzylalkohol	0,4 (18)	-	1,3 (20)	-
MPTMS_Ex.	Glycerol	3,4 (20)	1,9 (20)	5,7 (20)	1,6 (20)
MPTMS_2 %	Aqua Dest.	7,9 (19)	6,9 (20)	5,4 (20)	3,3 (20)
MPTMS_2 %	Diiodmethan	1,1 (19)	0,4 (18)	1,1 (20)	0,7 (19)
MPTMS_2 %	Benzylalkohol	2,1 (19)	-	-	-
MPTMS_2 %	Glycerol	5,6 (20)	4,5 (19)	6,4 (20)	5,4 (20)
MPTMS_8 %	Aqua Dest.	2,3 (18)	5,8 (20)	1,9 (19)	3,2 (19)
MPTMS_8 %	Diiodmethan	0,9 (20)	0,5 (20)	0,9 (20)	1,4 (20)
MPTMS_8 %	Benzylalkohol	-	-	-	-
MPTMS_8 %	Glycerol	1,9 (20)	5,6 (20)	3,3 (20)	3,0 (20)

#### 7.4. Gegenüberstellung stat./dyn. Kontaktwinkel funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS)

In den folgenden Kapiteln 7.4.1, 7.4.3, 7.4.5 und 7.4.7 werden die evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (Median,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) der 2. Funktionalisierungscharge aus Kapitel 7.2 (s. Tab. 25 – 28) den dynamischen Kontaktwinkelmessungen (Hysterese, Tropfenalter, s. Kap. 3.3) der 2. Funktionalisierungscharge, durchgeführt mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), gegenübergestellt.

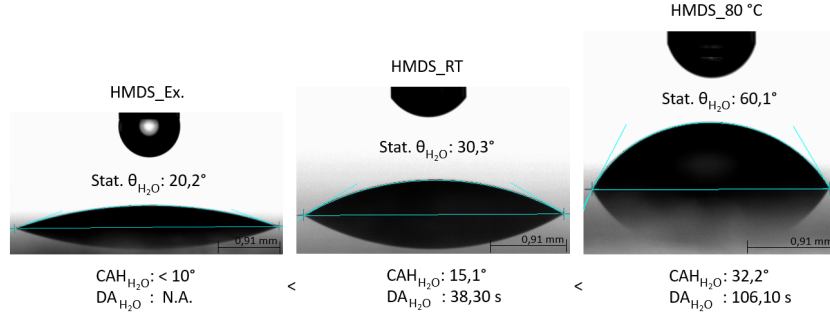
Weiterhin werden in den Kapiteln 7.4.2, 7.4.4, 7.4.6 und 7.4.8 aus den jeweils 5 durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen nach Kapitel 3.3 die entsprechenden statischen Kontaktwinkel der applizierten Tropfen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l), Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) und der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) evaluiert. Im Gegensatz zu den ermittelten statischen Kontaktwinkeln ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) funktionalisierter Oberflächen in Kapitel 7.2 wurden diese Tropfen mittels Einweg-Dosiernadel:  $\varnothing_A$ : 1,83 mm,  $\varnothing_I$ : 1,37 mm, Kapillarlänge: 1,5" (38 mm)) erzeugt. Nach 10-sekündiger Liegezeit der applizierten Tropfen werden diese mittels der Ellipse-Fitting-Methode (EF) ausgewertet.

Außerdem werden die dynamischen Kontaktwinkelmessungen, durchgeführt mit der UV-Farbe 632-10, hinsichtlich ihrer statischen (EF) und dynamischen Benetzungseigenschaften (PF) ausgewertet. Ebenso wie die evaluierten statischen Kontaktwinkel des Kapitels 7.2 wurden auch für die dynamischen Kontaktwinkelmessungen funktionalisierte Floatglasoberflächen der 2. Funktionalisierungscharge (Flüssigphase) bzw. 1. Charge (Gasphase) vermessen. Aus den ermittelten Kontaktwinkelndaten können Erkenntnisse über die Wechselwirkung von UV-Farbe zu funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) abgeleitet werden.

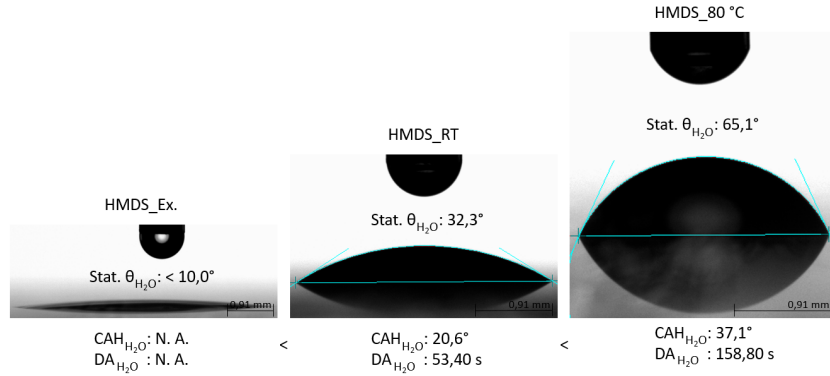
##### 7.4.1. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS)

In den Abbildungen 77 und 78 sind exemplarisch die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) der HMDS-funktionalisierten Feuerseiten der TR1 (Ex./RT/80 °C) und der Zinnseiten der TR2 (Ex./RT/80 °C), sowie deren Hysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) beschrieben. Die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel der FS\_TR1 und ZS\_TR2 werden aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

Die Anwendung der HMDS-Funktionalisierungen (Ex./RT/80 °C) erhöht beidseitig die Hydrophobie der Oberflächen. Die Feuerseite zeigt über die HMDS-Funktionalisierungen statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel von 20,2°, 30,3° und 60,1° (s. Abb. 77). Die Zinnseite zeigt über die HMDS-Funktionalisierungen statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel von < 10,0°, 32,3° und 65,1° (s. Abb. 78). Feuer- und Zinnseite zeigen somit über die HMDS-Funktionalisierungen ähnliche statische Benetzungstendenzen (s. Abb. 77, 78).



**Abb. 77:** Benetzungszustände HMDS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie, in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung, wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.

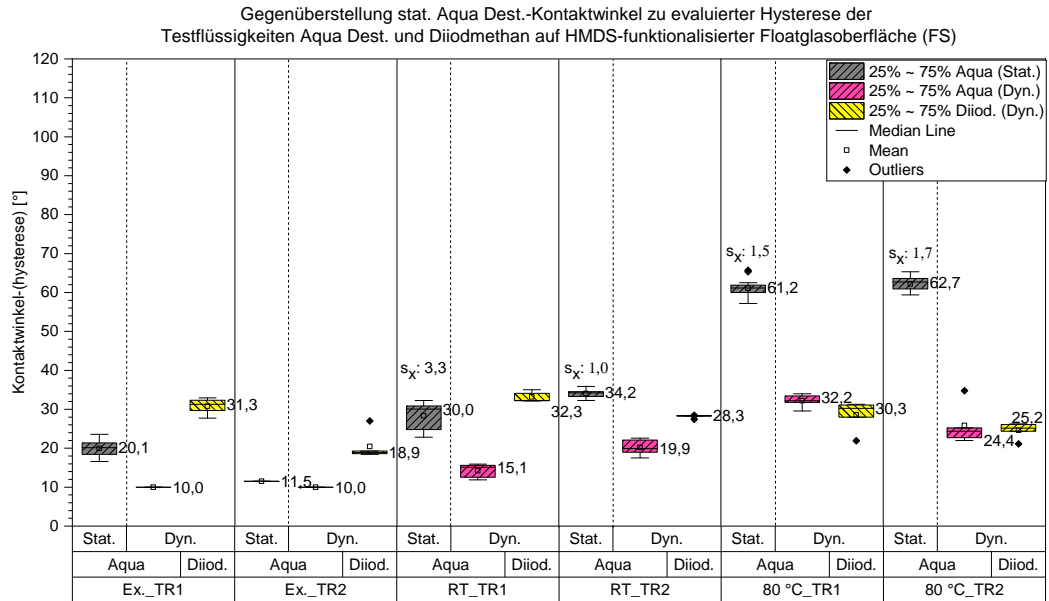


**Abb. 78:** Benetzungszustände HMDS-funktionalisierter Zinnseiten der TR2 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie, in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung, wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.

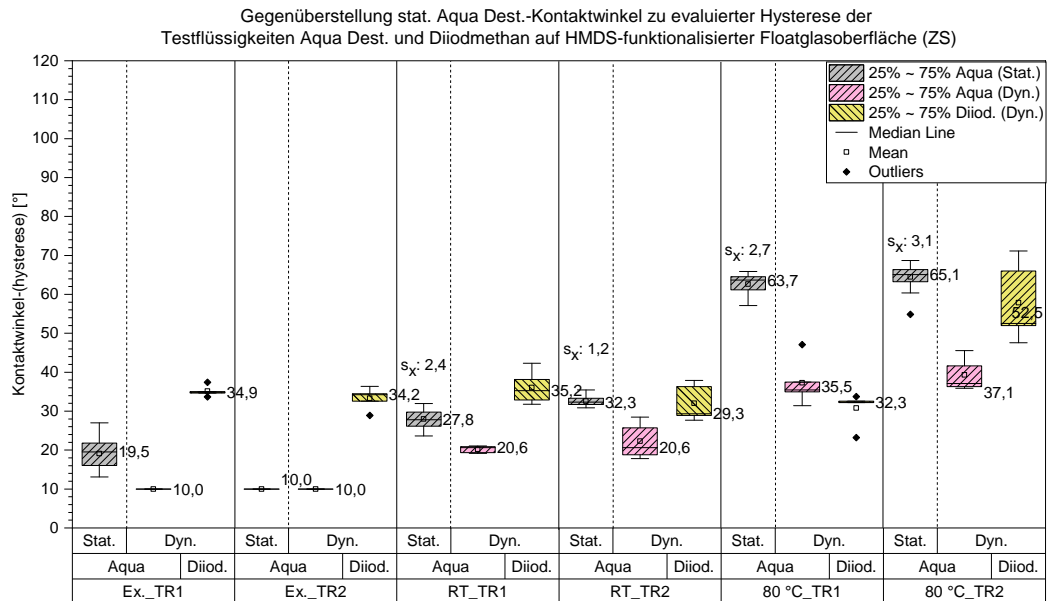
Hinsichtlich des dynamischen Benetzungsverhaltens konnten bei der Funktionalisierung „HMDS\_Ex.“ beidseitig keine Hysterese ( $< 10^\circ$ ) und somit auch kein Tropfenalter bestimmt werden. Die Funktionalisierung „HMDS\_RT“ zeigt mit einer CAH von  $20,6^\circ$  und einem DA von 53,40 s auf der Zinnseite höhere Werte als die Feuerseite (CAH:  $15,1^\circ$ , DA: 38,30 s). Dies zeigt sich auch bei der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ mit einer CAH von  $37,2^\circ$  und einem DA von 158,80 s auf der Zinnseite und einer CAH von  $32,2^\circ$  und einem DA von 106,10 s auf der Feuerseite.

Die Gegenüberstellung aller evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) und Hysteresen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan zeigen nochmals deutlich die mit steigender Hydrophobie größer werdende Aqua Dest.-Hysterese (s. Abb. 79, 80). Besonders deutlich ist die Steigerung der Hydrophobie von der Funktionalisierung „HMDS\_RT“ zu „HMDS\_80 °C“ zu erkennen. Der  $\theta_{H_2O}$  erhöht sich von  $30,0^\circ$  („RT\_TR1“) und  $34,2^\circ$  („RT\_TR2“) auf  $61,2^\circ$  („HMDS\_80 °C\_TR1“) und  $62,7^\circ$  (80 °C\_TR2). Dies entspricht einer Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von  $31,2^\circ$  und  $28,5^\circ$ . Die Erhöhung der Funktionalisierungstemperatur beeinflusst deutlich die Hydrophobie der Oberfläche. Trotz deutlich gestei-

gerter Hydrophobie über die angewendeten HMDS-Funktionalisierungen zeigen die evaluierten Hystereseen jedoch vergleichsweise geringe Veränderungen (s. Abb. 79, 80).



**Abb. 79:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf HMDS-funktionalisierten Feuerseiten der TR1 und TR2 mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).



**Abb. 80:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf HMDS-funktionalisierten Zinnseiten der TR1 und TR2 mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).

Die Feuerseite (s. Abb. 79) weist bei der Funktionalisierung „HMDS\_RT“ CAHs von  $15,1^\circ$  (TR1) und  $19,9^\circ$  (TR2) und bei der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ CAHs von  $32,2^\circ$  (TR1) und  $24,4^\circ$  (TR2) auf. Die Zinnseite (s. Abb. 80) weist bei der „HMDS\_RT“-Funktionalisierung CAHs von  $20,6^\circ$  (TR1, TR2) und bei der „HMDS\_80 °C“-Funktionalisierung CAHs im Bereich  $35,5^\circ$  (TR1) und  $37,1^\circ$  (TR2) auf (s. Tab. 122, 123, 125, 126). Die Ergebnisse zeigen die eingeschränkte Sensibilität dynamischer Kontaktwinkelmessungen hinsichtlich der Hysterese in Bezug auf die Hydrophobie der funktionalisierten Oberfläche auf. Die Diiodmethan-Hysteresen zeigen, aus Sicht der Autorin, keine ersichtliche Abhängigkeit der Hysterese in Bezug auf die Hydrophobie der Oberfläche.

Eine chemische Heterogenität oder erhöhte Rauigkeit, als Grund für die festgestellte größer werdende Hysterese über die angewendeten HMDS-Funktionalisierungen (Ex./RT/80 °C), wird von der Autorin aufgrund der ermittelten Standardabweichungen in Kapitel 7.3 weitestgehend ausgeschlossen. Eine kleine Hysterese steht im Allgemeinen für eine chemisch homogene und glatte Oberfläche, eine große Hysterese für Inhomogenität und rauere Oberflächen. Dataphysics beschreibt weiterhin:

*„Je größer die Kontaktwinkelhysterese ist, umso größer muss die Volumenänderung sein, damit sich die Kontaktfläche ändert. Daher ist die Kontaktwinkelhysterese ein Maß für die Adhäsion des Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche, sprich wie gut ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche „verharrt“ oder „klebt“<sup>14</sup>.*

In Abbildung 79 und 80 sind exemplarisch die ermittelten Standardabweichungen für die Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_80 °C“ angegeben. Diese liegen im Bereich von  $1,0 - 3,3^\circ$  (s. a. Tab. 31). Die evaluierten Standardabweichungen sind, aus Sicht der Autorin, nicht für die größere Hysterese verantwortlich. In der Abbildung 80 sind zwar leicht erhöhte Standardabweichungen im Vergleich der Funktionalisierungen in Flüssigphase erkennbar, reichen aus Sicht der Autorin aber nicht aus, um die Erhöhung der Hysterese zu erklären. Auch die Aussage von Chibowski ([238]) unterstützt dies. Er beschreibt, dass ein statischer Fortschrittswinkel nicht von der Oberflächenrauigkeit beeinflusst wird, wenn diese nicht höher als  $10 - 30$  nm ist.

Wie im Kapitel 2.4.3 aufgeführt, zeigt Howarter ([139, S. 11144]) nach einstündiger Funktionalisierungszeit bei einer APTES-Konzentration von 33 % in Toluol eine Rauigkeit von  $0,4$  nm auf. Bei Verwendung von geringeren APTES-Konzentrationen stellt er erhöhte Rauigkeiten von  $0,6$  nm und  $0,5$  nm fest.

Laut Grate ([260, S. 4726]) ist HMDS ein **monofunktionelles** Silan (s. Kap. 2.4, Abb. 16) und bindet sich nur über Silanolgruppen an die Glasoberfläche und vernetzt sich **nicht** mit benachbarten Molekülen, wie z. B. Trialkoxysilane. Dementsprechend kann sich nur ein Monolayer (SAM) ausbilden. Aufgrund dieser Tatsache sollte auch die Rauigkeit der funktionalisierten HMDS-Oberfläche niedrig ausfallen.

<sup>14</sup><https://www.dataphysics-instruments.com/de/wissenszentrum/dynamische-kontaktwinkel/>



Die Autorin geht davon aus, dass die HMDS-Schicht, verwendet als 100 %-System, Rauigkeiten  $< 0,4$  nm aufweist. Weiterhin weist HMDS nur eine kurze hydrolysierbare  $\text{CH}_3$ -Verbindung auf. Diese begünstigt die Ausbildung niedriger Schichtdicken.

Nemeth ([?]) zeigt innerhalb einer Funktionalisierungszeit von 10 – 100 min eine HMDS-Schichtdicke zwischen 2 nm und 3 nm auf. Aufgrund dieser anzunehmenden Schichtdicke und Rauigkeit von  $< 0,4$  nm und der Homogenität der HMDS-funktionalisierten Oberflächen („HMDS\_RT“ mit  $s_x$ : 1,0 – 3,3°; „HMDS\_80 °C“ mit  $s_x$ : 1,3 – 2,7°) schreibt die Autorin die über die Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_80 °C“ größer werdenden Hysterese stärkeren entstehenden Wechselwirkungen mit der Oberfläche zu. Die Autorin nimmt an, dass die Temperaturerhöhung die Kondensationsrate des alkalischen HMDSs noch erhöht hat und die damit verbundene erhöhte Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer höheren Dichte der HMDS-Moleküle und einhergehender erhöhter Reaktivität an der Oberfläche geführt hat. Um diese Theorie zu bestätigen wären Untersuchungen zur HMDS-Dichte notwendig gewesen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Falls diese Theorie zutrifft könnten die im späteren Verlauf der vorliegenden Arbeit durchgeführten Haftfestigkeitstests höhere Adhäsionskräfte bei der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ im Vergleich zur Funktionalisierung „HMDS\_RT“ zeigen. Auch rechnet die Autorin mit der Ausbildung größerer Haftkräfte auf der Zinnseite, da sich auf der der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite größere Hysterese und längere Tropfenalter gezeigt haben.

In der Tabelle 32 sind ergänzend die evaluierten Tropfenalter-Mediane unter Einsatz der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan dokumentiert. Das Tropfenalter beschreibt die Zeitdauer vom angenommenen ausgebildeten  $\theta_{eq}$  bis zum kontinuierlichen Gleiten der Tropfen auf der untersuchten Oberfläche.

**Tab. 32:** Gegenüberstellung statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu\text{l}$ ) und Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glasseite wurde der Median ermittelt. Je hydrophober die Oberfläche, desto länger „haftet“ der Tropfen an der HMDS-funktionalisierten Oberfläche bei Betrachtung der Testflüssigkeit Aqua Dest.

HMDS	Glas-seite	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod.	Glas-seite	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod
Funktionalisierung		[°]	[s]	[s]		[°]	[s]	[s]
Ex._TR1	FS	20,1	-	58,50	ZS	19,5	-	66,10
Ex._TR2	FS	11,5	-	45,20	ZS	< 10,0	-	64,70
RT_TR1	FS	30,0	38,30	62,30	ZS	27,8	54,20	67,30
RT_TR2	FS	34,2	50,10	61,00	ZS	32,3	53,40	67,60
80 °C_TR1	FS	61,2	106,10	62,70	ZS	63,7	182,80	66,30
80 °C_TR2	FS	62,7	76,50	55,40	ZS	65,1	158,80	92,90

Bei den Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_80 °C“ zeigt das Tropfenalter (DA), wie auch die Hysterese, eine Abhängigkeit von dem Benetzungsverhalten. Je hydrophober die funktionalisierten Oberflächen, desto länger bleibt der Aqua Dest.-Tropfen an der Oberfläche „haften“. Bei Diiodmethan sind diese Unterschiede nicht zu erkennen. Der Vergleich des Tropfenalters von Feuer- und Zinnseite, mit korrespondierender Hydro-

phobie, zeigt jeweils auf der Zinnseite ein erhöhtes Tropfenalter, sowohl bei der Testflüssigkeit Aqua Dest., als auch bei Diiodmethan (s. Tab. 32). Stellt das Tropfenalter der Zinnseite 100 % dar, weist die Feuerseite der „HMDS\_RT“-Funktionalisierung ein reduziertes Aqua Dest.-Tropfenalter im Bereich von 6,0 – 29,3 % auf. Bei der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ sogar im Bereich 42 – 52 %. Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessdaten sind in den Tabellen 119, 120, 122, 123, 125 und 126 dokumentiert.

#### 7.4.2. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)

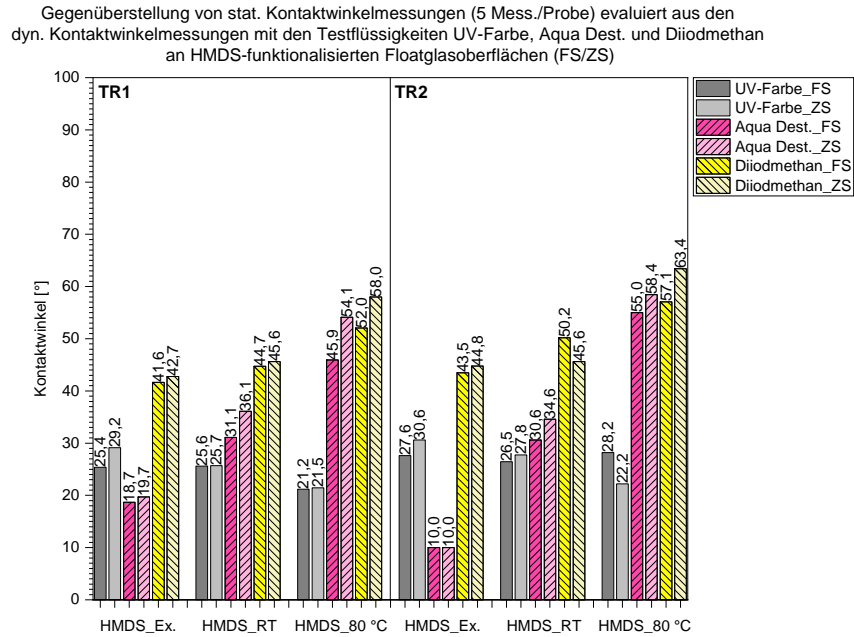
Aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) werden in Abhängigkeit von der angewendeten HMDS-Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen TR1 und TR2 in der Tabelle 33 zusammengefasst.

Die evaluierten statischen Kontaktwinkel-Mediane der UV-Farbe 632-10 zeigen im Vergleich zu den Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan eine geringe Sensibilität in Bezug auf den Benetzungszustand der HMDS-funktionalisierten Oberflächen. Auf den Zinnseiten der TR1 und TR2 nehmen die UV-Farben-Kontaktwinkel mit steigender Hydrophobie der Oberfläche ab und reagieren somit sensitiv auf die Änderung des Benetzungszustands. Auf den Feuerseiten ist keine eindeutige Abhängigkeit vom Benetzungszustand erkennbar. Warum die UV-Farbe auf der Zinnseite sensibel auf die unterschiedlichen Benetzungszustände reagiert und die Feuerseite nicht konnte innerhalb dieser Arbeit nicht geklärt werden.

**Tab. 33:** Die Tabelle zeigt die statischen Kontaktwinkel der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) nach 10-sekündiger Liegezeit auf den HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) evaluiert aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen. Die evaluierten statischen Kontaktwinkel sind in den Tabellen 118, 121 und 124 dokumentiert.

Funktionalisierung	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l		Stat. $\theta_{H_2O}$ $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l		Stat. $\theta_{Diiod.}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l	
	FS	ZS	FS	ZS	FS	ZS
	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]
HMDS_Ex_TR1	25,4	29,2	18,7	19,7	41,6	42,7
HMDS_Ex_TR2	27,6	30,6	< 10,0	< 10,0	43,5	44,8
HMDS_RT_TR1	25,6	25,7	31,1	36,1	44,7	45,6
HMDS_RT_TR2	26,5	27,8	30,6	34,6	50,2	45,6
HMDS_80 °C_TR1	21,2	21,5	45,9	54,1	52,0	58,0
HMDS_80 °C_TR2	28,2	22,2	55,0	58,4	57,1	63,4

Insgesamt kann anhand der HMDS-Funktionalisierungen festgestellt werden, dass die UV-Farbe 632-10 unabhängig vom Benetzungszustand (Stat.  $\theta_{H_2O}$  mit  $V_{Tropf}$  von 2  $\mu$ l/20  $\mu$ l im Bereich < 10 – 60°) mit Kontaktwinkeln im Bereich 21,2 – 30,6° reagiert (s. Tab. 25, 33). Die Tabelle 33 ist ergänzend grafisch in Abbildung 81 veranschaulicht.

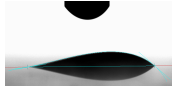







**Abb. 81:** Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel (EF) der Flüssigkeiten UV-Farbe 623-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l). Die Kontaktwinkel der Testflüssigkeit Aqua Dest. zeigen deutlich erkennbar die erzeugten unterschiedlichen Benetzungszustände HMDS-funktionalisierter Oberflächen. Die UV-Farbe 632-10 zeigt mit zunehmender Hydrophobie abnehmende Kontaktwinkel auf der Zinnseite. Auf der Feuerseite können die Benetzungsunterschiede nicht eindeutig identifiziert werden.

In der Tabelle 34 sind die evaluierten statischen Kontaktwinkel-Mediane der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen der jeweiligen HMDS-Funktionalisierung zugeordnet (s. Tab. 118, 121, 124). Dies gilt auch für die ermittelten Hysteresen (Median, Bildnachweis) und die Tropfenalter (Median) (s. Tab. 119, 120, 122, 123, 125, 126). In der Tabelle 34 werden, wie in den Abbildungen 77 und 78, ausschließlich die evaluierten Werte der FS\_TR1 und ZS\_TR2 aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind. Die vollständige Übersicht aller Messungen befindet sich im Anhang in Tabelle 127.

Die Auswertung des dynamischen Benetzungsverhaltens der UV-Farbe 632-10 auf HMDS-funktionalisierte Oberflächen in Tabelle 34 zeigt mit steigender Hydrophobie (s. Abb. 77, 78) über die Funktionalisierungen „HMDS\_Ex.“, „HMDS\_RT“ und „HMDS\_80 °C“ kleiner werdende Hysteresen und kürzere Tropfenalter. Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessungen, durchgeführt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. zeigen ein gegenteiliges Verhalten (s. Abb. 77, 78). Wie diese Ergebnisse hinsichtlich der Adhäsion zu bewerten sind wird im entsprechenden Kapitel 7.5.1 untersucht.

**Tab. 34:** In der Tabelle sind den durchgeführten HMDS-Funktionalisierungen (Ex./RT/80 °C) die aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Glasseite) evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) zugeordnet. Weiterhin wurde die evaluierte Hysterese (Median, Bildnachweise) und das Tropfenalter (Median) der applizierten UV-Farben-Tropfen dokumentiert. In dieser Tabelle werden ausschließlich die evaluierten Werte der TR1 (FS) und TR2 (ZS) aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

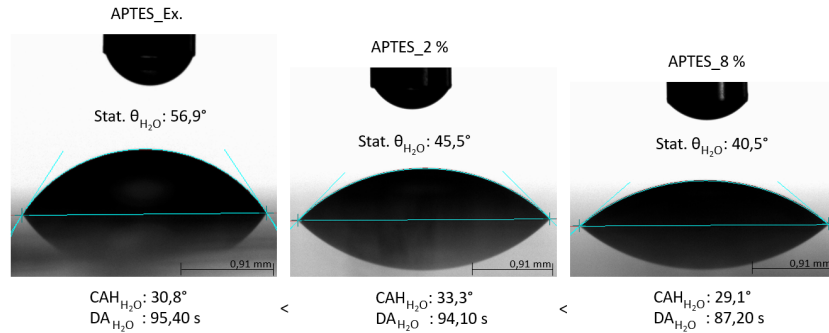
Funktionalisierung	Stat. $\theta_{H_2O}$ Median [° (n)]	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ Median [° (n)]	CAH UV-Farbe Median [° (n)]	DA UV-Farbe Median [s (n)]	CAH UV-Farbe Median
HMDS_Ex._FS_TR1	18,7 (4)	25,4 (5)	27,5 (4)	53,80 (5)	
HMDS_RT_FS_TR1	31,1 (5)	25,6 (5)	21,9 (5)	28,20 (5)	
HMDS_80 °C_FS_TR1	45,9 (5)	21,2 (5)	13,3 (5)	30,90 (5)	
HMDS_Ex._ZS_TR2	< 10,0 (5)	30,6 (5)	27,3 (5)	52,90 (5)	
HMDS_RT_ZS_TR2	34,6 (5)	27,8 (5)	25,1 (5)	54,00 (5)	
HMDS_80 °C_ZS_TR2	58,4 (5)	22,2 (5)	7,08 (5)	21,60 (5)	

#### 7.4.3. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS)

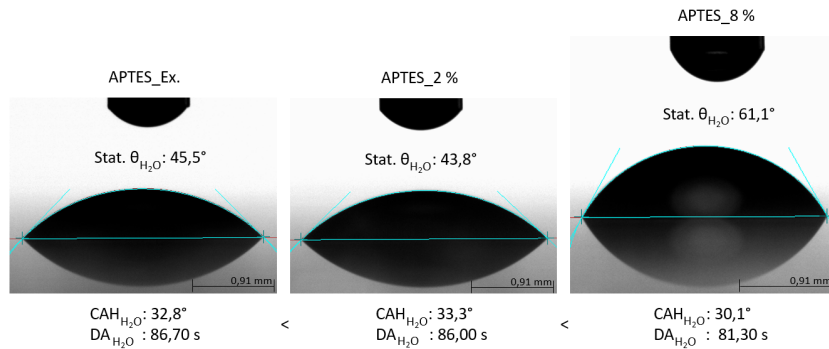
In den Abbildungen 82 und 83 sind exemplarisch die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) der APTES-funktionalisierten Feuerseiten der TR1 (Ex./2 %/8 %) und der Zinnseiten der TR2, sowie deren Hysteresen (Median) und Tropfenalter (Median) beschrieben. Die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel der FS\_TR1 und ZS\_TR2 werden aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

Über die angewendeten APTES-Funktionalisierungen (Ex./2 %/8 %) nimmt die Hydrophobie der funktionalisierten Feuerseiten von 56,9° auf 45,3° auf 40,5° ab (s. Abb. 82). Die maximale Benetzungsdifferenz beträgt 16,4°. Verglichen mit der Benetzungsdifferenz HMDS-funktionalisierter Oberflächen weisen die APTES-Funktionalisierungen nur eine geringe Benetzungsdifferenz auf. Aufgrund der niedrigen Benetzungsdifferenzen zwischen den Funktionalisierungen (Ex. zu 2 %: 11,4°; 2 % zu 8 %: 5,0°) und der in Kapitel 7.4.1 festgestellten eingeschränkten Sensibilität der Kontaktwinkelhysterese auf Benetzungsunterschiede verwundern die evaluierten ähnlichen Hysteresewerte (30,8°/33,3°/29,1°) der angewendeten APTES-Funktionalisierungen nicht. Auf der Zinnseite zeigen die Funktionalisierungen „APTES\_Ex.“ und „APTES\_2 %“ ähnliche statische Kontaktwinkel-Mediane

(45,5°/43,8°). Erst unter Anwendung der 8 %-igen APTES-Funktionalisierung kann eine deutlich erhöhte Hydrophobie festgestellt werden (61,1°). Der Vergleich der Tropfenalter (FS/ZS) zeigt jeweils bei den 8 %-igen APTES-Funktionalisierungen kürzere Tropfenalter, als die anderen beiden Funktionalisierungen. Dies könnte trotz ähnlichem Hystereseverhalten für eine geringere Haftkraft sprechen. Was diese Messergebnisse für das adhäsive Verhalten bedeuten wird im entsprechenden Kapitel 7.5.2 untersucht.



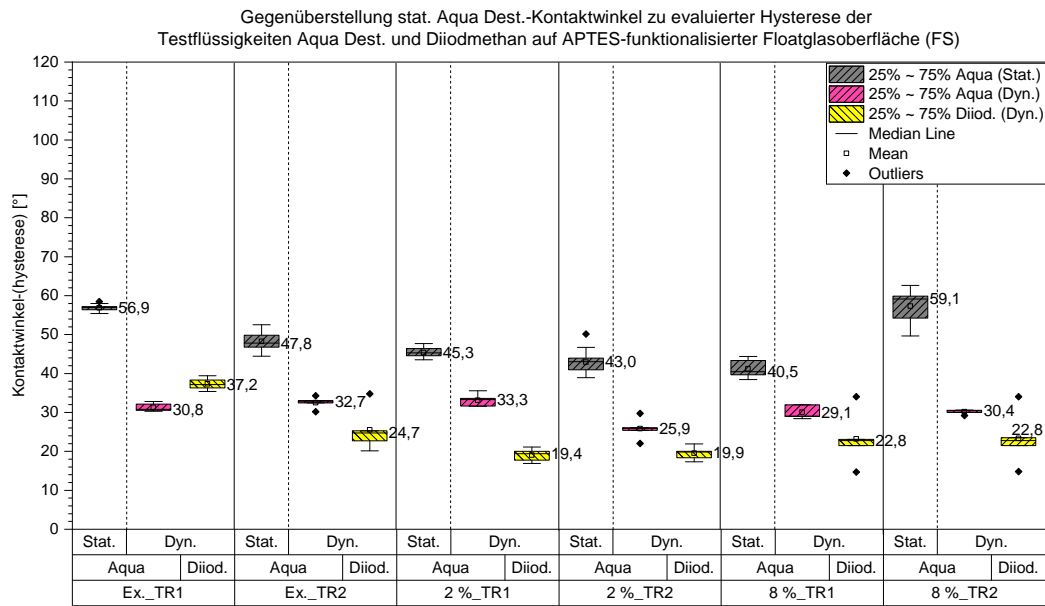
**Abb. 82:** Benetzungszustände APTES-funktionalisierter Feuerseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ;  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.



**Abb. 83:** Benetzungszustände APTES-funktionalisierter Zinnseiten der TR2 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ;  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l).

Hinsichtlich des dynamischen Benetzungsverhaltens zeigt die Funktionalisierung „APTES\_Ex.“ auf der Feuer- und Zinnseite ähnliche Hysteresen mit 30,8° und 32,8° und Tropfenalter von 95,40 s und 86,70 s. Die Funktionalisierung „APTES\_2 %“ zeigt eine CAH von 33,3° und ein DA von 94,10 s auf der Feuerseite und auf der Zinnseite eine CAH von 33,3° und ein DA von 86,00 s. Die Funktionalisierung „APTES\_8 %“ zeigt eine CAH von 29,1° und ein DA von 87,20 s auf der Feuerseite und auf der Zinnseite eine CAH von 30,1° und ein DA von 81,30 s. Die ermittelten Hysteresen der APTES-Funktionalisierung liegen im Bereich der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“, jedoch mit kürzeren festgestellten Tropfenaltern.

Die Gegenüberstellung aller evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) und Hysteresen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan zeigen mit korrespondierender Hydrophobie  $\theta_{H_2O}$  im Bereich von 40,5 – 59,1° auf der Feuerseite (s. Abb. 84) und  $\theta_{H_2O}$  im Bereich 43,8 – 61,1° auf der Zinnseite (s. Abb. 85) erwartete ähnliche Aqua Dest.-Hysteresen im Bereich 25,9 – 33,3° auf der Feuerseite und auf der Zinnseite im Bereich 30,1 – 36,9° (s. Abb. 84, 85). Die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkelergebnisse liegen im von Lee ([?, S. 1724]) beschriebenen Bereich von 40 – 60°. Auch die Testflüssigkeit Diiodmethan zeigt über alle Funktionalisierungen ähnliche Hysteresen im Bereich von 19,4 – 37,2° auf der Feuerseite und im Bereich von 17,7 – 24,3° auf der Zinnseite.



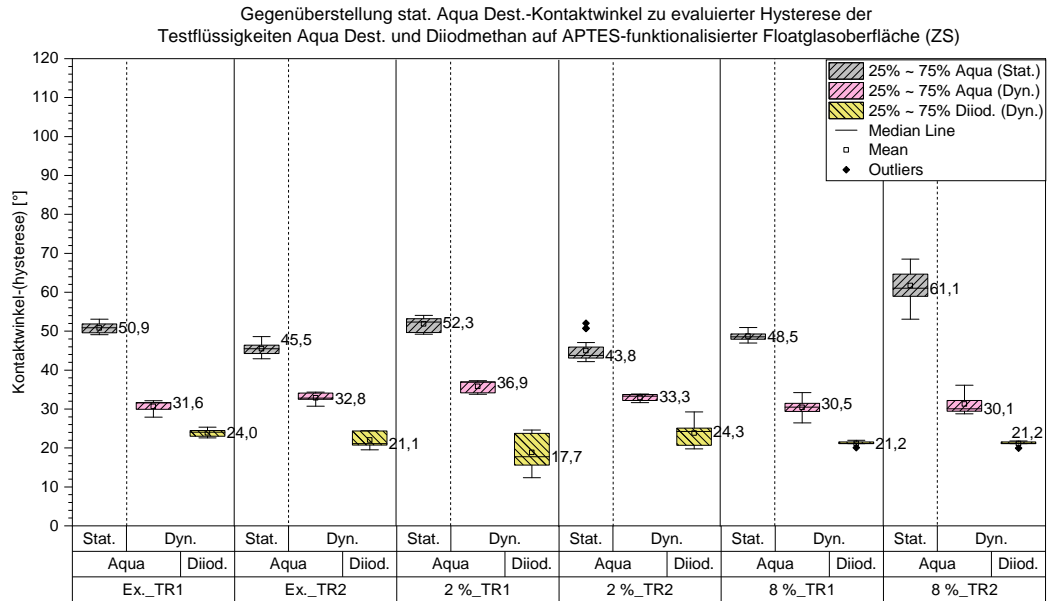
**Abb. 84:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf APTES-funktionalisierten Feuerseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).

Die Konzentrationserhöhung von 2 % auf 8 % zeigt beidseitig keine Erhöhung der Hysterese aufgrund rauer oder chemisch inhomogener funktionaler Schicht auf. Die evaluierten Standardabweichungen stützen dies mit Werten zwischen 0,3 – 1,8° auf der Feuerseite und 0,4 – 2,1° auf der Zinnseite (s. Tab. 31). Auch erschweren die Abweichungen der dynamischen Messungen die Interpretation der Daten bei ähnlichen Benetzungszuständen.

Smith ([148, S. 12408]) zeigt dynamische Kontaktwinkel von in 2 %-iger APTES/Toluene-Lösung über 1 – 19 h funktionalisierter Si-Wafer im Bereich 38 – 43° (Adv.) und 15 – 22° (Rec.) auf und stützen die Messergebnisse der Autorin.

Weiterhin beschreibt Smith, dass die dynamischen Kontaktwinkelmessungen je nach Funktionalisierungskonditionen, Alter der Proben und Messkonditionen stark variieren (Adv.: 51 – 93°; Rec.: 23 – 70°). Die durchgeführten Messungen der Autorin zeigen die Qualität der Messungen. Der Vergleich der Testreihen (TR1/TR2), je nach angewandeter Funktionalisierung, zeigt eine gute Wiederholbarkeit und bestätigt die definierten Vorgehensweisen der Autorin.





**Abb. 85:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf APTES-funktionalisierten Zinnseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).

Anhand der evaluierten Hysteresen im Bereich 25,9 – 33,3° auf der Feuerseite und auf der Zinnseite im Bereich 30,1 – 36,9° (s. Abb. 84, 85) vermutet die Autorin ein ähnliches Adhäsionsverhalten über die APTES-Funktionalisierungen.

In der Tabelle 35 sind ergänzend die evaluierten Tropfenalter-Mediane unter Einsatz der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan aufgelistet. Auch das Tropfenalter zeigt über die APTES-Funktionalisierungen, wie auch die Hysterese, ähnliche Werte. Ein Unterschied im Tropfenalter bei dem Vergleich von Feuer- und Zinnseite konnte nur bei den 2 %-Funktionalisierungen der Testflüssigkeit Aqua Dest. festgestellt werden. Die Feuerseite weist Tropfenalter im Bereich 94,10 s (TR1) und 73,40 s (TR2) auf, während die Zinnseite höhere Tropfenalter im Bereich 105,30 s (TR1) und 86,00 s (TR2) aufweist. Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessdaten APTES-funktionalisierter Oberflächen sind in den Tabellen 135, 136, 138, 139, 141 und 142 dokumentiert.

**Tab. 35:** Gegenüberstellung statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane und Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glas-seite wurde der Median ermittelt.

APTES	Glas-seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod.	Glas-seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod.
Methode		[°]	[s]	[s]		[°]	[s]	[s]
Ex._TR1	FS	56,9	95,40	67,20	ZS	50,9	91,20	41,90
Ex._TR2	FS	47,8	87,70	46,50	ZS	45,5	86,70	44,60
2 %_TR1	FS	45,3	94,10	39,20	ZS	52,3	105,30	35,90
2 %_TR2	FS	43,0	73,40	40,00	ZS	43,8	86,00	41,20
8 %_TR1	FS	40,5	87,20	40,70	ZS	48,5	82,70	41,30
8 %_TR2	FS	59,1	84,40	40,70	ZS	61,1	81,30	41,30

#### 7.4.4. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)

Aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) werden in Abhängigkeit von der angewendeten APTES-Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen TR1 und TR2 in der Tabelle 36 zusammengefasst.

Die festgestellten ähnlichen Benetzungszustände über die angewendeten APTES-Funktionalisierungen finden sich auch in den statischen Kontaktwinkeln der UV-Farbe 632-10 wider. Die UV-Farbe 632-10 zeigt statische Kontaktwinkel-Mediane im Bereich 15,1 – 25,3°. Die Tabelle 36 ist ergänzend grafisch in Abbildung 86 veranschaulicht.

**Tab. 36:** Die Tabelle zeigt die statischen Kontaktwinkel der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) nach 10-sekündiger Liegezeit auf den APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) evaluiert aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen. Die evaluierten statischen Kontaktwinkel sind in den Tabellen 134, 137 und 140 dokumentiert.

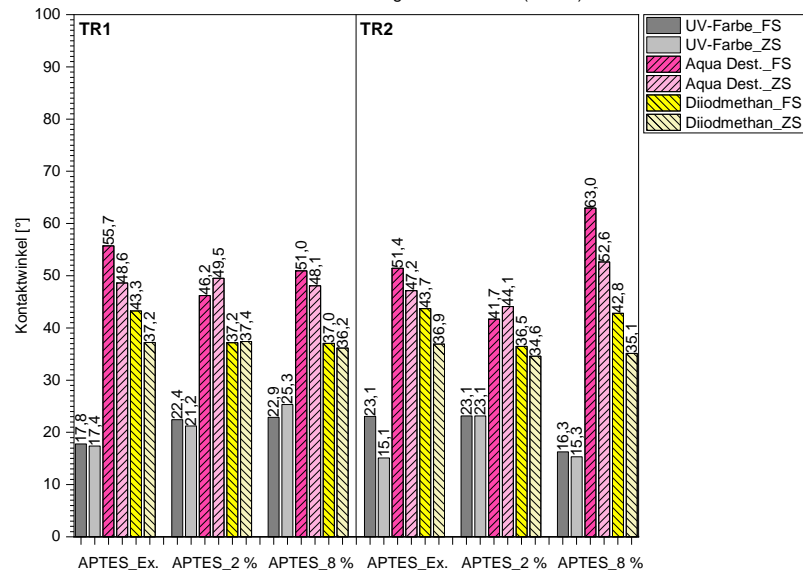
Funktionalisierung	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l		Stat. $\theta_{H_2O}$ $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l		Stat. $\theta_{Diiod.}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l	
	FS	ZS	FS	ZS	FS	ZS
	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]
APTES_Ex._TR1	17,8	17,4	55,7	48,6	43,3	37,2
APTES_Ex._TR2	23,1	15,1	51,4	47,2	43,7	36,9
APTES_2 %_TR1	22,4	21,2	46,2	49,5	37,5	37,4
APTES_2 %_TR2	23,1	23,1	41,7	44,1	36,5	34,6
APTES_8 %_TR1	22,9	25,3	51,0	48,1	37,0	36,2
APTES_8 %_TR2	16,3	15,3	63,0	52,6	42,8	35,1

Im Vergleich zu den HMDS-Funktionalisierungen in Kapitel 7.4.2 mit statischen UV-Farben-Kontaktwinkeln im Bereich 21,2 – 30,6° zeigen die UV-Farben-Kontaktwinkel an APTES-funktionalisierten Oberflächen ein besseres Benetzungsverhalten.

In der Testreihe TR1 sind differenzierbare UV-Farben-Kontaktwinkel auf Feuer- und Zinnseite in Abhängigkeit von den Funktionalisierungen Ex., 2 % und 8 % feststellbar. Diese Differenzen können nicht in den statischen Kontaktwinkeln der Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan festgestellt werden. Die UV-Farben-Kontaktwinkel der Testreihe TR2 zeigen die festgestellte Differenzierung der TR1 jedoch nicht.

In der Tabelle 37 sind die evaluierten statischen Kontaktwinkel-Mediane der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und der UV-Farbe ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen der jeweiligen APTES-Funktionalisierung zugeordnet (s. Tab. 134, 137, 140). Dies gilt auch für die ermittelten Hysteresen (Median, Bildnachweis) und das Tropfenalter (Median) (s. Tab. 135, 136, 138, 139, 141, 142). In dieser Tabelle werden ausschließlich die evaluierten Werte der FS\_TR1 und ZS\_TR2 aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind. Die vollständige Übersicht befindet sich in Tabelle 143.

Gegenüberstellung von stat. Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Probe) evaluiert aus den dyn. Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten UV-Farbe, Aqua Dest. und Diiodmethan an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)



**Abb. 86:** Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 623-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen.

**Tab. 37:** In der Tabelle sind den durchgeführten APTES-Funktionalisierungen (Ex./2 %/8 %) die aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Glasseite) evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) zugeordnet. Weiterhin wurde die evaluierte Hysterese (Median, Bildnachweise) und das Tropfenalter (Median) der applizierten UV-Farben-Tropfen dokumentiert. In dieser Tabelle werden ausschließlich die evaluierten Werte der TR1 (FS) und TR2 (ZS) aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

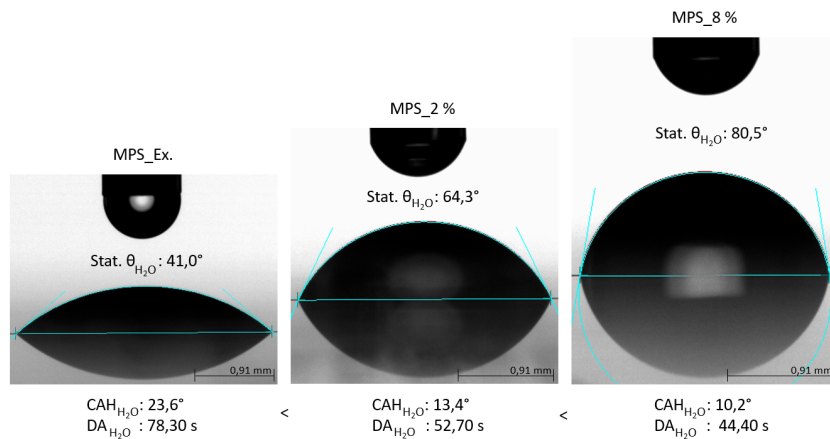
Funktionalisierung	Stat. $\theta_{H_2O}$ Median [°] (n)	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ Median [°] (n)	CAH UV-Farbe Median [°] (n)	DA UV-Farbe Median [s] (n)	CAH UV-Farbe Median
APTES_Ex._FS_TR1	55,7 (5)	17,9 (5)	6,5 (5)	20,00 (5)	
APTES_2 %_FS_TR1	46,2 (5)	22,4 (5)	10,0 (4)	30,00 (4)	
APTES_8 %_FS_TR1	51,0 (5)	22,9 (5)	10,9 (5)	30,00 (5)	
APTES_Ex._ZS_TR2	47,2 (5)	15,1 (5)	5,8 (5)	20,00 (5)	
APTES_2 %_ZS_TR2	44,1 (5)	23,1 (5)	11,7 (5)	30,00 (5)	
APTES_8 %_ZS_TR2	52,6 (5)	15,3 (5)	5,7 (5)	20,00 (5)	

Die Auswertung des dynamischen Benetzungsverhaltens der UV-Farbe 632-10 auf APTES-funktionalisierten Oberflächen in Tabelle 37 zeigt keine differenzierbaren CAH ( $\leq 11,7^\circ$ ) und Tropfenalter ( $\leq 30,00$  s) in Abhängigkeit vom Benetzungszustand über die Funktionalisierungen „APTES\_Ex.“, „APTES\_2 %“ und „APTES\_8 %“. Trotz der Trifunktionalität des Silan APTES sprechen die ermittelten Hysteresen für eine glatte und chemisch homogene funktionalisierte Schichten.

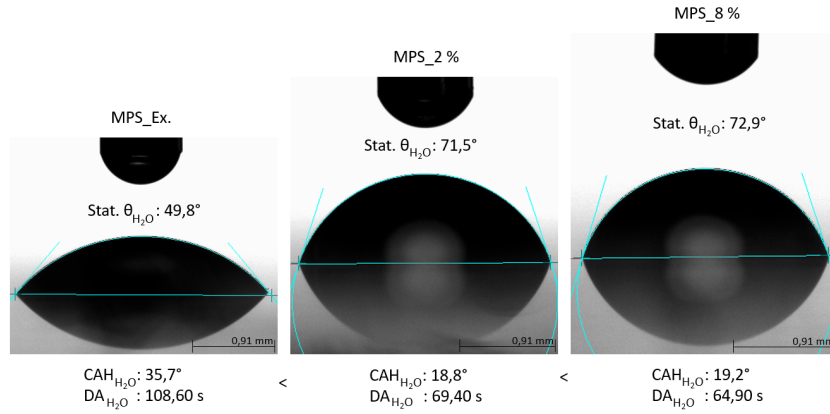
#### 7.4.5. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS)

In Abbildung 87 und 88 sind zunächst exemplarisch die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ :  $2 \mu\text{l}$ ) der MPS-funktionalisierten Glasseiten der FS\_TR1 (Ex./2 %/8 %) und ZS\_TR2 (Ex./2 %/8 %) und deren Hysterese (Median) und Tropfenalter (Median) beschrieben. Die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel der FS\_TR1 und ZS\_TR2 werden aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

Über die angewendeten MPS-Funktionalisierungen auf der Feuerseite nimmt die Hydrophobie von  $41,0^\circ$  auf  $64,6^\circ$  auf  $80,5^\circ$  zu (s. Abb. 87). Die maximale Benetzungsdifferenz beträgt  $39,4^\circ$ . Über die Funktionalisierungen bilden sich kleiner werdende Hysteresen ( $23,6^\circ/13,4^\circ/10,2^\circ$ ) und auch kürzere Tropfenalter ( $78,30$  s/ $52,70$  s/ $44,40$  s) ab. Je hydrophober die Oberfläche, desto kleinere Hysteresen und kürzere Tropfenalter bilden sich aus. Diese Ergebnisse zeigen ein gegenteiliges dynamisches Benetzungsverhalten im Vergleich zu den HMDS-Funktionalisierungen (s. Abb. 77). Die evaluierten Standardabweichungen liegen auf den MPS-funktionalisierten Feuerseiten im Bereich  $0,4 - 2,1^\circ$  (Ausnahme: FS\_TR2 mit  $4,9^\circ$ ) und auf den Zinnseiten im Bereich  $0,3 - 3,3^\circ$  (s. Tab. 31).



**Abb. 87:** Benetzungszustände MPS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ :  $2 \mu\text{l}$ ) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ :  $20 \mu\text{l}$ ). Mit steigender Hydrophobie in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.



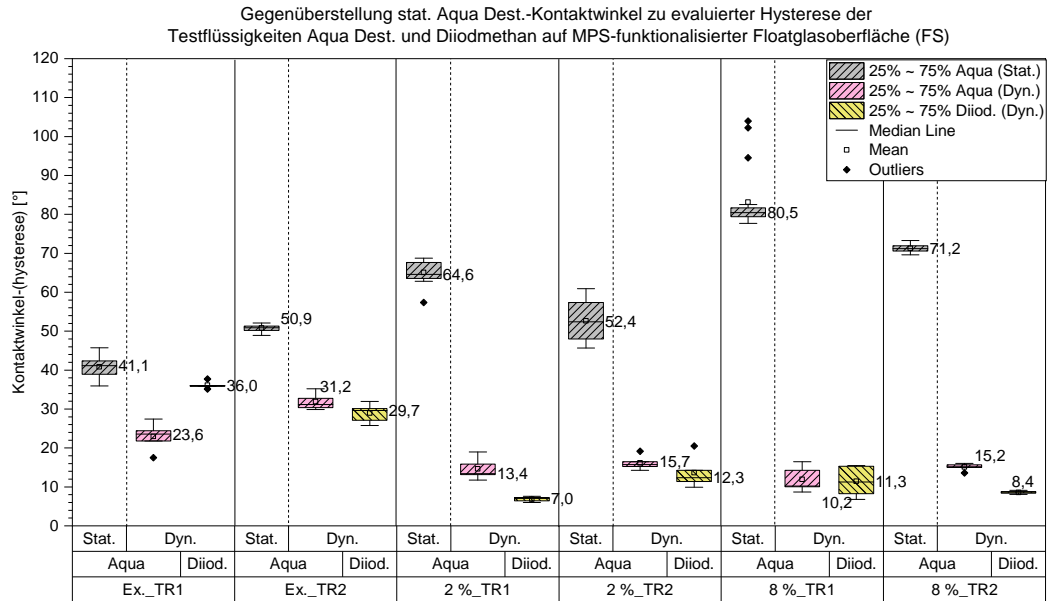
**Abb. 88:** Benetzungszustände MPS-funktionalisierter Zinnseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.

Auf der Zinnseite nimmt die Hydrophobie von 49,4° auf 71,5° auf 72,9° zu (s. Abb. 88). Die maximale Benetzungsdifferenz beträgt 23,1°. Die 2 %-ige- und 8 %-ige-Funktionalisierung weisen mit 71,5°/72,9° sehr ähnliche Benetzungseigenschaften, ähnliche Hysteresen (18,8°/19,2°) und Tropfenalter (69,40 s/64,90 s) auf. Ob die evaluierten Werte auch eine ähnliche Adhäsion zeigen wird im Kapitel 7.5.3 untersucht. Des Weiteren bilden sich, im Vergleich zu den Funktionalisierungen auf der Feuerseite, auf der Zinnseite größere Hysteresen und längere Tropfenalter aus. Dies könnte für die Ausbildung größerer Haftkräfte auf der Zinnseite sprechen.

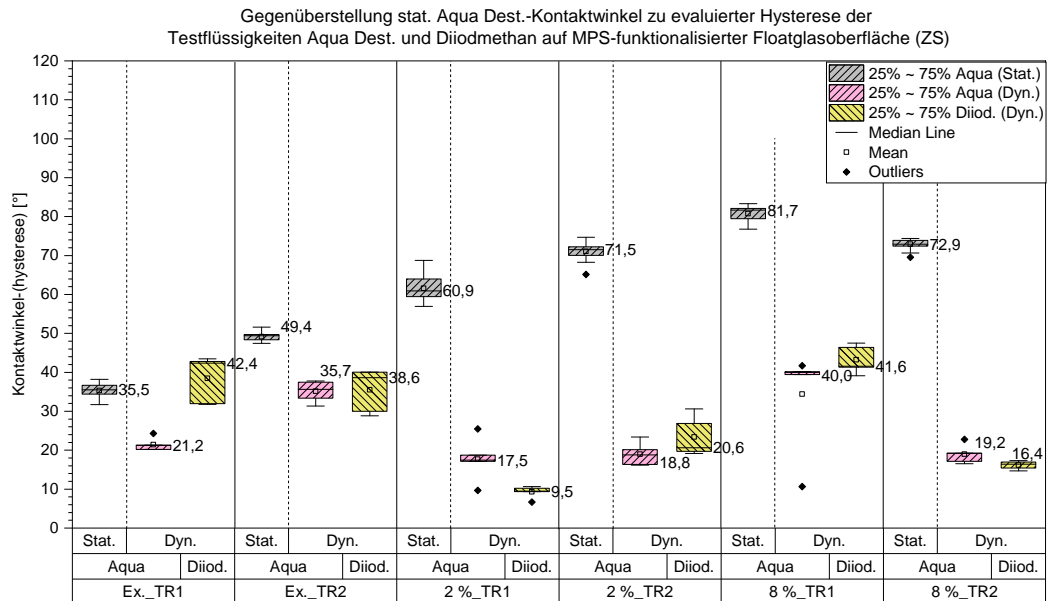
Die Gegenüberstellung aller evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) und Hysteresen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan zeigen deutlich ein unterschiedliches Hystereseverhalten in Abhängigkeit von der Funktionalisierung und Glasseite (s. Abb. 89, 90).

Die Übersichten zeigen zunächst über beide Glasseiten (FS/ZS) der Exsikkator-funktionalisierten MPS-Oberflächen mit steigender Hydrophobie auch steigende Aqua Dest.-Hysteresen und abnehmende Diiodmethan-Hysteresen.

In Flüssigphase funktionalisierte Feuerseiten zeigen dagegen trotz steigender Hydrophobie sehr niedrige Aqua Dest.-Hysteresen im Bereich 10,2 – 15,7° und Diiodmethan-Hysteresen im Bereich 7,0 – 12,3° (s. Abb. 89). Diese Ergebnisse zeigen, im Vergleich zur HMDS-Funktionalisierung (s. Kap. 7.4.1), ein stark abweichendes Hystereseverhalten in Bezug auf die Hydrophobie der Oberflächen. Ausgehend von dem Ansatz, das glatte und chemisch homogene Oberflächen kleine Hysteresen und raue und heterogene Oberflächen große Hysteresen erzeugen, weisen die festgestellten Hysteresen der Testflüssigkeiten (Aqua Dest., Diiodmethan) in Flüssigphase funktionalisierter Feuerseiten erst einmal auf eine glatte und chemisch homogene Oberfläche hin. Auch die entsprechenden Standardabweichungen (s. Tab. 31) sprechen für die chemische Homogenität der MPS-funktionalisierten Oberflächen (FS: 0,4 – 2,6°).



**Abb. 89:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPS-funktionalisierten Feuerseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).



**Abb. 90:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPS-funktionalisierten Zinnseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).

Untersuchungen zur chemischen Reaktivität und Rauigkeit der funktionalisierten Oberflächen könnten weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Interpretation des dynamischen Verhaltens liefern.

Die Zinnseite weist ein abweichendes dynamisches Benetzungsverhalten im Vergleich zur Feuerseite auf. In Abbildung 90 sind mit steigender Hydrophobie über die Testreihen „MPS\_2 %“ und „MPS\_8 %“ auch größer werdende Hysterese der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan zu erkennen. Warum sich das dynamische Benetzungsverhalten



von Feuer- und Zinnseite so unterschiedlich ausprägte konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Ein möglicher Zusammenhang mit der Reaktivität der Oberfläche wird von der Autorin nicht ausgeschlossen.

In der Tabelle 38 sind ergänzend die evaluierten Tropfenalter unter Einsatz der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan aufgelistet. Im Gegensatz zur HMDS-Funktionalisierung in Kapitel 7.4.1 zeigen die MPS-funktionalisierten Feuerseiten mit steigender Hydrophobie ein eher kürzeres Tropfenalter. Auf der Zinnseite ist dies nicht klar ersichtlich. Vielmehr lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass die ausgebildeten chemischen Verbindungen/Strukturen während der Funktionalisierung einen großen Einfluss auf das dynamische Benetzungsverhalten besitzen und zeigen die schwierige Kontrolle der Funktionalisierungen auf.

**Tab. 38:** Gegenüberstellung statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane und Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glasseite wurde der Median ermittelt.

MPS	Glas- seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod.	Glas- seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod
Methode		[°]	[s]	[s]		[°]	[s]	[s]
Ex._TR1	FS	41,1	78,30	72,70	ZS	35,5	59,60	80,80
Ex._TR2	FS	50,9	96,50	51,30	ZS	49,4	108,60	56,90
2 %_TR1	FS	64,6	52,70	24,00	ZS	60,9	69,00	26,80
2 %_TR2	FS	52,4	57,70	31,90	ZS	71,5	69,40	48,10
8 %_TR1	FS	80,5	44,40	30,80	ZS	81,7	195,90	74,00
8 %_TR2	FS	71,2	57,80	25,70	ZS	72,9	64,90	42,10

#### 7.4.6. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)

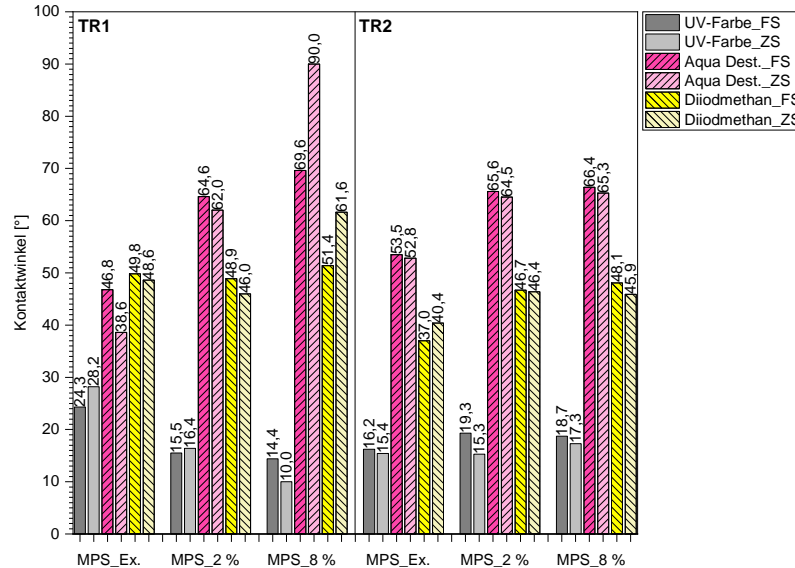
Aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) werden in Abhängigkeit von der angewendeten MPS-Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen TR1 und TR2 in der Tabelle 39 zusammengefasst.

Die festgestellten Benetzungszustände (s. Abb. 87, FS\_TR1) über die angewendeten MPS-Funktionalisierungen auf der Feuerseite finden sich auch in den statischen Kontaktwinkeln der UV-Farbe 632-10 wider. Die UV-Farbe 632-10 zeigt statische Kontaktwinkel im Bereich  $< 10,0 - 28,2^\circ$  auf MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. In der Tabelle 40 sind die evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen der jeweiligen MPS-Funktionalisierung zugeordnet (s. Tab. 144, 147, 150). Dies gilt auch für die ermittelten Hysteresen (Median, Bildnachweis) und das Tropfenalter (Median) (s. Tab. 145, 146, 148, 149, 151, 152).

**Tab. 39:** Die Tabelle zeigt die statischen Kontaktwinkel der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) nach 10-sekündiger Liegezeit auf den MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) evaluiert aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen. Die evaluierten statischen Kontaktwinkel sind in den Tabellen 144, 147 und 150 dokumentiert.

Funktionalisierung	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l		Stat. $\theta_{H_2O}$ $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l		Stat. $\theta_{Diiod.}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l	
	FS	ZS	FS	ZS	FS	ZS
	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]
MPS_Ex._TR1	24,3	28,2	46,8	38,6	49,8	48,6
MPS_Ex._TR2	16,2	15,4	53,5	52,8	37,0	40,4
MPS_2 %_TR1	15,5	16,4	64,6	62,0	48,9	46,0
MPS_2 %_TR2	19,3	15,3	65,6	64,5	46,7	46,4
MPS_8 %_TR1	14,4	< 10,0	69,6	> 90,0	51,4	61,6
MPS_8 %_TR2	18,7	17,3	66,4	65,3	48,1	45,9







Gegenüberstellung von stat. Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Probe) evaluiert aus den dyn. Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten UV-Farbe, Aqua Dest. und Diiodmethan an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)



**Abb. 91:** Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen.

In dieser Tabelle werden ausschließlich die evaluierten Werte der FS\_TR1 und ZS\_TR2 aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind. Die vollständige Übersicht befindet sich in Tabelle 153.

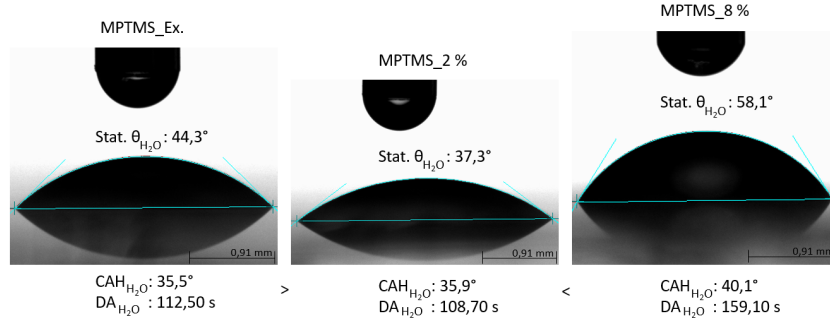
**Tab. 40:** In der Tabelle sind den durchgeführten MPS-Funktionalisierungen (Ex./2 %/8 %) die aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Glasseite) evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) zugeordnet. Weiterhin wurde die evaluierte Hysterese (Median, Bildnachweise) und das Tropfenalter (Median) der applizierten UV-Farben-Tropfen dokumentiert.

Funktionalisierung	Stat. $\theta_{H_2O}$ Median [°] (n)	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ Median [°] (n)	CAH UV-Farbe Median [°] (n)	DA UV-Farbe Median [s] (n)	CAH UV-Farbe Median
MPS_Ex._FS_TR1	46,8 (5)	24,3 (5)	18,7 (5)	41,40 (5)	
MPS_2 %_FS_TR1	64,4 (5)	15,5 (5)	5,5 (5)	20,00 (5)	
MPS_8 %_FS_TR1	69,6 (5)	14,4 (5)	5,5 (5)	20,00 (5)	
MPS_Ex._ZS_TR2	52,8 (5)	15,4 (5)	6,0 (5)	20,00 (5)	
MPS_2 %_ZS_TR2	64,5 (5)	15,3 (5)	5,7 (5)	20,00 (3)	
MPS_8 %_ZS_TR2	65,3 (5)	17,3 (5)	12,3 (5)	30,00 (5)	

#### 7.4.7. Stat. und dyn. Kontaktwinkelmessung MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS)

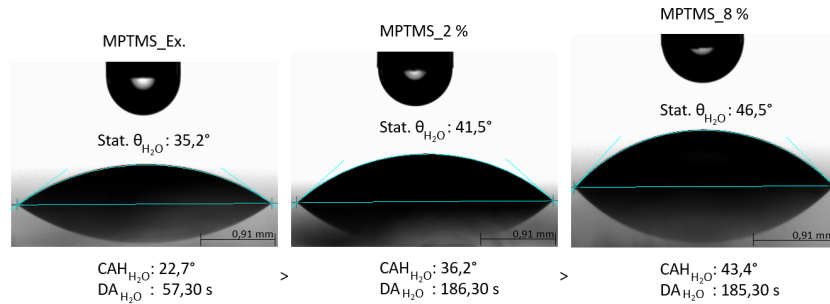
In den Abbildungen 92 und 93 sind exemplarisch die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) der MPTMS-funktionalisierten Feuerseiten der TR1 (Ex./2 %/8 %) und der Zinnseiten der TR2 (Ex./2 %/8 %), sowie deren Hysterese und Tropfenalter beschrieben. Die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel der FS\_TR1 und ZS\_TR2 werden aufgezeigt, da nur diese relevant für die späteren Haftfestigkeitsuntersuchungen sind.

Über die angewendeten MPTMS-Funktionalisierungen zeigen die funktionalisierten Feuerseiten (Ex./2 %/8 %) statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel von 44,3°, 37,3° und 58,1° (s. Abb. 92). Die maximale Benetzungsdifferenz beträgt 20,8°. Über die Funktionalisierungen bilden sich, insbesondere bei den Funktionalisierungen „MPTMS\_Ex.“ und „MPTMS\_2 %“, ähnliche Hysteresen (35,5°/35,9°/40,1°) und auch ähnliche Tropfenalter (112,50 s/108,70 s/159,10 s) ab. Nur bei der Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“ konnten, im Vergleich zu den anderen beiden Funktionalisierungen, größere Hysteresen und längere Tropfenalter festgestellt werden. Die evaluierten Standardabweichungen liegen auf den MPTMS-funktionalisierten Feuerseiten im Bereich 0,9 – 7,9° und auf den Zinnseiten im Bereich 0,4 – 6,4° und weisen damit deutlich höhere Standardabweichungen als die anderen bisher betrachteten Silane/Disilazan auf und zeigen die Inhomogenität und/oder Rauigkeit der MPTMS-funktionalisierten Oberflächen (s. Tab. 31).



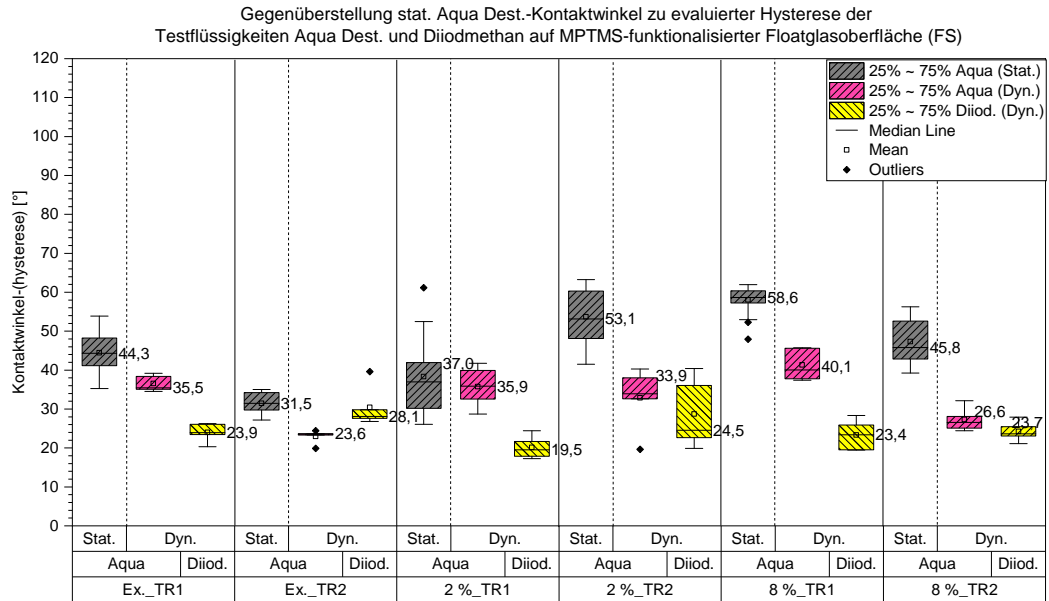
**Abb. 92:** Benetzungszustände MPTMS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.

Auf der Zinnseite nimmt die Hydrophobie von 35,2° auf 41,5° auf 46,5° zu (s. Abb. 93). Die maximale Benetzungsdifferenz beträgt 11,3°. Interessanterweise bilden sich auf der Zinnseite trotz festgestellter geringer Benetzungsdifferenzen zwischen den Funktionalisierungen eindeutig differenzierbare und größer werdende Hysteresen ab (22,7°/36,2°/43,4°). Die in Gasphase funktionalisierte Oberfläche weist ein deutlich kürzeres Tropfenalter (57,30 s) als die Funktionalisierungen in Flüssigphase (186,30 s/185,30 s) auf. Dies könnte für die Ausbildung höherer Haftkräfte unter Anwendung der 2%- und 8 %-igen Funktionalisierung im Vergleich zur Exsikkator-Funktionalisierung führen.

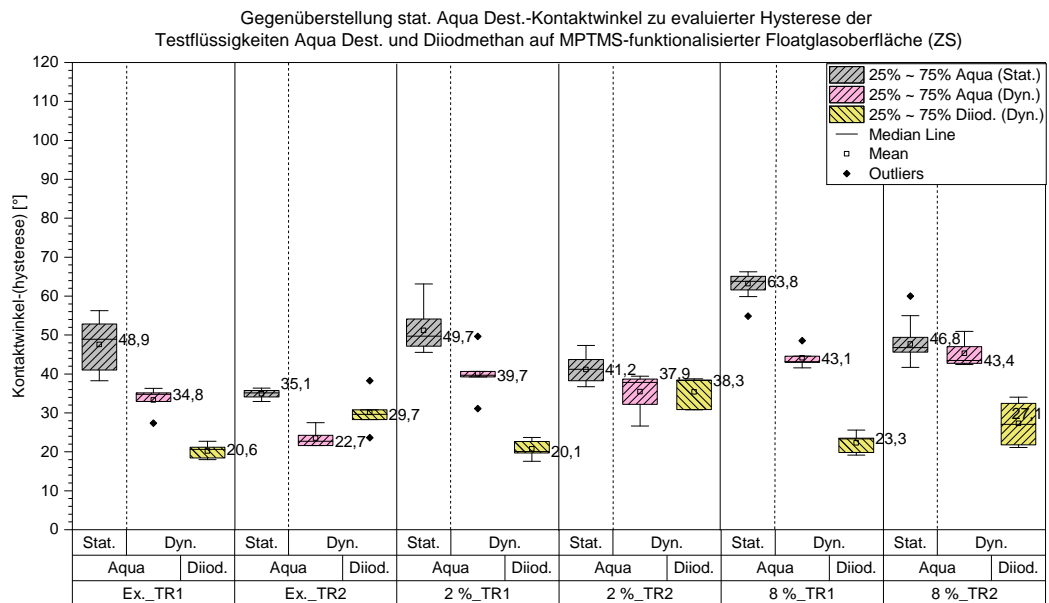


**Abb. 93:** Benetzungszustände MPTMS-funktionalisierter Zinnseiten der TR1 (Stat.  $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) mit angegebener Kontaktwinkelhysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) ermittelt mit der Testflüssigkeit Aqua Dest., ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l). Mit steigender Hydrophobie in Abhängigkeit von der angewendeten Funktionalisierung wird die Hysterese größer (Median) und das Tropfenalter (Median) länger.

Die Gegenüberstellung aller evaluierten statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) und Hysteresen der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan zeigen bei den Exsikkator-funktionalisierten Oberflächen (FS/ZS) mit höherer Hydrophobie auch größere Aqua Dest.-Hysteresen und kleinere Diiodmethan-Hysteresen (s. Abb. 89, 90). In Flüssigphase funktionalisierte Oberflächen zeigen für die Autorin keine eindeutigen Hysterese-Tendenzen in Abhängigkeit von der Hydrophobie der Oberflächen. Die untersuchten Oberflächen zeigten Aqua Dest.-Hysteresen im Bereich 26,6 – 40,1° und die Diiodmethan-Hysteresen Werte im Bereich 19,5 – 24,5° auf der Feuerseite und Aqua Dest.-Hysteresen im Bereich 37,9 – 43,4° und Diiodmethan-Hysteresen im Bereich 20,1 – 38,3°.



**Abb. 94:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPTMS-funktionalisierten Feuerseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).



**Abb. 95:** Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest.,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPTMS-funktionalisierten Zinnseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l).

In der Tabelle 41 sind ergänzend die evaluierten Tropfenalter unter Einsatz der Testflüssigkeiten Aqua Dest. und Diiodmethan aufgelistet. Im Gegensatz zu den anderen Silanen/-Disilazan zeigen die MPTMS-funktionalisierten Oberflächen hohe Tropfenalter. Insbesondere trifft dies bei den MPTMS-Funktionalisierungen in Flüssigphase auf der Zinnseite zu. Nach dem Erreichen der 90°-Verkipfung „hafteten“ die Aqua Dest.-Tropfen noch an der Oberfläche (s. a. Abb. 35).

**Tab. 41:** Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glasseite wurde der Median ermittelt.

MPTMS	Glas- seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod.	Glas- seite	$\theta_{H_2O}$	DA Aqua Dest.	DA Diiod
Methode		[°]	[s]	[s]		[°]	[s]	[s]
Ex._TR1	FS	44,3	112,50	48,10	ZS	48,9	98,90	44,50
Ex._TR2	FS	31,5	64,10	51,40	ZS	35,1	57,30	52,30
2 %_TR1	FS	37,0	108,70	46,70	ZS	49,7	189,30	43,30
2 %_TR2	FS	53,1	117,60	50,60	ZS	41,2	186,30	59,80
8 %_TR1	FS	58,6	159,70	46,50	ZS	63,8	182,00	44,40
8 %_TR2	FS	45,8	95,10	46,90	ZS	46,8	185,30	46,00

#### 7.4.8. Benetzungsverhalten (stat./dyn.) eingesetzter UV-Farbe zu MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)

Aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) werden in Abhängigkeit von der angewendeten MPTMS-Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen TR1 und TR2 in der Tabelle 39 zusammengefasst. Die UV-Farbe 632-10 zeigt statische Kontaktwinkel im Bereich 15,3 – 31,4° auf MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen.

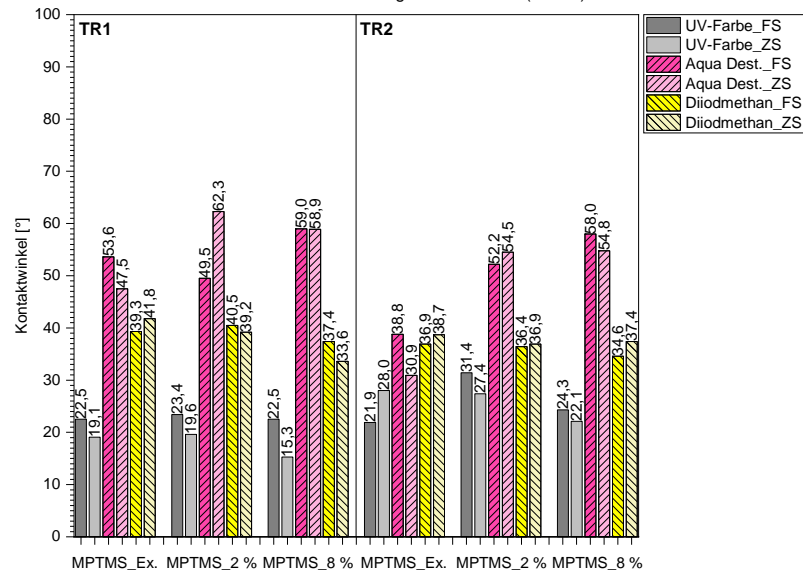
**Tab. 42:** Die Tabelle zeigt die statischen Kontaktwinkel der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) nach 10-sekündiger Liegezeit auf den MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) evaluiert aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen. Die evaluierten statischen Kontaktwinkel sind in den Tabellen 154, 157 und 160 dokumentiert.

Funktionalisierung	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l		Stat. $\theta_{H_2O}$ $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l		Stat. $\theta_{Diiod.}$ $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l	
	FS	ZS	FS	ZS	FS	ZS
	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]	[°]
MPTMS_Ex._TR1	22,5	19,1	53,6	47,5	39,3	41,8
MPTMS_Ex._TR2	21,9	28,0	38,8	30,9	36,9	38,7
MPTMS_2 %_TR1	23,4	19,6	49,5	62,3	40,5	39,2
MPTMS_2 %_TR2	31,4	27,4	52,2	54,5	36,4	36,9
MPTMS_8 %_TR1	22,5	15,3	59,0	58,9	37,4	33,6
MPTMS_8 %_TR2	24,3	22,1	58,0	54,8	34,6	37,4

In der Tabelle 43 sind die evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und der UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen der jeweiligen MPTMS-Funktionalisierung zugeordnet (s. Tab. 154, 157, 160). Dies gilt auch für die ermittelten Hysteresen (Median, Bildnachweis) und das Tropfenalter (Median) (s. Tab. 155, 156, 158, 159, 161, 162).









Gegenüberstellung von stat. Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Probe) evaluiert aus den dyn. Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten UV-Farbe, Aqua Dest. und Diiodmethan an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS)



**Abb. 96:** Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen.

**Tab. 43:** In der Tabelle sind den durchgeführten MPTMS-Funktionalisierungen (Ex./2 %/8 %) die aus den dynamischen Kontaktwinkelmessungen (5 Mess./Glasseite) evaluierten statischen Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) zugeordnet. Weiterhin wurde die evaluierte Hysteresis (Median, Bildnachweise) und das Tropfenalter (Median) der applizierten UV-Farben-Tropfen dokumentiert.

Funktionalisierung	Stat. $\theta_{H_2O}$ Median [°] (n)	Stat. $\theta_{UV-Farbe}$ Median [°] (n)	CAH UV-Farbe Median [°] (n)	DA UV-Farbe Median [s] (n)	CAH UV-Farbe Median
MPTMS_Ex._FS_TR1	53,6 (5)	22,5 (5)	19,3 (5)	41,90 (5)	
MPTMS_2 %_FS_TR1	49,5 (5)	23,4 (5)	21,0 (5)	38,50 (5)	
MPTMS_8 %_FS_TR1	59,0 (5)	22,5 (4)	18,0 (4)	37,00 (4)	
MPTMS_Ex._ZS_TR2	30,9 (5)	28,0 (5)	25,3 (5)	51,10 (5)	
MPTMS_2 %_ZS_TR2	54,5 (5)	27,4 (5)	23,2 (5)	49,70 (5)	
MPTMS_8 %_ZS_TR2	54,8 (5)	22,1 (4)	18,6 (4)	39,60 (4)	

#### 7.4.9. Fazit stat. und dyn. Kontaktwinkelmessungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) den dynamischen Kontaktwinkelparametern Hysterese (CAH) und Tropfenalter (DA) der Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20  $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) gegenübergestellt. Für diese statischen und dynamischen Messungen wurden alkalisch gereinigte und konditionierte Floatglasproben nach Kapitel 4.1.7 mit den Silanen/Disilazan HMDS, APTES, MPS und MPTMS mit unterschiedlichen Methoden (Gas-/Flüssigphase) nach Kapitel 4.2.2, 4.2.3 und 4.2.4 funktionalisiert. Die tabellarische Übersicht (s. Tab.29) und entsprechende Bildnachweise der vorangegangenen Kapitel zeigten die statischen Benetzungszustände ( $\theta_{H_2O}$ ,  $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l, Median) der Floatglasoberflächen (FS/ZS) anhand der Proben, die später mittels *Spin Coating* mit der UV-Farbe 632-10 beschichtet und UVgehärtet werden (FS\_TR1, ZS\_TR2). Die Proben werden nach Kapitel 6.1 mithilfe der Klebebandaufzugsvorrichtung (s. Kap. 4.3.4) für die durchzuführenden Haftfestigkeitstests (s. Kap. 3.4) am *Peel Analyzer* vorbereitet und die entsprechenden Haftkräfte evaluiert.

Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessungen zeigten eine eingeschränkte Sensitivität hinsichtlich der erzeugten Benetzungszustände funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). Besonders deutlich zeigten dies die Messergebnisse der HMDS-funktionalisierten Proben (s. Kap. 7.4.1). Trotz einer Steigerung der Hydrophobie von z. B.  $\theta_{H_2O}$ : 30,3° („HMDS\_RT“) auf  $\theta_{H_2O}$ : 60,1° („HMDS\_80 °C“) auf der Feuerseite mit einer Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von 29,8° (s. Abb. 77) vergrößerte sich die Hysterese nur von 15,1° auf 32,2° ( $\Delta_{CAH}$ : 17,7°). Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Zinnseite. Das Hystereseverhalten zeigt in diesem Fall der Funktionalisierung eine Abhängigkeit vom Benetzungszustand. Je hydrophober die Oberfläche, desto größere Hysteresen bildeten sich aus. Diese Abhängigkeit schreibt die Autorin der höheren Reaktivität „HMDS\_80 °C“-funktionalisierter Oberflächen im Vergleich zu den Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_Ex.“ zu. Ob die größer werdenden Hysteresen und längeren Tropfenalter über die HMDS-Funktionalisierungen auch entsprechende größere Haftkräfte aufweisen wird im Kapitel 7.5.1 betrachtet. Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen, durchgeführt mit der UV-Farbe 632-10, zeigten mit der Erhöhung der Hydrophobie **kleiner** werdende Hysteresen und Tropfenalter. Auch zeigten die evaluierten Hysteresen und Tropfenalter der HMDS-funktionalisierten Zinnseiten größere Werte als die Feuerseiten. Ob die Zinnseite auch höhere Haftkräfte als die Feuerseite aufweist wird in Kapitel 7.5.1 geklärt.

Im Vergleich zu den HMDS-Funktionalisierungen zeigten die APTES-Funktionalisierungen mit ähnlichen statischen Benetzungszuständen (s. Abb. 82, 83) erwartete ähnliche Kontaktwinkelhysteresen. Dies zeigt z. B. der Vergleich der Funktionalisierung „APTES\_Ex.“ mit der Funktionalisierung „APTES\_2 %“ (ZS\_TR2, s. Abb. 83). Auch zeigt sich bei einer größeren Benetzungsdifferenz  $\Delta$ , wie z. B. im Vergleich der Funktionalisierung „APTES\_Ex.“ mit „APTES\_8 %“ (FS\_TR1) mit einer Benetzungsdifferenz von 16,4° zu sehen, lediglich ein  $\Delta_{CAH}$  von 1,7°. Dies zeigt auch der entsprechende Vergleich der Funktionalisierungen auf der Zinnseite mit einem  $\Delta_{CAH}$  von 2,7°. Eine eindeutige Abhängigkeit der Hysterese vom Benetzungszustand konnte von der Autorin aufgrund der eingeschränkten Sensibilität der dynamischen Kontaktwinkelmessung nicht festgestellt wer-

den. Die Funktionalisierung „APTES\_8 %“ zeigte im Vergleich zu den anderen APTES-Funktionalisierungen tendenziell ein kürzeres Tropfenalter. Ob das kürzere Tropfenalter als Indiz für geringere Haftkräfte eingesetzt werden kann wird in Kapitel 7.5.2 aufgezeigt. Weiterhin konnten bei der Funktionalisierung „APTES\_2 %“ beidseitig  $\theta_{H_2O}$  von  $33,3^\circ$  festgestellt werden mit kürzerem Tropfenalter auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite. Wie sich das Adhäsionsverhalten in diesem Fall abbildet wird in Kapitel 7.5.2 geklärt.

Die MPS-funktionalisierten Oberflächen zeigten auf der Feuerseite, im Gegensatz zu den HMDS-Funktionalisierungen, mit steigender Hydrophobie über die angewendeten Funktionalisierungen (Ex./2 %/8 %) **kleiner** werdende Hysteresen und Tropfenalter (s. Abb. 87). Auf der Zinnseite zeigt sich dieses Hystereseverhalten auch im Vergleich der Funktionalisierung „MPS\_Ex.“ mit „MPS\_2 %“. Wie diese Ergebnisse in Hinsicht auf die Adhäsion zu bewerten sind wird im Kapitel 7.5.3 geklärt. Der Vergleich der Funktionalisierungen „MPS\_2 %“ und „MPS\_8%“ auf der Zinnseite zeigt ähnliche Benetzungszustände, Hysteresen und Tropfenalter. Wie diese Ergebnisse hinsichtlich der Adhäsion zu bewerten sind wird in Kapitel 7.5.3 untersucht.

Die MPTMS-Funktionalisierungen zeigten trotz unterschiedlicher Benetzungszustände, z. B. zu sehen im Vergleich der Funktionalisierungen „MPTMS\_Ex.“ mit  $\theta_{H_2O}$ :  $44,3^\circ$  und „MPTMS\_2 %“ mit  $\theta_{H_2O}$ :  $37,3^\circ$  auf der Feuerseite, mit Hysteresen von  $35,5^\circ$  und  $35,9^\circ$  sehr ähnliche Ergebnisse (s. Abb. 92). Die Benetzungsdifferenz  $\Delta$  betrug nur  $7,0^\circ$ . Die Steigerung der Hydrophobie bei der Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“ auf  $\theta_{H_2O}$ :  $58,1^\circ$  sorgte nur für eine Vergrößerung der Hysterese von  $4,6^\circ$  („MPTMS\_Ex.“) und  $4,2^\circ$  („MPTMS\_2 %“) bei einer maximalen Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von  $20,8^\circ$ .

Im Gegensatz zu den Hysteresen auf der Feuerseite zeigten sich mit Anwendung der MPTMS-Funktionalisierungen Ex., 2 % und 8 % auf der Zinnseite sowohl eine steigende Hydrophobie, als auch größer werdende Hysteresen, trotz als gering zu bewertender maximaler Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von  $6,3^\circ$ .

Die evaluierten statischen und dynamischen Aqua Dest.-Messdaten ( $\theta_{H_2O}$ , Hysterese, Tropfenalter) Silan-/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) lassen keinen übergreifenden eindeutigen Zusammenhang erkennen. Vielmehr muss jedes Silan/Disilazan für sich betrachtet werden. Dies bestätigt zunächst einmal den Ansatz der Autorin mit ein und demselben Silan/Disilazan unterschiedliche Benetzungszustände zu erzeugen. Die ausgewerteten Messdaten verdeutlichen, aus Sicht der Autorin, jedoch den Einfluss der Silan-Funktionalitäten, der Silanstruktur (Monosilan/trifunktionelles Silan) und den Einfluss von Hydrolyse- und Kondensationsprozessen, sowie der angewendeten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen FS\_TR1 und ZS\_TR2.

Zur Klärung der aufgezeigten Abweichungen hinsichtlich der evaluierten Benetzungszustände, Hysterese und Tropfenalter hätten weitere Untersuchungen, z. B. hinsichtlich Rauigkeit, Schichtdicke und chemische (Oberflächen-)analysen (Dichte/Reaktivität; Hydrolyse- und Kondensationsverhalten) durchgeführt werden müssen, die innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Ob die evaluierten Aqua Dest. Messdaten ( $\theta_{H_2O}$ , Hysterese, Tropfenalter) Silan-/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen

chen (FS/ZS) Korrelationen zu den evaluierten Haftkräften zeigen wird in den Kapiteln 7.5.1 – 7.5.4 untersucht.

Ausgehend von der Theorie, dass große Hysteresen hohe Haftkräfte erwarten lassen sind folgend die evaluierten Hysteresen der angewendeten Silan-/Disilazan-Funktionalisierungen der Größe nach absteigend sortiert in Tabelle 44 aufgeführt. Über die angewendeten Funktionalisierungen wurden Hysteresen von  $< 10,0^\circ$  bis maximal  $43,4^\circ$  über die angewendeten Funktionalisierungen und Glasseiten evaluiert. Die größten Haftkräfte müssten demnach die Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“ und die niedrigsten Haftkräfte die Funktionalisierung „HMDS\_Ex.“ auf Feuer- und Zinnseite erzielen. Eine eindeutige Korrelation zwischen Hysterese und Glasseite konnte nicht festgestellt werden, z. B. zeigten die Zinnseiten nicht immer höhere Hysteresen als die Feuerseiten bzw. die Feuerseiten nicht immer höhere Hysteresen als die Zinnseiten vergleichbarer Funktionalisierungen.

**Tab. 44:** Evaluierte Aqua Dest.-Hysteresen (CAH) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) absteigend nach Größe sortiert. Die Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“ zeigt beidseitig die größten Hysteresen ( $40,1^\circ/43,4^\circ$ ) und die Funktionalisierung „HMDS\_Ex.“ die kleinsten Hysteresen ( $< 10,0^\circ$ ).

Funktionalisierung [°]	CAH_FS_TR1 ↓	Funktionalisierung [°]	CAH_ZS_TR2 ↓
MPTMS_8 %	40,1	MPTMS_8 %	43,4
MPTMS_2 %	35,9	MPTMS_2 %	37,9
MPTMS_Ex.	35,5	HMDS_80 °C	37,1
APTES_2 %	33,3	MPS_Ex.	35,7
HMDS_80 °C	32,2	APTES_2 %	33,3
APTES_Ex.	30,8	APTES_Ex.	32,8
APTES_8 %	29,1	APTES_8 %	30,1
MPS_Ex.	23,6	MPTMS_Ex.	22,7
HMDS_RT	15,1	HMDS_RT	20,6
MPS_2 %	13,4	MPS_8 %	19,2
MPS_8 %	10,2	MPS_2 %	18,8
HMDS_Ex.	< 10,0	HMDS_Ex.	< 10,0

Da das Tropfenalter, trotz ähnlicher statischer Benetzungszustände und Hysteresen, teilweise sehr große Abweichungen zeigte, werden die evaluierten Tropfenalter (DA) mit entsprechender Kennzeichnung der durchgeführten Funktionalisierungen von lang nach kurz sortiert (s. Tab. 45). Die Auflistung zeigt auf beiden Glasseiten lange Tropfenalter bei den MPTMS-Funktionalisierungen und die kürzesten Tropfenalter wieder bei der Funktionalisierung „HMDS\_Ex.“. Auch hier konnte keine eindeutige Korrelation zwischen Tropfenalter und Glasseite festgestellt werden.

**Tab. 45:** Evaluierte Aqua Dest.-Tropfenalter (DA) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) absteigend nach Größe sortiert.

Funktionalisierung	DA_FS_TR1 ↓ [s]	Funktionalisierung	DA_ZS_TR2 ↓ [s]
MPTMS_8 %	159,10	MPTMS_2%	186,30
MPTMS_Ex.	112,50	MPTMS_8 %	185,30
MPTMS_2 %	108,70	HMDS_80 °C	158,80
HMDS_80 °C	106,10	MPS_Ex.	108,60
APTES_Ex.	95,40	APTES_Ex.	86,70
APTES_2 %	94,10	APTES_2 %	86,00
APTES_8 %	87,20	APTES_8 %	81,30
MPS_Ex.	78,30	MPS_2 %	69,40
MPS_2 %	52,70	MPS_8 %	64,90
MPS_8 %	44,40	MPTMS_Ex.	57,30
HMDS_RT	38,30	HMDS_RT	53,40
HMDS_Ex.	< 10,00	HMDS_Ex.	< 10,00

Sowohl die evaluierten Hysteresen (CAH), als auch die Tropfenalter (DA) weisen auf große Haftkräfte MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS), insbesondere der Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“, hin.

In Bezug auf die Wechselwirkungen zwischen der UV-Farbe 632-10 und den funktionalisierten Oberflächen (TR1/TR2) zeigten die HMDS-Funktionalisierungen statische Kontaktwinkel im Bereich  $21,2 - 30,6^\circ$  (s. Tab. 33), die APTES-Funktionalisierungen Kontaktwinkel im Bereich  $15,1 - 25,3^\circ$  (s. Tab. 36), die MPS-Funktionalisierungen Kontaktwinkel im Bereich  $< 10,0 - 28,2^\circ$  (s. Tab. 39) und die MPTMS-Funktionalisierungen Kontaktwinkel im Bereich  $15,3 - 31,4^\circ$  (s. Tab. 42).

Die evaluierten Hysteresen der applizierten UV-Farben-Tropfen lagen bei der HMDS-Funktionalisierung im Bereich von  $7,1 - 27,5^\circ$  (s. Tab. 34), bei der APTES-Funktionalisierung zwischen  $10,0 - 11,7^\circ$  (DA: nach 30,00 s, s. Tab. 37), bei der MPS-Funktionalisierung zwischen  $5,5 - 6,0^\circ$  (DA: nach 20,00 s, s. Tab. 40) und bei der MPTMS-Funktionalisierung zwischen  $18,6 - 25,3^\circ$  (s. Tab. 43).

In Kapitel 7.2 wurden über die angewendeten Funktionalisierungen statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ :  $2 \mu\text{l}$ ) zwischen  $< 10 - > 80,5^\circ$  und OFEs im Bereich von  $34,5 - 62,7 \text{ mJ/m}^2$  festgestellt. Die eingesetzte UV-Farbe 632-10 reagiert eindeutig gemäßiger mit statischen Kontaktwinkeln ( $V_{Tropf}$ :  $4 \mu\text{l}$ ) im Bereich  $< 10,0 - 30,6^\circ$  über die angewendeten Funktionalisierungen.

## 7.5. Adhäsion funktionalisierter Floatglasoberflächen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die funktionalisierten Floatglasoberflächen mittels statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessung untersucht und mittels OWRK-Methode die Oberflächenenergie der funktionalisierten Oberflächen bestimmt. In den folgenden Kapiteln werden nun die evaluierten Haftkräfte funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS), durchgeführt nach Kapitel 3.4, vorgestellt.

Für die Haftfestigkeitstests auf der **Feuerseite** wurden die funktionalisierten Floatgläser der **TR1** (3. – 5. Funktionalisierungscharge) unter Atmosphärenbedingungen und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff mit Sauerstoffgehalt:  $\leq 0,2\%$ ) in Inertboxen UV-gehärtet und für die Haftfestigkeitstests nach Kapitel 4.3.4 vorbereitet.

Für die Haftfestigkeitstests auf der **Zinnseite** werden die funktionalisierten Floatgläser der **TR2** (3. – 5. Funktionalisierungscharge) ebenfalls unter Atmosphärenbedingungen und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff mit Sauerstoffgehalt:  $\leq 0,2\%$ ) in Inertboxen UV-gehärtet und für die Haftfestigkeitstests nach Kapitel 4.3.4 vorbereitet.

Die evaluierten Haftkräfte sind Silan-/Disilazan-spezifisch in den Tabellen 46, 47, 48 und 49 dokumentiert. Weiterhin werden in diesen Tabellen die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel (Median), die Aqua Dest.-Hysterese (Median) und das entsprechende Tropfenalter (Median) funktionalisierter Oberflächen, sowie die entsprechend evaluierten Adhäsionsbereiche (Mediane durchgeführter Einzelmessungen) und die Anzahl der auswertbaren Haftfestigkeitsmessungen aufgeführt. Pro Einzelmessung wurden 320 Messdaten evaluiert.

In Kapitel 3.4 wurden bereits Haftfestigkeitstests an alkalisch gereinigten und stark hydrophilen ( $\theta_{H_2O} \approx 1,0^\circ$ ) Floatglasoberflächen (FS/ZS) durchgeführt. Feuer- und Zinnseite zeigten klar voneinander differenzierbare Haftkräfte. Die Feuerseite zeigte im Median eine Haftkraft von 4,8 N und die Zinnseite von 6,2 N. Die Rohdaten sind in Tabelle 68 hinterlegt und zeigten ein  $\Delta_{Adh.}$  von 0,7 N auf der Feuerseite und ein  $\Delta_{Adh.}$  von 0,4 N auf der Zinnseite.

Alkalisch gereinigte, mit UV-Farbe 632-10 beschichtete und unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtete Floatglasoberflächen zeigten dieses klar differenzierbare Verhalten nicht. Die evaluierten Haftkräfte lagen auf der Feuerseite bei 8,0 N und auf der Zinnseite bei 8,1 N. Die evaluierten Daten weisen auf eine weitestgehende Aufhebung des Zinndotierungseffektes durch die Applikation der UV-Farbe hin. Jedoch zeigen sich mit der Applikation der UV-Farbe beidseitig Schichtdelaminationen (s. Tab. 69). Diese Daten weisen darauf hin, dass stark hydrophile Oberflächen nicht automatisch eine „gute“ Haftfestigkeit garantieren.



### 7.5.1. Adhäsion HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Tabelle 46 sind die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $\theta_{H_2O}$ , s. Kap. 7.2), die evaluierten Aqua Dest.-Hysteresen (Median) und das entsprechende Tropfenalter (Median) HMDS-funktionalisierter Oberflächen der FS\_TR1 und ZS\_TR2 (s. Tab. 119, 120, 122, 123, 125, 126), sowie die entsprechend evaluierten Adhäsionsbereiche (Mediane durchgeführter Einzelmessungen, s. Tab. 164, 165, 166) und die Anzahl der auswertbaren Haftfestigkeitsmessungen aufgeführt. In der Tabelle sind neben den, unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Proben (dunkelgrau (FS)/hellgrau (ZS) markiert) und entsprechend evaluierten Haftkräften, auch die entsprechend evaluierten Haftkräfte unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärteter Proben (dunkelgrün (FS)/hellgrün (ZS) markiert) dokumentiert.

HMDS	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median
Funktionalisierung	$\theta_{H_2O}$ [°]	CAH [°]	DA [s]	Atmosphäre [N]	Atmosphäre [N (n)]	Inertgas [N]	Inertgas [N (n)]
Ex._TR1_FS	20,1	< 10,0	-	8,6 – 8,7	8,7 (3/4)	7,4 – 7,8	7,7 (4/4)
RT_TR1_FS	30,0	15,1	38,30	7,4 – 8,5	7,9 (9/11)	7,0 – 8,0	7,4 (9/12)
80 °C_TR1_FS	61,2	32,2	106,10	8,6 – 9,4	9,2 (9/10)	7,3 – 8,0	7,8 (11/11)
Ex._TR2_ZS	< 10,0	< 10,0	-	8,6 – 8,7	8,6 (2/4)	7,0 – 7,6	7,3 (2/4)
RT_TR2_ZS	32,3	20,6	53,40	8,2 – 9,0	8,5 (10/12)	7,1 – 8,1	7,6 (10/11)
80 °C_TR2_ZS	65,1	37,1	158,80	8,9 – 9,5	9,4 (6/12)	7,7 – 8,5	8,2 (8/11)

**Tab. 46:** Statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  (Median), Aqua Dest.-Hysteresen (Median, CAH), Tropfenalter (Median, DA) und Adhäsionskräfte HMDS-funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS) unter Atmosphäre- und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet.

Die Funktionalisierung „HMDS\_Ex.\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 20,1° (s. a. Tab. 25) zeigt Haftkräfte zwischen 8,6 – 8,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,1 N) mit einem Median von **8,7 N** ermittelt aus 3 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,4 – 7,8 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,4 N) mit einem Median von **7,7 N** aus 4 von 4 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „HMDS\_Ex.\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von < 10,0° zeigt Haftkräfte zwischen 8,6 – 8,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,1 N) mit einem Median von **8,6 N** ermittelt aus 2 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,0 – 7,6 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **7,3 N** aus 2 von 4 auswertbaren Proben.

Die Funktionalisierung „HMDS\_RT\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 30,0° (s. a. Tab. 25) zeigt Haftkräfte zwischen 7,4 – 8,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,1 N) mit einem Median von **7,9 N** ermittelt aus 9 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen etwas niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,0 – 8,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,0 N) mit einem Median von **7,4 N** ermittelt aus 9 von 12 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „HMDS\_RT\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von < 32,3° (s. a. Tab. 25) zeigt Haftkräfte zwischen 8,2 – 9,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit

einem Median von **8,5 N** ermittelt aus 10 von 12 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,1 – 8,1 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,0 N) mit einem Median von **7,6 N** ermittelt aus 10 von 11 auswertbaren Proben.

Die Funktionalisierung „HMDS\_80 °C\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 61,2° (s. a. Tab. 25) zeigt Haftkräfte zwischen 8,6 – 9,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit einem Median von **9,2 N** ermittelt aus 9 von 10 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen deutlich niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,3 – 8,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,7 N) mit einem Median von **7,8 N** ermittelt aus 11 von 11 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 65,1° (s. a. Tab. 25) zeigt Haftkräfte zwischen 8,9 – 9,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **9,4 N** ermittelt aus 6 von 12 auswertbaren Proben. Im Gegensatz zu allen anderen angewendeten HMDS-Funktionalisierungen konnten bei dieser Funktionalisierung nur 50 % der Proben ausgewertet werden. Trotz der evaluierten Standardabweichungen im Bereich 0,6 – 3,1° (s. Tab. 31) und der festgestellten sehr guten Chargenwiederholbarkeit der Funktionalisierung (s. Abb. 70) zeigen die evaluierten Haftkräfte chargenunabhängig Inkonsistenzen und nicht auswertbare Haftfestigkeitsmessungen aufgrund von auftretender Schichtdelamination (s. Tab. 166 bzw. Kap. T.6.1). Warum gerade bei dieser Funktionalisierung so viele Schichtdelaminationen auftraten konnte von der Autorin nicht geklärt werden.

Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben der Zinnseite zeigen auch hier eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,7– 8,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit einem Median von **8,2 N** ermittelt aus 8 von 11 auswertbaren Proben.

### Benetzung vs. Haftkraft HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

Die größten Haftkräfte wurden beidseitig mit der Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ erzielt. Trotz des schlechteren Benetzungsverhaltens ( $\theta_{H_2O}$ : 61,2°/65,1°) im Vergleich zu den Funktionalisierungen „HMDS\_Ex.“ ( $\theta_{H_2O}$ : 20,1°/< 10,0°) und „HMDS\_RT“ ( $\theta_{H_2O}$ : 30,0°/32,3°) wurden große Haftkräfte von 9,2 N (FS) und 9,4 N (ZS) festgestellt. Die Ergebnisse stützen die Vermutung der Autorin der höheren Reaktivität „HMDS\_80 °C“-funktionalisierter Oberflächen aus Kapitel 7.4.1. Die Anwendung dieser Funktionalisierung kann von der Autorin nur mit Einschränkung, aufgrund der hohen Anzahl aufgetretener Schichtdelamination auf der Zinnseite, zur Erzielung maximaler Haftkräfte empfohlen werden.

Auf die erzielten Adhäsionsmessergebnisse wiesen auch die dynamischen Aqua Dest.-Kontaktwinkelmessungen mit festgestellter Hysterese von 32,2°/37,1° (FS/ZS) und Tropfenalter von 106,10 s/158,80 s (FS/ZS) hin. Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessparameter (CAH/DA) mit vergleichbarem Benetzungszustand ( $\Delta$ : 3,9°) wiesen ebenfalls auf größere Haftkräfte auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite hin. Dies wird durch die evaluierten Haftkräfte in Tabelle 46 bestätigt. Weiterhin stützen die evaluierten Hysteresen (CAH) und Tropfenalter (DA) auch die evaluierten Haftkräfte der Funktionalisierung „HMDS\_RT“. Im Vergleich zur Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ weisen die evaluierten kleineren Hysteresen (15,1°/20,6°) und kürzeren Tropfenalter (38,30 s/53,40 s)

auf geringere Adhäsionskräfte hin. Dies bestätigen die evaluierten Haftkräfte mit 7,9 N auf der Feuerseite und 8,5 N auf der Zinnseite. Weiterhin zeigt auch die Funktionalisierung „HMDS\_RT“ größere Haftkräfte auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite bei vergleichbarem Benetzungszustand ( $\Delta$ : 2,3°).

Die Exsikkator-funktionalisierten Oberflächen weisen mit Adhäsionsdifferenzen  $\Delta_{Adh.}$  von 0,1 N deutlich kleinere Abweichungen, als die in Flüssigphase funktionalisierten Oberflächen mit Differenzen zwischen 0,8 – 1,1 N, auf. Diese Ergebnisse sprechen für chemisch sehr homogene funktionalisierte Oberflächen und stützen die Aussagen des Kapitels 2.4.2. Die hydrophilere Zinnseite (8,6 N) zeigte um 0,1 N niedrigere Haftkräfte als die Feuerseite (8,7 N). Eine bessere Benetzbarkeit förderte in diesem Fall **nicht** die Ausbildung von Haftkräften. Interessanterweise zeigten die Adhäsionskräfte der Exsikkator-funktionalisierten Oberflächen, insbesondere auf der Feuerseite, deutlich höhere Haftkräfte als bei der Funktionalisierung „HMDS\_RT“. Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen (CAH/DA) konnten dieses Ergebnis nicht stützen und wiesen auf geringere Haftkräfte hin.

Entgegen der Erwartung der Autorin zeigten alle Stickstoff-UV-gehärteten Proben beidseitig im Bereich von 0,5 – 1,4 N geringere Haftkräfte, als die Proben, die unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtet wurden. Es ist allgemein bekannt, dass der Sauerstoffausschluss die Vernetzung von radikalisch härtenden Polymersystemen fördert (s. Kap. 1). Die Autorin erwartete, durch den weitestgehenden Sauerstoffausschluss bei der UV-Härtung (Sauerstoffgehalt:  $\leq 0,2\%$ ) der Proben auch eine adhäsionsfördernde Wirkung. Anhand der Adhäsionsmessungen konnte diese vermutete Wirkung nicht bestätigt werden. Zur weiteren Interpretation der Adhäsionsmessergebnisse werden in Kapitel 7.5.5 beispielhaft zusätzlich dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse, durchgeführt an den unterschiedlich UV-gehärteten Beschichtungen (Atmosphäre/Stickstoff), aufgezeigt.

Bildnachweise zu den durchgeführten Adhäsionsmessungen an HMDS-funktionalisierten und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) sind im Anhang in Kapitel T.6.1 dokumentiert.

### 7.5.2. Adhäsion APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Tabelle 47 sind die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $\theta_{H_2O}$ , s. Kap. 7.2), die evaluierten Aqua Dest.-Hysteresen (Median) und das entsprechende Tropfenalter (Median) APTES-funktionalisierter Oberflächen der FS\_TR1 und ZS\_TR2 (s. Tab. 135, 136, 138, 139, 141, 142), sowie die entsprechend evaluierten Adhäsionsbereiche (Mediane durchgeführter Einzelmessungen, s. Tab. 168, 169, 170) und die Anzahl der auswertbaren Haftfestigkeitsmessungen aufgeführt. In der Tabelle sind neben den, unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Proben (dunkelgrau (FS)/hellgrau (ZS) markiert) und entsprechend evaluierten Haftkräften, auch die entsprechend evaluierten Haftkräfte unter Stickstoffbedingungen UV-gehärteter Proben (dunkelgrün (FS)/hellgrün (ZS) markiert) dokumentiert.

APTES	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median
Funktionalisierung	$\theta_{H_2O}$ [°]	CAH [°]	DA [s]	Atmosphäre [N]	Atmosphäre (n)	Inertgas	Inertgas (n)
Ex._TR1_FS	56,9	30,0	95,40	8,1 – 8,3	8,2 (3/4)	7,6 – 8,0	7,6 (3/3)
2%_TR1_FS	45,3	33,3	94,10	7,2 – 7,8	7,3 (6/11)	6,4 – 6,7	6,5 (3/11)
8 %_TR1_FS	40,5	29,1	87,20	9,3 – 9,5	9,4 (6/9)	8,0 – 8,2	8,1 (3/10)
Ex._TR2_ZS	45,5	32,8	86,70	7,9 – 8,5	8,3 (3/4)	7,4 – 7,9	7,9 (3/4)
2 %_TR2_ZS	43,8	33,3	86,00	9,0 – 9,4	9,1 (8/11)	7,6 – 8,4	7,9 (9/12)
8 %_TR2_ZS	61,1	30,1	81,30	8,6 – 9,1	8,9 (6/12)	6,9 – 7,7	7,4 (5/11)

**Tab. 47:** Statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  (Median), Aqua Dest.-Hysterese (Median, CAH), Tropfenalter (Median, DA) und Adhäsionskräfte APTES-funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen unter Atmosphäre- und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet.

Die Funktionalisierung „**APTES\_Ex.\_TR1\_FS**“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 56,9° (s. a. Tab. 26) zeigt Haftkräfte zwischen 8,1 – 8,3 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **8,2 N** ermittelt aus 3 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,6 – 8,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,4 N) mit einem Median von **7,6 N** ermittelt aus 3 von 3 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „**APTES\_Ex.\_TR2\_ZS**“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 45,5° zeigt Haftkräfte zwischen 7,9 – 8,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **8,3 N** ermittelt aus 3 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,4 – 7,9 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **7,9 N** ermittelt aus 3 von 4 auswertbaren Proben.

Trotz der Benetzungsdifferenz (FS/ZS) von 11,4° zeigten sich bei den Atmosphären-UV-gehärteten Proben ähnliche Haftkräfte von 8,2 N und 8,3 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,1 N). Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eine größere Differenz von 0,3 N.

Die Funktionalisierung „**APTES\_2 %\_TR1\_FS**“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 45,3° (s. a. Tab. 26) zeigt Haftkräfte zwischen 7,2 – 7,8 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **7,3 N** ermittelt aus 6 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen etwas niedrigere Haftkräfte im Bereich 6,4 – 6,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,3 N) mit einem Median von **6,5 N** ermittelt aus 3 von 11 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „**APTES\_2 %\_TR2\_ZS**“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 43,8° (s. a. Tab. 26) zeigt Haftkräfte zwischen 9,0 – 9,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,4 N) mit einem Median von **9,1 N** ermittelt aus 8 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,6 – 8,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit einem Median von **7,9 N** ermittelt aus 9 von 12 auswertbaren Proben.

Trotz ähnlichem Benetzungszustand der Feuer- und Zinnseite (45,3°/43,8°) mit einem  $\Delta$  von 1,5° zeigen die Haftkräfte sehr eindeutige Differenzen  $\Delta_{Adh.}$  von 1,8 N (7,3 N/9,1 N). Die evaluierten Hysteresen der Feuer- und Zinnseite zeigten eine Hysterese von 33,3° und Tropfenalter von 94,10 s und 86,00 s und sind damit nicht für die Indikation der Haftkräfte geeignet. Die Untersuchungen zur Chargenwiederholbarkeit in Kapitel 7.1.2 (s. Abb. 71) zeigten eine gute Wiederholbarkeit der Funktionalisierungsergebnisse bei dieser Funktio-

nalisation, sodass die Autorin von Haftkraft-beeinflussenden Unterschieden entstehend durch die gebildeten Silanstrukturen ausgeht.

Die Funktionalisierung „**APTES\_8 %\_TR1\_FS**“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $40,5^\circ$  (s. a. Tab. 26) zeigt Haftkräfte zwischen 9,3 – 9,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **9,4 N** ermittelt aus 6 von 9 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen deutlich niedrigere Haftkräfte im Bereich 8,0 – 8,2 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **8,1 N** aus 3 von 10 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „**APTES\_8 %\_TR2\_ZS**“ zeigt, im Vergleich zur Feuerseite, einen deutlich erhöhten evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $61,1^\circ$  (s. a. Tab. 26) und zeigt Haftkräfte zwischen 8,6 – 9,1 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **8,9 N** aus 6 von 12 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben der Zinnseite zeigen auch hier eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 6,9 – 7,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit einem Median von **7,4 N** aus 5 von 11 auswertbaren Proben. Die in Kapitel 7.4.3 evaluierten geringeren Tropfenalter der Funktionalisierung „APTES\_8 %“, im Vergleich zu den anderen APTES-Funktionalisierungen, zeigen nicht die zuvor vermuteten geringeren Haftkräfte.

### **Benetzung vs. Haftkraft APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen**

Die größten Haftkräfte wurden mit 9,4 N mit der Funktionalisierung „APTES\_8 %“ auf der Feuerseite und mit 9,1 N mit der Funktionalisierung „APTES\_2 %“ auf der Zinnseite erzielt. Die evaluierten Adhäsionskräfte liegen im Bereich der evaluierten größten Adhäsionskräfte der „HMDS\_80 °C“-Funktionalisierung mit evaluierten Benetzungszuständen von  $61,2^\circ/65,1^\circ$  (s. Kap. 7.5.1), jedoch mit „besseren“ evaluierten Benetzungszuständen von  $43,8^\circ/40,5^\circ$ .

Im Gegensatz zu den klar differenzierbaren HMDS-Benetzungszuständen und Benetzungsdifferenzen (s. Kap. 7.5.1), zeigen die APTES-funktionalisierten Oberflächen mit teilweise sehr ähnlichen Benetzungszuständen, geringen Benetzungsdifferenzen, ähnlichen Hysteresen und Tropfenalter, **klare** Haftfestigkeitsunterschiede. Aufgrund seiner Trifunktionalität kann das APTES-Molekül unterschiedliche Oberflächenstrukturen ausbilden (s. Kap. 5.1). Aufgrund dessen vermutet die Autorin eine starke Abhängigkeit der Haftkraft von der jeweils gebildeten Silanstruktur und unterstreicht damit die Wichtigkeit der Herstellung reproduzierbarer funktionaler Silanschichten zur Erzielung von definierten Haftkräften. Eine eindeutige Abhängigkeit der Haftkraft vom Benetzungszustand und der Glasseite konnte von der Autorin nicht festgestellt werden. Lediglich bei der Funktionalisierung „**APTES\_8 %\_TR2\_ZS**“ konnten, im Vergleich zur entsprechenden Feuerseite, mit „schlechterem“ Benetzungsverhalten auch niedrigere Haftkräfte festgestellt werden. Weiterhin zeigte die Funktionalisierung „APTES\_8 %“, im Vergleich zu den anderen APTES-Funktionalisierungen, nur eine sehr geringe Anzahl auswertbarer Proben und kann von der Autorin somit nicht zum konstanten Binden der UV-Farbe 632-10 empfohlen werden.

In Kapitel 7.4.3 wurde außerdem auf das kürzere Tropfenalter der Funktionalisierungen „APTES\_8 %“ im Vergleich zu den anderen APTES-Funktionalisierungen hingewiesen. Trotz kürzerem Tropfenalter zeigten sich keine niedrigeren Haftkräfte.



Weiterhin zeigen die APTES-Funktionalisierungen, wie auch die HMDS-Funktionalisierungen, verringerte Haftkräfte im Bereich 0,4 – 1,5 N unter Einsatz der Stickstoff-UV-Härtung.

Bildnachweise zu den durchgeführten Adhäsionsmessungen an APTES-funktionalisierten und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) sind im Anhang in Kapitel T.6.2 dokumentiert.

### 7.5.3. Adhäsion MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Tabelle 48 sind die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $\theta_{H_2O}$ , s. Kap. 7.2), die evaluierten Aqua Dest.-Hysteresen (Median) und das entsprechende Tropfenalter (Median) MPS-funktionalisierter Oberflächen der FS\_TR1 und ZS\_TR2 (s. Tab. 145, 146, 148, 149, 151, 152), sowie die entsprechend evaluierten Adhäsionsbereiche (Mediane durchgeführter Einzelmessungen, s. Tab. 171, 172, 173) und die Anzahl der auswertbaren Haftfestigkeitsmessungen aufgeführt. In der Tabelle sind neben den, unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Proben (dunkelgrau (FS)/hellgrau (ZS) markiert) und entsprechend evaluierten Haftkräften, auch die entsprechend evaluierten Haftkräfte unter Stickstoffbedingungen UV-gehärteter Proben (dunkelgrün (FS)/hellgrün (ZS) markiert) dokumentiert.

MPS	$\theta_{H_2O}$	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median
Funktionalisierung	[°]	CAH [°]	DA [s]	Atmosphäre [N]	Atmosphäre (n)	Inertgas	Inertgas (n)
Ex._TR1_FS	41,1	23,6	78,30	8,2 – 8,4	8,3 (4/4)	7,4 – 7,9	7,8 (4/4)
2 %_TR1_FS	64,6	13,4	52,70	6,9 – 8,0	7,6 (15/15)	6,4 – 7,5	6,9 (15/15)
8 %_TR1_FS	80,5	10,2	44,40	8,0 – 8,5	8,2 (11/11)	7,1 – 7,7	7,4 (10/11)
Ex._TR2_ZS	49,4	35,7	108,60	8,5 – 9,0	8,8 (4/4)	7,4 – 7,5	7,4 (3/3)
2 %_TR2_ZS	71,5	18,8	69,40	8,7 – 9,4	9,1 (11/11)	7,6 – 8,5	7,9 (11/11)
8 %_TR2_ZS	72,9	19,2	64,90	8,9 – 9,4	9,2 (12/12)	7,9 – 8,4	8,2 (11/11)

**Tab. 48:** Statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  (Median), Aqua Dest.-Hysterese (Median, CAH), Tropfenalter (Median, DA) und Adhäsionskräfte MPS-funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen unter Atmosphäre- und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet.

Die Funktionalisierung „MPS\_Ex.\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 41,1° (s. a. Tab. 27) zeigt Haftkräfte zwischen 8,2 – 8,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **8,3 N** ermittelt aus 4 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,4 – 7,9 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **7,8 N** ermittelt aus 4 von 4 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPS\_Ex.\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 49,4° zeigt Haftkräfte zwischen 8,5 – 9,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **8,8 N** ermittelt aus 4 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,4 – 7,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,1 N) mit einem Median von **7,4 N** ermittelt aus 3 von 3 auswertbaren Proben. Mit dem „schlech-



teren“ Benetzungsverhalten der Zinnseite von  $\theta_{H_2O}$  49,4° im Vergleich zur Feuerseite mit einem  $\theta_{H_2O}$  von 41,1° wurden größere Haftkräfte auf der Zinnseite festgestellt (8,8 N).

Die Funktionalisierung „MPS\_2 %\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 64,6° (s. a. Tab. 27) zeigt Haftkräfte zwischen 6,9 – 8,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,1 N) mit einem Median von **7,6 N** ermittelt aus 15 von 15 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen etwas niedrigere Haftkräfte im Bereich 6,4 – 7,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,1 N) mit einem Median von **6,9 N** ermittelt aus 15 von 15 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPS\_2 %\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 71,5° (s. a. Tab. 27) zeigt Haftkräfte zwischen 8,7 – 9,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,7 N) mit einem Median von **9,1 N** ermittelt aus 11 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,6 – 8,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,9 N) mit einem Median von **7,9 N** ermittelt aus 11 von 11 auswertbaren Proben. Mit dem „schlechteren“ Benetzungsverhalten der Zinnseite von  $\theta_{H_2O}$  71,5° im Vergleich zur Feuerseite mit einem  $\theta_{H_2O}$  von 64,6° wurden deutlich größere Haftkräfte auf der Zinnseite festgestellt (9,2 N).

Die Funktionalisierung „MPS\_8 %\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 80,5° (s. a. Tab. 27) zeigt Haftkräfte zwischen 8,0 – 8,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **8,2 N** ermittelt aus 11 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen deutlich niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,1 – 7,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **7,4 N** aus 10 von 11 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPS\_8 %\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von 72,9° (s. a. Tab. 27) zeigt Haftkräfte zwischen 8,9 – 9,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **9,2 N** aus 12 von 12 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben der Zinnseite zeigen auch hier eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,9 – 8,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **8,2 N** aus 11 von 11 auswertbaren Proben. Das „bessere“ Benetzungsverhalten der Zinnseite mit  $\theta_{H_2O}$  72,9° im Vergleich zur Feuerseite mit  $\theta_{H_2O}$  80,5° führte in diesem Fall zu höheren Haftkräften (9,2 N).

### Benetzung vs. Haftkraft MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

Die größten Haftkräfte wurden mit 9,2 N mit der Funktionalisierung „MPS\_8 %“ und mit 9,1 N mit der Funktionalisierung „MPS\_2 %“ jeweils auf der Zinnseite erzielt. Die evaluierten Adhäsionskräfte liegen im Bereich der evaluierten größten Adhäsionskräfte der „HMDS\_80 °C“-Funktionalisierung mit evaluierten Benetzungszuständen von 61,2°/65,1° (s. Kap. 7.5.1) und den, in Kapitel 7.5.2, aufgezeigten Funktionalisierungen „APTES\_8 %“ (FS) und „APTES\_2 %“ (ZS) mit Benetzungszuständen von 43,8°/40,5°.

Trotz der evaluierten „schlechten“ Benetzungszustände der oben genannten MPS-Funktionalisierungen von 72,9°/71,5° bildeten sich Haftkräfte > 9,0 N ab und zeigen deutlich den Einfluss der organischen Funktionalität (Methacryloxy-Gruppe). Die Adhäsionsergebnisse zeigen weiterhin bei jeder durchgeführten MPS-Funktionalisierung höhere Adhäsionskräfte auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite.

Interessanterweise zeigten sich, im Gegensatz zu den durchgeführten APTES-Funktionalisierungen, über alle angewendeten Funktionalisierungen **keine** Schichtdelaminationen.

Somit kann das Silan MPS eindeutig zum konstanten Binden der UV-Farbe 632-10 empfohlen werden. Die Ergebnisse bestätigen die Angaben von Pape ([42, S. 504]), Sathyanarayana ([43, S. 298]) und Wolf ([24, S. 25]) aus Kapitel 1.1.

Die dynamischen Kontaktwinkelmessergebnisse korrelieren **nicht** mit den evaluierten Adhäsionskräften. Eine große Hysterese (CAH) oder ein längeres Tropfenalter (DA) weisen nicht automatisch auf höhere Haftkräfte hin.

Ebenso kann **keine** Abhängigkeit der Haftkraft vom Benetzungszustand festgestellt werden. Besonders deutlich wird dies, z. B. anhand der Funktionalisierungen „MPS\_Ex.“ und „MPS\_8 %“ auf der Feuerseite. Trotz einer großen Benetzungsdifferenz von  $39,4^\circ$  wurden sehr ähnliche Haftkräfte von 8,3 N und 8,2 N festgestellt.

Hinsichtlich der Stickstoff-UV-gehärteten Proben, im Vergleich zu den Atmosphären-UV-gehärteten Proben, konnten wiederholt reduzierte Haftkräfte im Bereich 0,5 – 1,4 N über alle angewendeten Funktionalisierungen festgestellt werden.

Bildnachweise zu den durchgeführten Adhäsionsmessungen an MPS-funktionalisierten und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) sind im Anhang in Kapitel T.6.3 dokumentiert.

#### 7.5.4. Adhäsion MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

In der Tabelle 49 sind die statischen Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane ( $\theta_{H_2O}$ , s. Kap. 7.2), die evaluierten Aqua Dest.-Hysteresen (Median) und das entsprechende Tropfenalter (Median) MPTMS-funktionalisierter Oberflächen der FS\_TR1 und ZS\_TR2 (s. Tab. 155, 156, 158, 159, 161, 162), sowie die entsprechend evaluierten Adhäsionsbereiche (Mediane durchgeführter Einzelmessungen, s. Tab. 174, 175, 176) und die Anzahl der auswertbaren Haftfestigkeitsmessungen aufgeführt. In der Tabelle sind neben den, unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Proben (dunkelgrau (FS)/hellgrau (ZS) markiert) und entsprechend evaluierten Haftkräften, auch die entsprechend evaluierten Haftkräfte unter Stickstoffbedingungen UV-gehärteter Proben (dunkelgrün (FS)/hellgrün (ZS) markiert) dokumentiert.

MPTMS	$\theta_{H_2O}$	Aqua Dest.	Aqua Dest.	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median	Adhäsionsbereich	Adhäsion Median
Funktionalisierung	[°]	CAH [°]	DA [s]	Atmosphäre [N]	Atmosphäre (n)	Inertgas	Inertgas (n)
Ex._TR1_FS	44,3	35,5	112,50	8,1 – 8,8	8,3 (3/4)	5,9 – 6,9	6,4 (2/4)
2 %_TR1_FS	37,0	35,9	108,70	6,4 – 8,0	7,3 (7/11)	6,6 – 8,2	7,0 (7/11)
8 %_TR1_FS	58,6	40,1	159,70	8,8 – 9,5	9,0 (9/9)	7,3 – 7,7	7,5 (8/9)
Ex._TR2_ZS	35,1	22,7	57,30	9,0 – 9,2	9,1 (4/4)	7,9 – 8,1	8,1 (3/3)
2 %_TR2_ZS	41,2	37,9	186,30	8,8 – 9,4	9,2 (11/12)	7,3 – 8,4	7,9 (8/11)
8 %_TR2_ZS	46,8	43,4	185,30	8,8 – 9,3	9,0 (8/11)	7,3 – 7,9	7,8 (11/11)

**Tab. 49:** Statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel  $\theta_{H_2O}$  (Median), Aqua Dest.-Hysteresen (Median, CAH), Tropfenalter (Median, DA) und Adhäsionskräfte MPTMS-funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen unter Atmosphäre- und unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet.

Die Funktionalisierung „MPTMS\_Ex.\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $44,3^\circ$  (s. a. Tab. 28) zeigt Haftkräfte zwischen 8,1 – 8,8 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,7 N) mit einem Median von **8,3 N** ermittelt aus 3 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 5,9 – 6,9 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,0 N) mit einem Median von **6,4 N** ermittelt aus 2 von 4 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPTMS\_Ex.\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $35,1^\circ$  zeigt Haftkräfte zwischen 9,0 – 9,2 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **9,1 N** ermittelt aus 4 von 4 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,9 – 8,1 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,2 N) mit einem Median von **8,1 N** ermittelt aus 3 von 3 auswertbaren Proben. Mit „besserem“ Benetzungsverhalten  $\theta_{H_2O}$  von  $35,1^\circ$  auf der Zinnseite, im Vergleich zur Feuerseite mit  $\theta_{H_2O}$  von  $44,3^\circ$ , zeigt die Zinnseite höhere Haftkräfte (9,1 N).

Die Funktionalisierung „MPTMS\_2 %\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $37,0^\circ$  (s. a. Tab. 28) zeigt Haftkräfte zwischen 6,4 – 8,0 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,6 N) mit einem Median von **7,3 N** ermittelt aus 7 von 11 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen ähnliche Haftkräfte im Bereich 6,6 – 8,2 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,6 N) mit einem Median von **7,0 N** ermittelt aus 7 von 11 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPTMS\_2 %\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $41,2^\circ$  (s. a. Tab. 28) zeigt Haftkräfte zwischen 8,8 – 9,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **9,2 N** ermittelt aus 11 von 12 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,3 – 8,4 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 1,1 N) mit einem Median von **7,9 N** ermittelt aus 8 von 11 auswertbaren Proben.

Trotz einer als gering zu bewertenden Benetzungsdifferenz von Feuer- und Zinnseite mit einem  $\Delta$  von  $4,2^\circ$  zeigen die evaluierten Haftkräfte sehr deutliche Differenzen mit einem  $\Delta_{Adh.}$  von 1,9 N.

Die Funktionalisierung „MPTMS\_8 %\_TR1\_FS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $58,6^\circ$  (s. a. Tab. 28) zeigt Haftkräfte zwischen 8,8 – 9,5 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,8 N) mit einem Median von **9,0 N** ermittelt aus 9 von 9 auswertbaren Proben. Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben zeigen deutlich niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,3 – 7,7 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,4 N) mit einem Median von **7,5 N** aus 8 von 9 auswertbaren Proben.

Die Zinnseite der Funktionalisierung „MPTMS\_8 %\_TR2\_ZS“ mit einem evaluierten  $\theta_{H_2O}$  von  $46,8^\circ$  (s. a. Tab. 28) zeigt Haftkräfte zwischen 8,8 – 9,3 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,5 N) mit einem Median von **9,0 N** aus 8 von 11 auswertbaren Proben.

Trotz „schlechterem“ Benetzungsverhalten der Feuerseite mit einem  $\theta_{H_2O}$  von  $58,6^\circ$  im Vergleich zur Zinnseite mit einem  $\theta_{H_2O}$  von  $46,8^\circ$  zeigen die Glasseiten identische Haftkräfte von 9,0 N.

Die Stickstoff-UV-gehärteten Proben der Zinnseite zeigen auch hier eindeutig niedrigere Haftkräfte im Bereich 7,3 – 7,9 N ( $\Delta_{Adh.}$ : 0,6 N) mit einem Median von **7,8 N** aus 11 von 11 auswertbaren Proben.

### Benetzung vs. Haftkraft MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen

Die größten Haftkräfte wurden mit 9,2 N ( $\theta_{H_2O}$ : 37,9°) bei der „MPTMS\_2 %“-Funktionalisierung und mit 9,1 N ( $\theta_{H_2O}$ : 35,1°) bei der „MPTMS\_Ex.“-Funktionalisierung jeweils auf der Zinnseite erzielt. Die evaluierten Adhäsionskräfte liegen im Bereich der evaluierten größten Adhäsionskräfte der „HMDS\_80 °C“-Funktionalisierung mit evaluierten Benetzungszuständen von 61,2°/65,1° (s. Kap. 7.5.1), den in Kapitel 7.5.2, aufgezeigten Funktionalisierungen „APTES\_8 %“ (FS) und „APTES\_2 %“ (ZS) mit Benetzungszuständen von 43,8°/40,5° und den in Kapitel 7.5.3 aufgezeigten Funktionalisierungen „MPS\_8 %“ (ZS) und „MPS\_2 %“ (ZS) mit Benetzungszuständen von 72,9°/71,5°.

Unabhängig vom Benetzungszustand konnten damit über alle genannten Funktionalisierungen Haftkräfte  $\geq 9,1$  N erzielt werden.

Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen zeigen wiederholt nicht eindeutige Tendenzen bezüglich des Benetzungszustands und den ermittelten Haftkräften. Die Feuerseiten zeigen in der Reihenfolge der Funktionalisierungen 2 %/Ex./8 % steigende statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel (37,0°/44,3°/58,6°), jedoch, insbesondere im Vergleich der Funktionalisierungen „MPTMS\_Ex.“ und „MPTMS\_2 %“ mit 35,5° und 35,9°, sehr ähnliche Hysteresen. Trotzdem zeigen die evaluierten Haftkräfte mit zunehmender Hydrophobie über die Funktionalisierungen auch zunehmende Haftkräfte (7,3 N/8,3 N/9,0 N). Auch die Betrachtung der Tropfenalter zeigt mit zunehmender Hydrophobie der Oberflächen zunehmende Tropfenalter.

Die Zinnseiten zeigen in der Reihenfolge der Funktionalisierungen Ex./2 %/8 % eine zunehmende Hydrophobie und auch größer werdende Hysteresen. Das Tropfenalter zeigt diese Kontinuität nicht. Der Vergleich der Funktionalisierungen Ex. mit 2 % zeigt trotz einer geringen Benetzungsdifferenz von 6,1° einen sehr großen Sprung bezüglich des Tropfenalters von 57,3 s auf 186,3 s, welcher von der Autorin nicht erklärt werden kann. Trotz dieser großen Tropfenalterdifferenz liegen die Adhäsionskräfte mit 9,1 N und 9,2 N sehr nah beieinander.

Hinsichtlich der Stickstoff-UV-gehärteten Proben, im Vergleich zu den Atmosphären-UV-gehärteten Proben, können wiederholt reduzierte Haftkräfte im Bereich 0,3 – 1,9 N über alle angewendeten Funktionalisierungen festgestellt werden.

Bildnachweise zu den durchgeführten Adhäsionsmessungen an MPTMS-funktionalisierten und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) sind im Anhang in Kapitel T.6.4 dokumentiert.

### 7.5.5. Fazit Adhäsion funktionalisierter Floatglasoberflächen

In den folgenden Abschnitten werden die ermittelten Adhäsionskräfte den evaluierten statischen Benetzungszuständen, den ermittelten Oberflächenenergien und den dynamischen Kontaktwinkelmessparametern Hysterese und Tropfenalter gegenübergestellt.

#### Benetzung $\theta_{H_2O}$ (stat.) vs. Adhäsion

Folgend werden exemplarisch die evaluierten Haftkräfte von Feuer- und Zinnseite (UV-Härtung: Atmosphäre) über alle angewendeten Funktionalisierungen den jeweils evaluierten statischen Benetzungszuständen ( $\theta_{H_2O}$ ) gegenübergestellt (s. Abb. 97). Die entsprechenden Gegenüberstellungen für die Testflüssigkeiten Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol sind im Anhang T.5 in den Abbildungen 135, 136 und 137 dokumentiert.

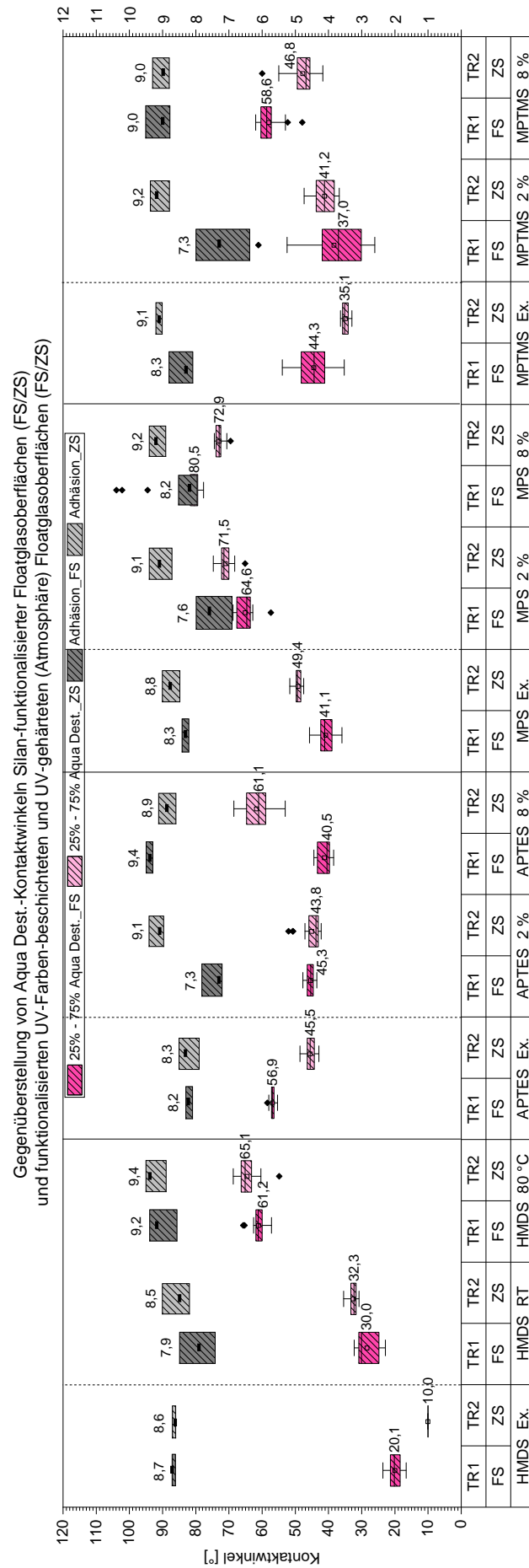
Die zusammenfassende Übersicht (s. Abb. 97), als auch die Übersichten der Abbildungen 135 – 137, zeigen **keine** eindeutige Abhängigkeit der Adhäsionskraft vom Benetzungszustand. Der Einfluss des Benetzungszustands auf die Adhäsion wurde ausführlich in den Kapiteln 7.5.1 – 7.5.4 diskutiert.

Am Beispiel der festgestellten maximalen Haftkräfte der entsprechenden Funktionalisierungen soll dieser Einfluss nochmal verdeutlicht werden. Unabhängig vom Benetzungszustand ( $\theta_{H_2O}$ : 35,1 – 72,9°) konnten über alle genannten Funktionalisierungen Haftkräfte  $\geq 9,1$  N erzielt werden. Exemplarisch werden die maximal evaluierten Haftkräfte mit den entsprechenden Funktionalisierungen in Tabelle 50 dokumentiert.

**Tab. 50:** Gegenüberstellung Silan-spezifisch maximal evaluierter Haftkräfte (s. Kap. 7.5.1 – 7.5.4) mit entsprechender Funktionalisierung und evaluiertem Benetzungszustand  $\theta_{H_2O}$ . Unabhängig vom Benetzungszustand konnten über alle genannten Funktionalisierungen Haftkräfte  $\geq 9,1$  N erzielt werden.

Funktionalisierung	$\theta_{H_2O}$ [°]	Max. Adhäsion (Atmosphäre)
HMDS_80 °C_FS	61,2	9,2
HMDS_80 °C_ZS	65,1	9,4
APTES_8 %_FS	40,5	9,4
APTES_2 %_ZS	43,8	9,1
MPS_8 %_ZS	72,9	9,2
MPS_2 %_ZS	71,5	9,1
MPTMS_2 %_ZS	37,9	9,2
MPTMS_Ex._ZS	35,1	9,1

Der folgende Abschnitt stellt ergänzend mittels OWRK-Methode ermittelte Oberflächenenergien der funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS), den evaluierten Haftkräften, funktionalisierter, mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten (Atmosphäre) Floatglasoberflächen (FS/ZS), gegenüber.



**Abb. 97:** In der Abbildung sind die Aqua Dest.-Kontaktwinkel der Silan-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS) TR1 und TR2 (Gasphase) und der TR1 und TR2 (2. Charge, Flüssigphase) abgebildet. Weiterhin sind die evaluierten Adhäsionskräfte (90° Peel-Test) der Floatglasoberflächen (FS/ZS) dargestellt. Silan-funktionalisierte Oberflächen wurde mit UV-Farbe beschichtet und unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtet.



## Oberflächenenergie vs. Adhäsion

In Abbildung 98 sind ergänzend zum vorherigen Abschnitt die ermittelten Oberflächenenergien (s. Kap. 7.2) der funktionalisierten Floatglasoberflächen FS\_TR1 und ZS\_TR2 mit ihren spezifischen dispersen und polaren Anteilen zusammengefasst. Über diesen sind die evaluierten Haftkräfte UV-Farbe 632-10 beschichteter und anschließend unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteter Proben, abgetragen. Folgend werden exemplarisch Gegenüberstellungen erläutert.

Beispielsweise zeigt die Funktionalisierung „HMDS\_RT“ auf der Feuerseite eine OFE von  $59,2 \text{ mJ/m}^2$  mit evaluierter Haftkraft von  $7,9 \text{ N}$  und die Funktionalisierung „HMDS\_80 °C“ eine niedrigere OFE von  $41,0 \text{ mJ/m}^2$  mit evaluierter erhöhter Haftkraft von  $9,2 \text{ N}$ . Ein ähnliches Verhalten ist auch auf der Zinnseite festzustellen.

→ **Niedrige OFE = Große Haftkraft?!**

oder

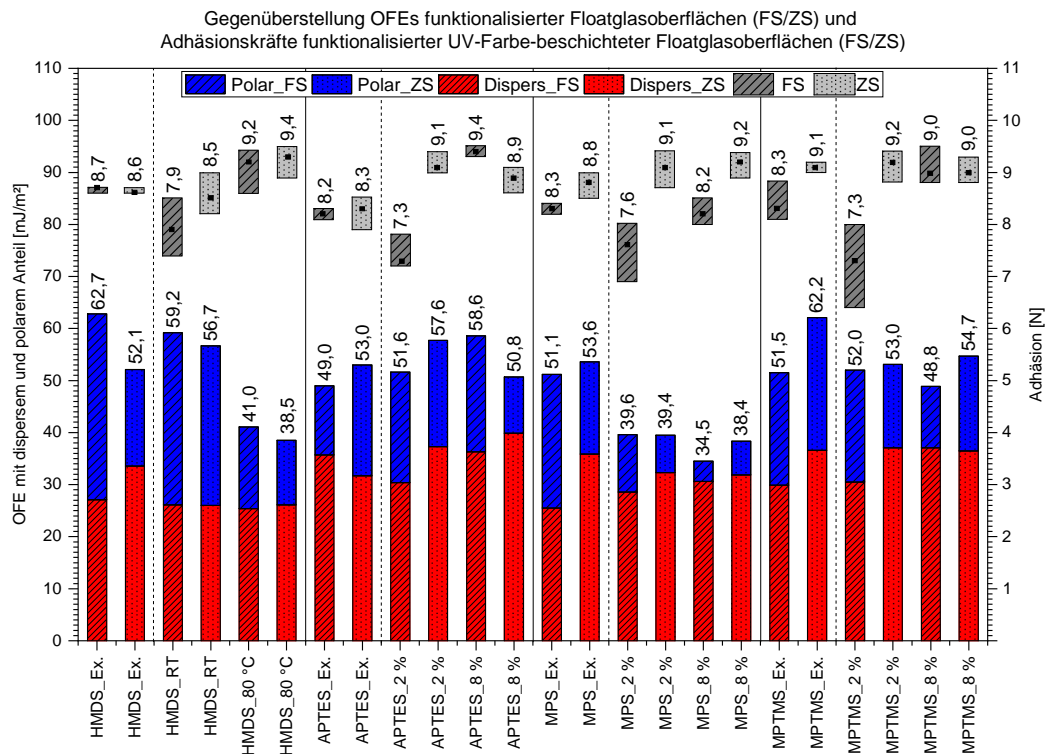
→ **Hohe Reaktivität = Große Haftkraft?!**

Ein gegenteiliges Verhalten ist bei den APTES-Funktionalisierungen der Feuerseite zu erkennen. Die Funktionalisierung „APTES\_2 %“ zeigt bei einer OFE von  $51,6 \text{ mJ/m}^2$  eine evaluierte Haftkraft von  $7,3 \text{ N}$  und bei der Funktionalisierung „APTES\_8 %“ eine höhere OFE von  $58,6 \text{ mJ/m}^2$  mit einer evaluierten größeren Haftkraft von  $9,4 \text{ N}$ .

→ **Hohe OFE = Große Haftkraft?!**

oder

→ **Hohe Reaktivität = Große Haftkraft?!**



**Abb. 98:** Gegenüberstellung von ermittelten Oberflächenenergien mit ihren spezifischen polaren und dispersen Anteilen funktionalisierter Floatglasoberflächen (s. Kap. 7.2) und den entsprechend evaluierten Haftkräften UV-Farbe 632-10 beschichteter funktionalisierter Floatglasoberflächen.

Im Gegensatz zur Feuerseite zeigt die Funktionalisierung „APTES\_2 %“ auf der Zinnseite eine OFE von  $57,6 \text{ mJ/m}^2$  mit einer evaluierten Haftkraft von 9,1 N und die Funktionalisierung „APTES\_8 %“ mit einer geringeren OFE von  $50,8 \text{ mJ/m}^2$  auch eine evaluierte geringere Haftkraft von 8,9 N.

→ **Niedrige OFE = Kleine Haftkraft?!**

oder

→ **Niedrige Reaktivität = Kleine Haftkraft?!**

Die Floatglasoberflächen (FS/ZS) der Funktionalisierung „MPS\_2 %“ zeigen trotz sehr ähnlicher OFE ( $39,6 \text{ mJ/m}^2/39,4 \text{ mJ/m}^2$ ) deutliche Haftkraftunterschiede in Abhängigkeit von der Glasseite (7,6 N/9,1 N).

→ **Vergleichbare OFE  $\equiv \neq$  Haftkraft?!**

oder

→ **Glasseite (Zinnseite) nimmt Einfluss auf Haftkraft?!**

Die Floatglasoberflächen (FS/ZS) der Funktionalisierung „MPTMS\_8 %“ zeigen dagegen, im Vergleich zu den vorherig genannten MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen, mit festgestellter OFE von  $48,8 \text{ mJ/m}^2$  und  $54,7 \text{ mJ/m}^2$  beidseitig Haftkräfte von 9,0 N.

→ **Differenzierbare OFE  $\equiv$  gleiche Haftkraft?!**

oder

→ **Glasseite nimmt keinen Einfluss auf Haftkraft?!**

Die beispielhaft aufgezeigten Vergleiche ermittelter OFEs und evaluierter Haftkräften zeigen **keine** eindeutige Korrelation. Die Bestimmung der OFE ist aus Sicht der Autorin **kein** geeigneter Indikator zur Vorabeeschätzung von Haftkräften. Auch bei dieser Gegenüberstellung ist **kein** eindeutiger Zusammenhang zwischen Glasseiten-spezifisch evaluierter Oberflächenenergie und Haftkräften zu erkennen.

### Hysterese und Tropfenalter vs. Adhäsion

In dem Kapitel 7.4 wurden evaluierte statische Kontaktwinkel-Mediane ( $\theta_{H_2O}$ ) den evaluierten dynamischen Kontaktwinkelparameter Hysterese (Median) und Tropfenalter (Median) gegenübergestellt. Nur die HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen zeigten eine eindeutige Abhängigkeit von Benetzungszustand und der evaluierten Hysterese und des Tropfenalters. Die Tabelle 51 zeigt, dass eine festgestellte große Hysterese nicht automatisch ein Indikator für große Haftkräfte ist. Die MPTMS\_8 %-Funktionalisierungen zeigen beidseitig (FS/ZS) große Hysteresen von  $40,1^\circ/43,4^\circ$ , sowie auch als groß zu bewertende Haftkräfte von 9,0 N. Dagegen zeigen, z. B. die MPS\_8 %-Funktionalisierungen beidseitig (FS/ZS) als klein zu bewertende Hysteresen von  $10,2^\circ/19,2^\circ$ , mit Haftkräfte von 8,2 N/9,2 N.

**Tab. 51:** Evaluierte Aqua Dest.-Hysteresen (CAH) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) absteigend nach Größe sortiert mit zugeordneten Haftkräften.

Funktionalisierung	CAH_FS_TR1 ↓ [°]	Adhäsion [N]	Funktionalisierung	CAH_ZS_TR2 ↓ [°]	Adhäsion [N]
MPTMS_8 %	40,1	9,0	MPTMS_8 %	43,4	9,0
MPTMS_2 %	35,9	7,3	MPTMS_2 %	37,9	9,2
MPTMS_Ex.	35,5	8,3	HMDS_80 °C	37,1	9,4
APTES_2 %	33,3	7,3	MPS_Ex.	35,7	8,8
HMDS_80 °C	32,2	9,2	APTES_2 %	33,3	9,1
APTES_Ex.	30,8	8,2	APTES_Ex.	32,8	8,3
APTES_8 %	29,1	9,4	APTES_8 %	30,1	8,9
MPS_Ex.	23,6	8,3	MPTMS_Ex.	22,7	9,1
HMDS_RT	15,1	7,9	HMDS_RT	20,6	8,5
MPS_2 %	13,4	7,6	MPS_8 %	19,2	9,2
MPS_8 %	10,2	8,2	MPS_2 %	18,8	9,1
HMDS_Ex.	< 10,0	8,7	HMDS_Ex.	< 10,0	8,6

Die Tabelle 52 zeigt, dass ein festgestelltes langes Tropfenalter nicht automatisch ein Indikator für große Haftkräfte ist. Die Funktionalisierung MPTMS\_8 % und die Funktionalisierung MPTMS\_2% zeigen mit 159,10 s und 186,30 s ein hohes Tropfenalter und auch hohe Haftkräfte (9,0 N/9,2 N). Dagegen zeigt z. B. die Funktionalisierung APTES\_8 % beidseitig (FS/ZS) ein Tropfenalter von 87,20 s/81,30 s, aber trotzdem hohe Haftkräfte von 9,41 N/8,9 N.

**Tab. 52:** Evaluierte Aqua Dest.-Tropfenalter (DA) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS\_TR1; ZS\_TR2) absteigend nach Größe sortiert mit zugeordneten Haftkräften.

Funktionalisierung	DA_FS_TR1 ↓ [°]	Adhäsion [N]	Funktionalisierung	DA_ZS_TR2 ↓ [°]	Adhäsion [N]
MPTMS_8 %	159,10	9,0	MPTMS_2%	186,30	9,2
MPTMS_Ex.	112,50	8,3	MPTMS_8 %	185,30	9,0
MPTMS_2 %	108,70	7,3	HMDS_80 °C	158,80	9,4
HMDS_80 °C	106,10	9,2	MPS_Ex.	108,60	8,8
APTES_Ex.	95,40	8,2	APTES_Ex.	86,70	8,3
APTES_2 %	94,10	7,3	APTES_2 %	86,00	9,1
APTES_8 %	87,20	9,4	APTES_8 %	81,30	8,9
MPS_Ex.	78,30	8,3	MPS_2 %	69,40	9,1
MPS_2 %	52,70	7,6	MPS_8 %	64,90	9,2
MPS_8 %	44,40	8,2	MPTMS_Ex.	57,30	9,1
HMDS_RT	38,30	7,9	HMDS_RT	53,40	8,5
HMDS_Ex.	< 10,00	8,7	HMDS_Ex.	< 10,00	8,6

### Glasseiten-spezifische Adhäsion

Die Kapitel 7.5.1 – 7.5.4 zeigten die Haftkräfte Disilazan-/Silan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) auf. Die folgenden Tabellen 53 und 54 geben zusammenfassende Übersichten der ermittelten Haftkräfte in Abhängigkeit von der funktionalisierten Glasseite (FS/ZS) und den UV-Härtungsbedingungen (Atmosphäre/Inertgas).

Unter Atmosphären- und unter Inertgasbedingungen UV-gehärtete Proben wiesen in 9 von 12 Funktionalisierungen größere Haftkräfte (grün markiert) auf der Zinnseite auf. Die evaluierten Haftkräfte zeigen unter Atmosphären-UV-Härtung Haftkräfte zwischen 7,3 N und 9,4 N (s. Tab. 53). Unter Inertgasbedingungen UV-gehärtete Proben zeigen niedrigere Haftkräfte zwischen 6,4 N und 8,2 N (s. Tab. 54).

Die Tabelle 53 zeigt über die 24 h Exsikkator-funktionalisierten Oberflächen auf der Feuerseite unter Einsatz des Disilazans HMDS mit 8,7 N die höchste Haftkraft und unter Einsatz des Silans APTES mit 8,2 N die niedrigste Haftkraft. Auf der Zinnseite zeigt das Silan MPTMS mit 9,1 N die höchste Haftkraft und das Silan APTES mit 8,3 N die niedrigste Haftkraft.

**Tab. 53:** Alkalisch gereinigte und konditionierte Floatglasproben mit UV-Farbe 632-10 beschichtet und anschließend unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärtet. Die Übersicht zeigt in 9 von 12 Funktionalisierungen größere Haftkräfte (grün markiert) auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite.

UV-Härtung: Atmosphäre	Ex.		RT/2 %		80 °C/8 %	
	FS [N]	ZS [N]	FS [N]	ZS [N]	FS [N]	ZS [N]
HMDS	8,7	8,6	7,9	8,5	9,2	9,4
APTES	8,2	8,3	7,3	9,1	9,4	8,9
MPS	8,3	8,8	7,6	9,1	8,2	9,2
MPTMS	8,3	9,1	7,3	9,2	9,0	9,0

**Tab. 54:** Alkalisch gereinigte und konditionierte Floatglasproben mit UV-Farbe 632-10 beschichtet und anschließend unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärtet. Die Übersicht zeigt in 9 von 12 Funktionalisierungen größere Haftkräfte (grün markiert) auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite.

UV-Härtung: Inertgas	Ex.		RT/2 %		80 °C/8 %	
	FS [N]	ZS [N]	FS [N]	ZS [N]	FS [N]	ZS [N]
HMDS	7,7	7,3	7,4	7,6	7,8	8,2
APTES	7,6	7,9	6,5	7,9	8,1	7,4
MPS	7,8	7,4	6,9	7,9	7,4	8,2
MPTMS	6,4	8,1	7,0	7,9	7,5	7,8

Die Tabelle 54 zeigt mit 7,8 N auf der Feuerseite die höchste Haftkraft bei der MPS-Funktionalisierung und die niedrigste Haftkraft bei der MPTMS-Funktionalisierung mit 6,4 N. Auf der Zinnseite zeigt die MPTMS-Funktionalisierung mit 8,1 N die höchste Haftkraft und bei der HMDS-Funktionalisierung die niedrigste Haftkraft mit 7,3 N.

Die Tabelle 53 zeigt über die RT bzw. 2 %-ig-funktionalisierten Oberflächen auf der Feuerseite unter Einsatz von HMDS mit 7,9 N die höchste Haftkraft und unter Einsatz von APTES und MPTMS mit 7,3 N die niedrigste Haftkraft. Auf der Zinnseite zeigt MPTMS mit 9,2 N die höchste Haftkraft und HMDS mit 8,5 N die niedrigste Haftkraft.

Die Tabelle 54 zeigt mit 7,4 N auf der Feuerseite die höchste Haftkraft bei der HMDS-Funktionalisierung und die niedrigste Haftkraft bei der APTES-Funktionalisierung mit 6,5 N. Auf der Zinnseite zeigen die APTES-, MPS- und MPTMS-Funktionalisierungen mit 7,9 N die höchste Haftkraft und bei der HMDS-Funktionalisierung die niedrigste mit 7,6 N.

Die Tabelle 53 zeigt über die 80 °C bzw. 8 %-ig-funktionalisierten Oberflächen auf der Feuerseite unter Einsatz von APTES mit 9,4 N die höchste Haftkraft und unter Einsatz von MPS mit 8,2 N die niedrigste Haftkraft. Auf der Zinnseite zeigt HMDS mit 9,4 N die höchste Haftkraft und APTES mit 8,9 N die niedrigste Haftkraft.

Die Tabelle 54 zeigt mit 8,1 N auf der Feuerseite die höchste Haftkraft bei der APTES-Funktionalisierung und die niedrigste Haftkraft bei der MPS-Funktionalisierung mit 7,4 N. Auf der Zinnseite zeigen die HMDS- und MPS-Funktionalisierungen mit 8,2 N die höchste Haftkraft und bei der APTES-Funktionalisierung die niedrigste Haftkraft mit 7,4 N.

### **Auswertung Probenkontinuität**

Die beste Kontinuität bezüglich der Probenauswertung zeigten die MPS-Funktionalisierungen. Bei diesen Funktionalisierungen konnte **alle** angefertigten Proben ausgewertet werden (s. Tab. 48, Kap. T.6.3). Somit kann das Silan MPS unter Anwendung der Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) eindeutig zum konstanten Binden der UV-Farbe 632-10 empfohlen werden. Die Ergebnisse stützen die Angaben von Pape ([42, S. 504]), Sathyanarayana ([43, S. 298]) und Wolf ([24, S. 25]) aus Kapitel 1.1.

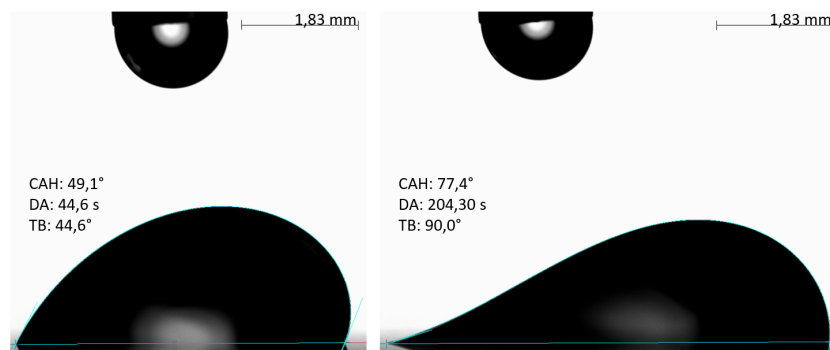
Im Gegensatz dazu zeigten die APTES-Funktionalisierungen eine als schlecht zu bewertende Kontinuität bezüglich der Probenauswertung. Beispielsweise konnten bei der Funktionalisierung „APTES\_8 %\_ZS“ nur 50 % der Proben ausgewertet werden. (s. Tab. 47, Kap. T.6.2). Die HMDS- und MPTMS-Funktionalisierungen zeigten eine kleine Anzahl an Ausreißen bzw. Schichtdelaminationen (s. Tab. 46 und 49, Kap. T.6.1 und T.6.4), welche die Autorin Verunreinigungen, partiellen Entnetzungserscheinungen und stattfindendem Volumenschrumpf während des Probenherstellungsprozesses zuschreibt. Vereinzelte Schichtdelaminationen traten ebenso bei den alkalisch gereinigten, stark hydrophilen und UV-Farben beschichteten Proben auf (s. Anhang G.2).

### Einfluss der UV-Härtung (Atmosphäre/Inertgas) auf die Adhäsion

In den Kapiteln 7.5.1 – 7.5.4 wurden **immer** niedrigere Adhäsionskräfte (bis zu 1,9 N) bei den unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärteten Beschichtungen, im Vergleich zu den unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Beschichtungen, festgestellt. Dies wurde von der Autorin zu Beginn der Untersuchungen nicht erwartet.

Die Autorin entschied sich die unterschiedlich UV-gehärteten Oberflächen exemplarisch mittels dynamischer Kontaktwinkelmessung zu charakterisieren. Für diese Untersuchungen wurden alkalisch gereinigte und konditionierte Floatgläser (FS) mit der eingesetzten UV-Farbe 632-10 beschichtet und jeweils 5 Proben unter Atmosphären- und Inertgasbedingungen UV-gehärtet. An diesen verschiedenen UV-gehärteten Oberflächen wurden jeweils 5 dynamische Kontaktwinkelmessungen mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 30  $\mu$ l) durchgeführt.

Die unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Proben zeigten bei den dynamischen Kontaktwinkelmessungen eine Besonderheit. Während der Verkippung des Probentisches konnten zwei Zeitpunkte für die Abnahme der Hysterese identifiziert werden. Der erste Zeitpunkt zeigte sich bei einem Tropfenalter-Median von 95,90 s mit einem CAH-Median von 49,1° (TB: 44,6°, s. Abb. 99 (l)) und der zweite Zeitpunkt zeigte sich nach einem Tropfenalter-Median von 190,00 s (TB: 90,0°) mit einem CAH-Median von 77,4° (s. Abb. 99 (r)).

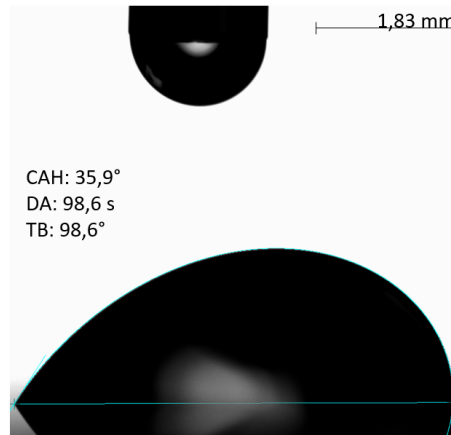


**Abb. 99:** Die Abbildungen zeigen zwei mögliche Abnahmezeitpunkte für die Hysterese Atmosphären-UV-gehärteter Oberflächen. (l) Erster Zeitpunkt bei einem Tropfenalter-Median von 95,9 s mit einem CAH-Median von 49,1° und Kippwinkel (TB) von 44,6°. (r) Zweiter Zeitpunkt bei einem Tropfenalter-Median von 190,00 s bei maximalem Kippwinkel (TB) von 90,0° mit einem CAH-Median von 77,40°. Die dynamischen Kontaktwinkelmessungen wurde mit der Testflüssigkeit Aqua Dest. mit einem Tropfenvolumen von 30  $\mu$ l durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Stickstoff-UV-gehärteten Proben (s. Abb. 100) zeigten die Atmosphären-UV-gehärteten Proben **kein** konstantes Gleiten des Tropfens, sodass sich die Autorin dafür entschied, die evaluierte Hysterese zum Zeitpunkt der 90,0°-Verkippung für die Auswertung der Atmosphären-UV-gehärteten Proben heranzuziehen. Die sprunghafte Veränderung des dynamischen Kontaktwinkels nach dem ersten Zeitpunkt kann die Autorin nicht erklären.



Bei den Stickstoff-UV-gehärteten Proben konnte ein CAH-Median von  $35,9^\circ$  bei einem Tropfenalter-Median von  $98,60$  s festgestellt werden, bevor der applizierte Tropfen ein kontinuierliches Gleiten auf der Oberfläche zeigte.



**Abb. 100:** Die Abbildung zeigt einen applizierten Aqua Dest.-Tropfen ( $V_{Tropf}$ :  $30 \mu l$ ) auf Stickstoff-UV-gehärteter Oberfläche mit einem CAH-Median von  $35,9^\circ$  bei einem Tropfenalter-Median von  $98,60$  s.

Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessergebnisse Atmosphären- und Inertgas-UV-gehärteter Oberflächen zeigen ein differenzierbares dynamisches Benetzungsverhalten. Die Härtingsbedingungen führten zu unterschiedlichen Oberflächen. Auch zeigten die Atmosphären-UV-gehärteten Proben, im Gegensatz zu den Stickstoff-UV-gehärteten Proben, nach den Haftfestigkeitstests deutliche Abdrücke des Klebebandes in der UV-Farben-Beschichtung.

Es ist bekannt, dass nicht ausreichend vernetzte radikalisch UV-härtende Beschichtungen „klebrige“ Oberflächen aufweisen. Ein Zusammenhang zwischen diesen durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessergebnissen und den evaluierten niedrigeren Haftkräften wird von der Autorin nicht ausgeschlossen.

## 8. Zusammenfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit knüpft an die Forschungsarbeiten von Han ([38]), Wang ([37]), Schließe ([41]) und Cras ([36]) an (s. Kap. 1.1). Das Ziel der Forschungsarbeit war eine mögliche Abhängigkeit von Benetzung und Adhäsion mit Hilfe Silan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (Feuer- und Zinnseite) zu untersuchen.

Für die Untersuchungen wurden das Disilazan HMDS und die Trialkoxysilane APTES, MPS und MPTMS eingesetzt. Je Disilazan bzw. Silan sollten drei reproduzierbare und differenzierbare Benetzungszustände im Bereich der „guten“ Benetzung ( $\theta_{H_2O}$ : 0 – 90°) auf den Floatglasoberflächen erzeugt werden.

Als Ausgangszustand der vorliegenden Untersuchungen wurde ein Reinigungsprozess für das einzusetzende Floatglas recherchiert, optimiert (s. Kap. 4.1.4, 4.1.5, 4.1.6), definiert, angewendet (s. Kap. 4.1.7) und charakterisiert (s. Kap. 4.1.8, 4.1.9).

Unter Anwendung der statischen Kontaktwinkelmessung wurden Aqua Dest.-Kontaktwinkel von 3,0 – 8,0° (CF) festgestellt und damit Kontaktwinkel von  $\approx 1,0^\circ$  (EF) angenommen (s. Abb. 44 (c)). Herstellungsbedingt entstehende Benetzungsunterschiede von Feuer- und Zinnseite wurden durch den angewendeten Reinigungsprozess weitestgehend egalisiert. Im Gegensatz zu den Aqua Dest.-Kontaktwinkeln zeigten die evaluierten Diiodmethan-Kontaktwinkel eindeutige Benetzungsunterschiede (s. Abb. 46 (r)) und auch die Bildnachweise des Zinndetektors zeigten, dass die Zinndotierung durch den angewendeten Reinigungsprozess nicht abgetragen wurde (s. Abb. 12 (b)). Die ermittelten Oberflächenenergien (s. Abb. 51) zeigten einen geringen Unterschied von 0,3 mJ/m<sup>2</sup> zwischen Feuerseite (OFE: 51,8 mJ/m<sup>2</sup>) und Zinnseite (OFE: 52,1 mJ/m<sup>2</sup>). Exemplarisch durchgeführte AFM-Messungen zeigten ebenfalls nur einen geringen Unterschied von 0,06 nm zwischen der Feuerseite (rms: 0,36 nm) und der Zinnseite (rms: 0,30 nm).

Dagegen zeigten Haftfestigkeitstests an gereinigten Floatglasoberflächen auf der Feuerseite (FS) mit 4,8 N deutlich geringere Haftkräfte, als die Zinnseite (ZS) mit 6,2 N (s. Kap. 3.4) und verdeutlichen damit die adhäsionsfördernde Wirkung der Zinndotierung in Kombination mit dem Klebstoff des eingesetzten Klebebandes Tesa<sup>®</sup> 4204. Die evaluierten dynamischen Kontaktwinkelmessergebnisse indizierten die evaluierten Haftkräfte mit einer Hysterese von 30,4° und einem Tropfenalter von 62,60 s auf der Feuerseite und einer Hysterese von 41,2° und einem Tropfenalter von 74,30 s auf der Zinnseite (s. Kap. 3.3, Tab. 14). Die Beschichtung der stark hydrophilen Floatglasoberflächen (FS/ZS) mit der UV-Farbe 632-10 führte dagegen **nicht** zu klar differenzierbaren Haftkräften (FS: 8,0 N; ZS: 8,1 N).

Vorversuche zur Funktionalisierung der Floatglasoberflächen mittels des Silans APTES und des Disilazans HMDS (s. Kap. 5) definierten die durchgeführten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) der Hauptversuche (s. Kap. 4.2.2 – 4.2.4). Unter Anwendung der definierten Funktionalisierungen wurden weitestgehend je drei differenzierbare Benetzungszustände ( $\theta_{H_2O}$ ) je eingesetztem Disilazan und Silan erzielt. Die Tabelle 29 in Kapitel 7.3 zeigte diese auf.

Insgesamt wurden in Kapitel 7.2 über die angewendeten Funktionalisierungen statische Aqua Dest.-Kontaktwinkel ( $V_{Tropf}$ : 2  $\mu$ l) zwischen  $< 10 - > 80,5^\circ$  und OFEs im Bereich von 34,5 – 62,7 mJ/m<sup>2</sup> festgestellt. Die eingesetzte UV-Farbe 632-10 reagierte über die angewendeten Funktionalisierungen gemäßigter mit statischen Kontaktwinkeln ( $V_{Tropf}$ : 4  $\mu$ l) im Bereich  $< 10,0 - 30,6^\circ$  (s. Kap. 7.2).

Anhand der Recherchen des Kapitel 2.4.4 erwartete die Autorin Schichtdicken im Bereich 0,8 – 1,8 nm und Rauigkeiten im Bereich von 0,3 – 0,6 nm für die eigenen funktionalisierten Oberflächen. Um diese Erwartungen zu bestätigen wären Untersuchungen zur Schichtdicke und Rauigkeit (z. B. durch das Ellipsometrieverfahren, AFM/REM-Messungen oder spektroskopische Messungen) notwendig gewesen, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Die Kapitel 7.1.1 – 7.1.4, zur Chargenwiederholbarkeit funktionalisierter Oberflächen, bestätigten die schwierige Kontrolle der Polymerisation innerhalb der Funktionalisierung in der Gasphase (Exsikkator), als auch für die Funktionalisierung in der Flüssigphase (s. Kap. 7.1.5). Auch weist das Kapitel 7.3, sowohl auf chemisch homogen und/oder glatte funktionalisierte Oberflächen, als auch auf chemisch inhomogene und/oder raue funktionalisierte Oberflächen hin. Insbesondere die Funktionalisierungen unter Einsatz des Silans MPTMS zeigten hohe Standardabweichungen (Testflüssigkeit: Aqua Dest.) bis zu  $7,9^\circ$ , während die weiteren eingesetzten Funktionalisierungsfluide mehrheitlich Standardabweichungen im Bereich  $< 1,0 - 3,0^\circ$  zeigten. Grund für die Inhomogenität der funktionalisierten Oberflächen könnte der Einsatz des Lösemittels bzw. Homogenisierungsmittels Ethanol sein.

Die Kapitel 7.4.1 – 7.4.8, zur Gegenüberstellung statischer und dynamischer Kontaktwinkelmessungen, zeigten eine eingeschränkte Sensitivität hinsichtlich der erzeugten Benetzungszustände funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). Besonders deutlich zeigten dies die Messergebnisse der HMDS-funktionalisierten Proben (s. Kap. 7.4.1). Trotz einer Steigerung der Hydrophobie von z. B.  $\theta_{H_2O}$ :  $30,3^\circ$  („HMDS\_RT“) auf  $\theta_{H_2O}$ :  $60,1^\circ$  („HMDS\_80 °C“) auf der Feuerseite mit einer Benetzungsdifferenz  $\Delta$  von  $29,8^\circ$  (s. Abb. 77) vergrößerte sich die Hysterese nur von  $15,1^\circ$  auf  $32,2^\circ$  ( $\Delta_{CAH}$ :  $17,7^\circ$ ). Ein ähnliches Verhalten zeigte auch die Zinnseite. Das Hystereseverhalten zeigte in diesem Fall der Funktionalisierung eine Abhängigkeit vom Benetzungszustand. Je hydrophober die Oberfläche, desto größere Hysteresen bildeten sich aus. Diese Abhängigkeit schreibt die Autorin der höheren Reaktivität „HMDS\_80 °C“-funktionalisierter Oberflächen, im Vergleich zu den Funktionalisierungen „HMDS\_RT“ und „HMDS\_Ex.“, zu. Vorteilhaft scheint auch die monofunktionelle Struktur des Disilazans HMDS zu sein. Die eingeschränkte Sensitivität dynamischer Kontaktwinkelmessungen zeigte sich auch besonders gut anhand der durchgeführten APTES-Funktionalisierungen mit geringen Benetzungsdifferenzen (s. Kap. 7.4.3).

Die evaluierten statischen und dynamischen Aqua Dest.-Messdaten ( $\theta_{H_2O}$ , Hysterese, Tropfenalter) Silan-/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) ließen **keinen** übergreifenden eindeutigen Zusammenhang erkennen. Vielmehr muss jedes Silan/Disilazan für sich betrachtet werden. Dies bestätigt zunächst einmal den Ansatz der Autorin

mit ein und demselben Silan/Disilazan unterschiedliche Benetzungszustände zu erzeugen. Die ausgewerteten Messdaten verdeutlichen, aus Sicht der Autorin, jedoch den Einfluss der Silan-Funktionalität, der Silanstruktur (Monosilan/trifunktionelles Silan) und den Einfluss von Hydrolyse- und Kondensationsprozessen, sowie der angewendeten Funktionalisierungen (Gas-/Flüssigphase) für die Testreihen FS\_TR1 und ZS\_TR2.

Zur Klärung der aufgezeigten Abweichungen hinsichtlich der evaluierten Benetzungszustände, Hysterese und Tropfenalter hätten weitere Untersuchungen, z. B. hinsichtlich Rauigkeit, Schichtdicke und chemische (Oberflächen-)analysen (Dichte/Reaktivität; Hydrolyse- und Kondensationsverhalten) durchgeführt werden müssen, die innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Die zusammenfassende Übersicht (s. Abb. 97), als auch die Übersichten der Abbildungen 135 – 137, zeigten **keine** eindeutige Abhängigkeit der Adhäsionskraft vom Benetzungszustand. Der Einfluss des Benetzungszustands auf die Adhäsion wurde ausführlich in den Kapiteln 7.5.1 – 7.5.4 diskutiert. Unabhängig vom Benetzungszustand ( $\theta_{H_2O}$ :  $35,1^\circ$  –  $72,9^\circ$ ) konnten über alle genannten Funktionalisierungen Haftkräfte  $\geq 9,1$  N erzielt werden. Exemplarisch wurden die maximal evaluierten Haftkräfte mit den entsprechenden Funktionalisierungen in der Tabelle 50 dokumentiert. Auch ist **kein** eindeutiger Zusammenhang zwischen Glasseiten-spezifischem Benetzungszustand und Haftkräften zu erkennen.

Auch die Gegenüberstellung ermittelter OFEs funktionalisierter Oberflächen und den evaluierten Haftkräften zeigte **keine** eindeutige Abhängigkeit der Adhäsionskraft von der Oberflächenenergie (s. Abb. 98). Die Bestimmung der OFE ist aus Sicht der Autorin **kein** geeigneter Indikator zur Vorabeeschätzung von Haftkräften. Auch bei dieser Gegenüberstellung ist **kein** eindeutiger Zusammenhang zwischen Glasseiten-spezifisch evaluierter Oberflächenenergie und Haftkräften zu erkennen.

Die Tabellen 51 und 52 zeigten weiterhin auf, dass eine große Hysterese und ein langes Tropfenalter **nicht** automatisch Indikatoren für große Haftkräfte darstellen.

Die evaluierten Haftkräfte unterschiedlich funktionalisierter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen zeigten mehrheitlich größere Haftkräfte auf der Zinnseite im Vergleich zur Feuerseite (s. Tab. 53 und 54). Bei 9 von 12 Funktionalisierungen wurden größere Haftkräfte auf der Zinnseite festgestellt.

Als weiterer Faktor zur Bewertung der Adhäsion unterschiedlich funktionalisierter und beschichteter Floatglasoberflächen wurde von der Autorin nicht nur die Haftkraft selbst, sondern auch die Probenkontinuität bei der Probenauswertung mit herangezogen. Die MPS-funktionalisierten und UV-Farben-beschichteten Proben konnte **ohne** festzustellen der Schichtdelaminationen ausgewertet werden und stützen die Angaben von Pape ([42, S. 504]), Sathyanarayana ([43, S. 298]) und Wolf ([24, S. 25]) aus Kapitel 1.1.

Im Gegensatz dazu zeigten die APTES-Funktionalisierungen eine als schlecht zu bewertende Kontinuität bezüglich der Probenauswertung. Beispielsweise konnten bei der Funktionalisierung „APTES\_8 %\_ZS“ nur 50 % der Proben ausgewertet werden. (s. Tab. 47, Kap. T.6.2). Die HMDS- und MPTMS-Funktionalisierungen zeigten eine kleine Anzahl an Ausreißern bzw. Schichtdelaminationen (s. Tab. 46 und 49, Kap. T.6.1 und T.6.4), wel-

che die Autorin Verunreinigungen, partiellen Entnetzungserscheinungen und stattfindendem Volumenschrumpf während des Probenherstellungsprozesses zuschreibt. Vereinzelte Schichtdelaminationen traten ebenso bei den alkalisch gereinigten, stark hydrophilen und UV-Farben beschichteten Proben auf (s. Anhang G.2).

Weiterhin wurden von der Autorin **immer** niedrigere Adhäsionskräfte (bis zu 1,9 N) bei den unter Inertgasbedingungen (Stickstoff) UV-gehärteten Beschichtungen, im Vergleich zu den unter Atmosphärenbedingungen UV-gehärteten Beschichtungen, festgestellt. Dies wurde von der Autorin zu Beginn der Untersuchungen nicht erwartet. Laut Studer ([265, S. 101]) und Cao ([266, S. 160]) beeinflusst Sauerstoff bei der UV-Härtung in hohem Maße die radikalische Kettenreaktion von UV-Systemen und führt zu „nassen“, klebrigen Filmen mit schlechten Hafteigenschaften und geringer Kratzfestigkeit.

Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse der Autorin indizierten unterschiedliche Oberflächen unter Anwendung der Atmosphären-UV-Härtung und der Inertgas-UV-Härtung. Die Atmosphären-UV-gehärtete Beschichtung weist unter Ausbildung einer großen Aqua Dest.-Hysterese ( $77,4^\circ$ ) und eines langen Tropfenalters (190,00 s) auf größere Wechselwirkungen mit der Oberfläche, und damit, aus Sicht der Autorin, auf die „Klebrigkeit“ bzw. nicht ausreichend stattgefundene Vernetzung der radikalisch UV-härtenden Beschichtung hin. Der weitestgehende Ausschluss von Sauerstoff bei der UV-Härtung führte zur Ausbildung kleinerer Aqua Dest.-Hysteresen ( $35,9^\circ$ ) und kürzerem Tropfenalter (98,60 s), und, von der Autorin angenommenen besseren Vernetzung der Beschichtung, jedoch zu reduzierten Haftkräften.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigten die Komplexität der Dissertationsthematik auf. Der Fokus folgender Arbeiten sollte, aus Sicht der Autorin, auf der chemisch-physikalischen Untersuchung funktionalisierter Oberflächen liegen (Schichtdicke, Rauigkeit und chemischer Oberflächenanalyse-Verfahren). Grundvoraussetzung dafür ist die Erzeugung reproduzierbarer funktionaler Schichten. Die vorliegende Arbeit zeigt sehr deutlich die Wichtigkeit der Polymerisationskontrolle und der sich daraus bildenden Silanstrukturen in Bezug auf das Adhäsionsverhalten auf.

## Literatur

- [1] S. Dalle Vacche, G. Mariggiò, A. Vitale, R. Bongiovanni, and M. Corrado. Compositionally Graded Hydrophobic UV-Cured Coatings for the Prevention of Glass Stress Corrosion. Coatings, (7):1–13, 2019.
- [2] H. Kipphan. Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren. Springer Electronic Media, Berlin; Heidelberg, 2000.
- [3] U. Zorll, H. Römpp, and H.-J. P. Adler. Römpp-Lexikon, Lacke und Druckfarben, volume 667. Thieme, Stuttgart [u. a.], 1998.
- [4] M. Farley. UV Curable Coatings: Another Option for Decorating Glass. pages 1–5.
- [5] M. Rasche. Handbuch Klebtechnik. Hanser, München; Wien, 2012.
- [6] U. Poth, R. Schwalm, and M. Schwartz. Acrylharze. Farbe und Lack Edition. Vincentz Network, Hannover, 2011.
- [7] W. Kaiser. Kunststoffchemie für Ingenieure, Von der Synthese bis zur Anwendung. Hanser, München, 6. aktualisierte auflage edition, 2024.
- [8] J. Prieto and J. Kiene. Holzbeschichtung, Chemie und Praxis, volume 384 of Farbe und Lack Bibliothek. Vincentz, Hannover, 2. überarbeitete auflage edition, 2019.
- [9] B. Joos-Müller, W. Ph. Öchsner, and C. D. Eisenbach. Haft-Punkte, Adhäsion von UV-Klarlackbeschichtungen auf Metallen. Farbe Lack, 113, March 2007.
- [10] W. X. Zhou and M. B. Chan-Park. Effect of oligomer length on the buckling of long and high aspect ratio microwalls UV embossed from oligomer/monomer mixtures. Sensors and Actuators B, 128:12–22, 2007.
- [11] J.-W. Park, G.-S. Shim, J.-H. Back, H.-J. Kim, S. Shin, and T.-S. Hwang. Characteristic shrinkage evaluation of photocurable materials. Polymer Testing, page 344–353, 2016.
- [12] W. Lewoczko-Adamczyk, S. Marx, and H. Schröder. Shrinkage Measurements of UV-curable Adhesives, An elegant method based on a laser distance sensor for in-situ measurements of the polymerization shrinkage. Optik Photonik, (4):41–43, 2017.
- [13] S. X. Zheng. Principle of Organic Coatings and Finishing. Cambridge Scholars Publisher, Newcastle upon Tyne, 2019.
- [14] F. N. Jones. Organic coatings, Science and technology. John Wiley Sons Inc, Hoboken, NJ, USA, 2017.
- [15] Z. Cui. Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits. Springer, New York, 2008.
- [16] M. Amkreutz, R. Knaack, J. Kolbe, C. Nagel, and M. Wirts-Rütters. Entwicklung eines Simulationstools zur Vorhersage des Härtungsschrumpfes und Quellverhaltens von Klebstoffen. Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, Bremen, 2010.
- [17] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, and R. Liska. Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization. Chemical reviews, 114:557–589, 2013.
- [18] G. Habenicht. Kleben. Springer, Berlin; Heidelberg, 6. aufl. 2009 edition, 2008.
- [19] J. Klingen. Adhesive Bonding in Five Steps, Achieving Safe and High-Quality Bonds. John Wiley Sons Incorporated, Newark, 2022.
- [20] R. A. Haefer. Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen. Number 5 in WFT Werkstoff-Forschung und -Technik. Springer, Berlin; Heidelberg, 1987.
- [21] H. K. Pulker. Coatings on Glass. Elsevier, Amsterdam; New York, 2nd, rev. ed. edition, 1999.
- [22] L. T. Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, (173):1–38, 2000.
- [23] N. Sheth, D. Ngo, J. Banerjee, Y. Zhou, C. G. Pantano, and S. H. Kim. Probing Hydrogen-Bonding Interactions of Water Molecules Adsorbed on Silica, Sodium Calcium Silicate, and Calcium Aluminosilicate Glasses. J. Phys. Chem. C, (31):17792–17801, 2018.



- 
- [24] A. T. Wolf. Molekulare Brücken für stabile Haftverbindungen, Teil I: Struktur und Chemismus. Chemie in unserer Zeit, page 22–33, 2020.
- [25] H. Hofmann and J. Spindler. Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik. Hanser, 2015.
- [26] S. Song, Z. Wen, and Y. Liu. The effect of substitution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for alkali oxides on thermal properties, structure and wetting behavior of the borosilicate glass. Materials Letters, 64:1025–1027, May 2010.
- [27] L. F. M. Da Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams. Handbook of adhesion technology. Springer Science+Business Media LLC, New York, 2018.
- [28] J. C. Berg. Semi-empirical strategies for predicting. 2002.
- [29] B. Müller and W. Rath. Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen, Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis. Farbe und Lack Bibliothek. Vincentz Network, Hannover, 33., vollständig überarbeitete auflage edition, 2015.
- [30] C. Bischof and W. Possart. Adhäsion: theoretische und experimentelle Grundlagen ; mit 5 Tabellen. De Gruyter, [S.l.], 1983.
- [31] G. Wypych. Handbook of adhesion promoters. ChemTec Publishing, Toronto, Ontario, 2018.
- [32] E. P. Plueddemann. Adhesion Through Silane Coupling Agents. The Journal of Adhesion, Taylor Francis, (3):184–201, 1970.
- [33] K. Zhang, T. Li, T. Zhang, C. Wang, C. Wang, and M. Wu. Adhesion improvement of UV-curable ink using silane coupling agent onto glass. Journal of Adhesion Science and Technology, (13):1499–1510, 2013.
- [34] T. Karakouz, B. M. Maoz, G. Lando, A. Vaskevich, and I. Rubinstein. Stabilization of gold nanoparticle films on glass by thermal embedding. ACS applied materials interfaces, (4):978–987, 2011.
- [35] M. Wei, R. S. Bowman, J. L. Wilson, and N. Morrow. Wetting Properties and Stability of Silane-Treated Glass Exposed to Water, Air, and Oil. Journal of colloid and interface science, 157:154–159, 1993.
- [36] J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, and F. S. Ligler. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. Biosensors and Bioelectronics, (8-9):683–688, 1999.
- [37] Y. Wang, C. J. Hansen, C.-C. Wu, E. J. Robinette, and A. M. Peterson. Effect of surface wettability on the interfacial adhesion of a thermosetting elastomer on glass. RSC Adv. (RSC Advances), 11:31142–31151, 2021.
- [38] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, and S. Ingebrandt. Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization. Thin Solid Films, 510(1-2):175–180, 2006.
- [39] A. Lazauskas and V. Grigaliūnas. Float Glass Surface Preparation Methods for Improved Chromium Film Adhesive Bonding. Materials Science, 18(2):181–186, 2012.
- [40] T. Dey and D. Naughton. Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective. J Sol-Gel Sci Technol, 77(1):1–27, 2016.
- [41] S. Schlißke. Substratfunktionalisierungen zur Optimierung tintenstrahlgedruckter opto-elektronischer Bauteile. PhD thesis, KIT-Fakultät für Maschinenbau desKarlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2021.
- [42] P. G. Pape. Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. In Myer Kutz, editor, Applied Plastics Engineering Handbook, page 503–517. Elsevier, 2011.
- [43] M. N. Sathyanarayana and M. Yaseen. Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate. Progress in Organic Coatings, 26:275–313, 1995.
- [44] R. Teschner. Glasfasern. Springer Vieweg, Berlin; Heidelberg; Dordrecht; London; New York, 2013.

- [45] Z. Grigale-Sorocina, M. Kalnins, J. Simanovska, E. Vindedze, I. Birks, and E. Brazauska. Effect of Additives on UV-activated Urethane Acrylate Polymerization Composite Coatings. Materials Science, 22(1):54–59, 2016.
- [46] J. P. Matinlinna, C. Y. K. Lung, and J. K. H. Tsoi. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, (1):13–28, 2018.
- [47] D14 Committee. Test Method for 90 Degree Peel Resistance of Adhesives. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.
- [48] W. Vogel. Glaschemie. 3., völlig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Springer, Berlin; Heidelberg GmbH, 1992.
- [49] H. A. Schaeffer and R. Langfeld. Werkstoff Glas. Springer, Berlin; Heidelberg, 2020.
- [50] B. Karmakar, K. Rademann, and A. L. Stepanov. Glass Nanocomposites, Synthesis, Properties and Applications. Elsevier, 2016.
- [51] J. Falbe, M. Regitz, and H. Römpp. Band 2 (Cm-G). In Römpp Chemie-Lexikon, 9., erw. u. neubearb. Auflage. Thieme, Stuttgart; New York, 1995.
- [52] H. G. Pfaender. Schott-Glaslexikon. 5., überarb. Aufl. mvg-Verl., Landsberg am Lech, 1997.
- [53] E. Wiberg, N. Wiberg, and A. F. Holleman. Anorganische Chemie. 103. Auflage. De Gruyter, Berlin; Boston, 2017.
- [54] H. Scholze. Glass, Nature, Structure, and Properties. Springer New York, New York, NY, 1991.
- [55] I. Fanderlik. Silica glass and its application. Number 11 in Glass science and technology. Elsevier, Amsterdam.
- [56] J. Falbe, M. Regitz, and H. Römpp. Band 1 (A-Cl). In Römpp Chemie-Lexikon. Thieme, Stuttgart; New York, 1995.
- [57] H.-J. Bargel. Werkstoffkunde, Strukturen - grundlegende Eigenschaften. Springer-Lehrbuch, 13. Auflage. Springer Vieweg, Berlin; Heidelberg, 2022.
- [58] R. Persson. Flat Glass Technology. Springer Science + Business Media New York, 1969.
- [59] D. Hülsenberg, A. Harnisch, and A. Bismarck. Microstructuring of glasses. Springer series in materials science, Band 87. Springer, Berlin; Heidelberg, 2008.
- [60] H. Salmang. Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Springer, Berlin; Heidelberg, 1957.
- [61] C. Czeslik, H. Seemann, and R. Winter. Basiswissen Physikalische Chemie. Studium, 4., aktualisierte Aufl. Vieweg + Teubner; Wiesbaden, 2010.
- [62] W. Vogel. Glasfehler. Springer, Berlin; Heidelberg, 1993.
- [63] G. Neroth and D. Vollenschaar. Wendehorst Baustoffkunde, Grundlagen - Baustoffe - Oberflächenschutz. Praxis, 27., vollständig überarbeitete Auflage. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [64] W. H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. J. Am. Chem. Soc., 54(10):3841–3851, 1932.
- [65] M. G. Fontana. Advances in Corrosion Science and Technology, volume 5. Springer, Boston, MA, 1976.
- [66] J. Šesták, J. Mareš, and P. Hubík. Glassy, amorphous and nano-crystalline materials, Thermal physics, analysis, structure and properties. Hot topics in thermal analysis and calorimetry, Band 8. Springer; Dordrecht; New York, 2010.
- [67] A. K. Varshneya and J. C. Mauro. Fundamentals of Inorganic Glasses. Third:. Elsevier, 2019.
- [68] A. Paul. Chemistry of Glasses. Springer Netherlands, Dordrecht, 1982.
- [69] Saad B. H. Farid. Bioceramics: For Materials Science and Engineering. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. Woodhead Publishing, 2019.

- 
- [70] M. Jamshidi and C. J. Herget. Computer-aided control systems engineering. North-Holland; Sole distributors for the U.S.A. and Canada Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam; New York; New York N.Y. U.S.A., 1985.
  - [71] P. L. King, P. F. McMillan, and G. M. Moore. Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems. Infrared spectroscopy in geochemistry, exploration geochemistry and remote sensing, 33:93–133, 2004.
  - [72] H. Bach. Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics. Schott Series on Glass and Glass Ceramics, Science, Technology, and Applications. Springer, Berlin; Heidelberg, 1999.
  - [73] L.-H. Lee. Fundamentals of Adhesion. Springer Science + Business Media New York, Boston, MA, 1991.
  - [74] S. J. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, and T. Kikutani. Handbook of textile fibre structure. Woodhead publishing in textiles, Band 2. CRC Press, Boca Raton, Fla., 2009.
  - [75] J. E. Shelby. Introduction to glass science and technology. 3. Auflage. Royal Society of Chemistry, London, 2021.
  - [76] Glass for Europe, The status of Flat Soda Lime Silicate Glass and its raw materials under REACH, Regulation (EC) No 1907 /2006). 2015.
  - [77] Å. Lundevall, P. Sundberg, and L. Mattsson. Improved glass bonding with plasma treatment. Appl. Adhes. Sci., (1), 2018.
  - [78] J. Luo, H. He, N. J. Podraza, L. Qian, C. G. Pantano, and S. H. Kim. Thermal Poling of Soda-Lime Silica Glass with Nonblocking Electrodes—Part 1: Effects of Sodium Ion Migration and Water Ingress on Glass Surface Structure. J. Am. Ceram. Soc., 99(4):1221–1230, 2016.
  - [79] W. Vogel. Neue Strukturvorstellungen vom Glas und ihr Zusammenhang mit einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. in Gutsche (Hg.) 1966 - Physica status solidi, 14(2):255–286, April 1966.
  - [80] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, and U. Kaiser. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. Nano letters, 12(2):1081–1086, 2012.
  - [81] L. L. Hench and D. E. Clark. Physical chemistry of glass surfaces. Journal of Non-Crystalline Solids, 28(1):83–105, 1978.
  - [82] J. Franz. Untersuchungen zur Resttragfähigkeit von gebrochenen Verglasungen. Springer, Berlin; Heidelberg, 2015.
  - [83] D. R. Rossington, R. A. Condrate, and R. L. Snyder. Advances in Materials Characterization, volume 15 of Materials Science Research. Springer, Boston, MA, 1983.
  - [84] D. E. Clark, R. L. Schulz, G. G. Wicks, and A. R. Loading. Waste Glass Alteration Processes, Surface Layer Evolution and Rate Limiting Steps. MRS Proc., 1993.
  - [85] J. Banerjee, V. Bojan, C. G. Pantano, and S. H. Kim. Effect of heat treatment on the surface chemical structure of glass: Oxygen speciation from in situ XPS analysis. J. Am. Ceram. Soc., 101(2):644–656, 2018.
  - [86] A. Paul. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. J. Mater. Sci., 12(11):2246–2268, 1977.
  - [87] C. Clark-Monks and B. Ellis. Adhesion of Polymers and Adsorption on Glass-like Surfaces: Part I. Transactions of the Indian Ceramic Society, 28(5):23N–28N, 1969.
  - [88] P. F. Duffer. Glass Reactivity and its Potential Impact on Coating Processes. Vitro Architectural Glass, Glass Technical Document | TD-106, pages 1–11, October 2016.
  - [89] M. E. Lynch, D. C. Folz, and D. E. Clark. Use of FTIR reflectance spectroscopy to monitor corrosion mechanisms on glass surfaces. Journal of Non-Crystalline Solids, 353(27):2667–2674, 2007.

- [90] N. J. Smith and C. G. Pantano. Leached Layer Formation on Float Glass Surfaces in the Presence of Acid Interleave Coatings. J. American Ceramic Society, 91(3):736–744, 2008.
- [91] E. Rädlein. Reinigung und chemischer Angriff von Glas; 2. Teil des Vortrages auf der VDG-Tagung 2012 in Berlin. Verband deutscher Glasbläser (VDG)- Tagung 2012, Berlin, 2013.
- [92] J. Abenojar, M. A. Martínez, N. Encinas, and F. Velasco. Modification of glass surfaces adhesion properties by atmospheric pressure plasma torch. International Journal of Adhesion and Adhesives, 44:1–8, 2013.
- [93] R. C. Bradt, D. Munz, M. Sakai, and K. W. White. Fracture mechanics of ceramics, Active materials, nanoscale materials, composites, glass and fundamentals; volume 14 of Fracture mechanics of ceramics, Band 14. Springer, New York, NJ, 2005.
- [94] M. H. Krohn, J. R. Hellmann, B. Mahieu, and C. G. Pantano. Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime-silica glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 351(6-7):455–465, 2005.
- [95] J. M. Fernández Oro, K. M. Argüelles Díaz, C. Santolaria Morros, A. F. Cobo Hedilla, and M. Lemaille. Multiphase modelling of pouring glass over the spout lip of an industrial float in the flat glass forming process. Int. J. Numer. Meth. Fluids, 58(10):1147–1177, 2008.
- [96] Q. Zhang, Z. Chen, and Z. Li. Simulation of tin penetration in the float glass process (float glass tin penetration). Applied Thermal Engineering, 31(6-7):1272–1278, 2011.
- [97] J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez. Springer Handbook of Glass. Springer International Publishing, Cham, 2019.
- [98] P. Richet. Encyclopedia of glass science, technology, history, and culture. Wiley, Hoboken, New Jersey, 2021.
- [99] L. A. B. Pilkington. Review Lecture: The float glass process. Proc. R. Soc. Lond. A, 314(1516):1–25, 1969.
- [100] Deutsches Institut für Normung (DIN) DIN EN 572-1:2016-06. Glas im Bauwesen - Basiserzeugnisse aus Kalk-Natronglas, Teil 1: Definitionen und allgemeine physikalische und mechanische Eigenschaften. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016.
- [101] O. Goodman and B. Derby. The mechanical properties of float glass surfaces measured by nanoindentation and acoustic microscopy. Acta Materialia, 59(4):1790–1799, 2011.
- [102] J.-D. Wörner, J. Schneider, and A. Fink. Glasbau, Grundlagen, Berechnung, Konstruktion; mit 75 Tabellen. VDI-Buch. Springer, Berlin u. a., 2001.
- [103] Y. Hou, J. Cheng, J. Kang, J. Cui, X. Xue, and D. Zuo. Effect of Parameters of Isopipe on the Quality of Glass Sheet Produced from Overflow Fusion Process by Numerical. MATEC Web Conf., 95, 2017.
- [104] U. Senturk, D. H. Lee, R. A. Condrate Sr., and J. R. Varner. ATR-FTIR Spectral Investigation of SO<sub>2</sub>-treated Soda-Lime-Silicate Float Glass. MRS Proc., 407:337–342, 1995.
- [105] Tamglass Ltd Oy. Glass Processing Days, The Fifth International Conference on Architectural and Automotive Glass. Tamglass Ltd Oy, Tampere, Finland, September 1997.
- [106] W. Zapka. Handbook of Industrial Inkjet Printing, A Full System Approach. John Wiley Sons Incorporated, Newark, 2017.
- [107] G. P. Crawford. Flexible flat panel displays. Wiley SID series in display technology. John Wiley Sons, Chichester West Sussex England; Hoboken NJ, 2005.
- [108] M. A. Aegerter and M. Mennig. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer US, Boston, MA; s.l., 2004.
- [109] K. L. Mittal. Surface contamination and cleaning. VSP, Utrecht; Boston, 2003.
- [110] E. R. Essien, O. A. Olaniyi, L. A. Adams, and R. O. Shaibu. Sol-Gel-Derived Porous Silica: economic Synthesis and Characterization. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, (11):976–981, 2012.

- [111] C. J. Brinker and G. W. Scherer. Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. Acad. Press, Boston, 2010.
- [112] M. Haldimann, A. Luible, and M. Overend. Structural use of glass. Structural engineering documents, Band 10. Internat. Association for Bridge and Structural Engineering, Zürich, 2008.
- [113] D. Bohrer, F. Bortoluzzi, P. C. Nascimento, L. M. Carvalho, and A. G. Ramirez. Silicate release from glass for pharmaceutical preparations. International journal of pharmaceutics, 355(1-2):174–183, 2008.
- [114] H. Charnock. The float glass process. Phys. Bull., IOP Publishing, 21(4):153–156, 1970.
- [115] G. H. Frischat. Tin ions in float glass cause anomalies. Comptes Rendus Chimie, 5(11):759–763, 2002.
- [116] V. A. Silvestru, M. Drass, O. Enghardt, and J. Schneider. Performance of a structural acrylic adhesive for linear glass-metal connections under shear and tensile loading. International Journal of Adhesion and Adhesives, page 322–336, 2018.
- [117] W. Stiell. Haftverhalten von dichtstoffen auf beschichtetem und unbeschichtetem glas. ift Rosenheim, pages 1–9.
- [118] G. Principi, A. Maddalena, A. Gupta, F. Geotti-Bianchini, S. Hreglich, and M. Verità. Oxidation state of surface tin in an industrially produced float glass. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials, 76(1-4):215–217, 1993.
- [119] H. (Erfinder) Ostendarp. Vorrichtung zur Bestimmung der Elementbelegung auf einer Oberfläche mittels Fluoreszenz - European Patent Office. Anmelder: Bohle AG, Anmeldnr.: 08104278.0, 2008.
- [120] G. H. Frischat, C. Müller-Fildebrandt, D. Moseler, and G. Heide. On the origin of the tin hump in several float glasses. Journal of Non-Chrystalline Solids, 283(1-3):246–249, 2001.
- [121] F. Lamouroux, N. Can, P. D. Townsend, B. W. Farmery, and D. E. Hole. Ion beam analysis of float glass surface composition. Journal of Non-Chrystalline Solids, 212(2-3):232–242, 1997.
- [122] J. Edwards. The nature of true virtue. Ann Arbor paperbacks, AA37. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1960.
- [123] F. Zhang, K. Sautter, A. M. Larsen, D. A. Findley, R. C. Davis, H. Samha, and M. R. Linford. Chemical vapour deposition of three aminosilanes on silicon dioxide: surface characterization, stability, effects of silane concentration, and cyanine dye adsorption. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 26(18):14648–14654, 2010.
- [124] H.-J. (Erfinder) Tiller. Verfahren und Vorrichtung zum Modifizieren der Oberflächenaktivität eines Silikatglas Substrates - European. Anmelder: Flachglas Aktiengesellschaft, Anmeldnr.: 93117079.9, Veröffentlichungsnr.: 0594171A1, 1993.
- [125] B. Weller and S. Tasche. Strukturelles Kleben im Konstruktiven Glasbau. Stahlbau, Ernst Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH Co. KG, Stahlbau Spezial 2008 - Konstruktiver Glasbau, 77(S1):28–33, 2008.
- [126] S. Tasche. Strahlungshärtende Acrylate im konstruktiven Glasbau = Light curing acrylates in glass structure. Dissertation, Techn. Fak. Bauingenieurwesen Inst. für Baukonstruktion, Dresden, 2007.
- [127] J. Hildebrand and J. Rütz. Ermittlung der Klebeigenspannungen struktureller Glas-Glas-Verbindungen. Stahlbau, 81(S1):215–224, 2012.
- [128] M. Hüppauff and B. Lengeler. Surface analysis of floatglass by means of x-ray absorption, reflection, and fluorescence analysis. Journal of Applied Physics, 75(2):785–791, 1994.
- [129] D. Nieto, J. Arines, and M. T. Flores-Arias. Fluence ablation threshold dependence on tin impurities in commercial soda-lime glass. Applied optics, 53(24):5416–5420, 2014.
- [130] G. Siebert and I. Maniatis. Tragende Bauteile aus Glas; Grundlagen, Konstruktion, Bemessung, Beispiele. Bauingenieur-Praxis, 2. vollst. überarb. Aufl. Ernst Sohn, Berlin, 2013.
- [131] S. Takeda, K. Yamamoto, Y. Hayasaka, and K. Matsumoto. Surface OH group governing wettability of commercial glasses. Journal of Non-Chrystalline Solids, (249):41–46, 1999.

- [132] D. E. Enicks, Y. Nakamura, S. Venkatachalam, W. J. Walczak, and L. (Erfinder) Wang. Method of cleaning glass substrates. Anmelder: Corning Incorporated, Patentnr.: US 9,561,982 B2, 2017.
- [133] P. Müller-Buschbaum. Influence of surface cleaning on dewetting of thin polystyrene films. The European physical journal. E, Soft matter, 12(3):443–448, 2003.
- [134] K. A. Reinhardt and W. Kern. Handbook of silicon wafer cleaning technology. Materials science process technology series, 2nd ed. William Andrew, Norwich NY, 2008.
- [135] Silane Surface Protocols. ProChimia Surfaces, 2011.
- [136] K. A. Reinhardt and R. F. Reidy. Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamentals and Applications. Scrivener Publishing LLC, 2011.
- [137] J. A. Dziuban. Bonding in microsystem technology. Springer series in advanced microelectronics, Band 24. Springer, London, 2006.
- [138] M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, M. Paulus, R. Seemann, and K. Jacobs. Self-assembled silane monolayers: an efficient step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces. Surf. Interface Anal., 47(5):557–564, 2015.
- [139] J. A. Howarter and J. P. Youngblood. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 22(26):11142–11147, 2006.
- [140] V. V. Naik, R. Städler, and N. D. Spencer. Effect of leaving group on the structures of alkylsilane SAMs. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 30(49):14824–14831, 2014.
- [141] S. Flink, F. C. J. M. van Eggel, and D. N. Reinhoudt. Functionalization of self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions. J. Phys. Org. Chem., 14(7):407–415, 2001.
- [142] C. Du, Y. Zhao, and Y. Li. Effect of Surface Cleaning Process on the Wafer Bonding of Silicon and Pyrex Glass. J. Inorg. Organomet. Polym., 33(3):673–679, 2023.
- [143] S. Fiorilli, P. Rivolo, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, B. Onida, and E. Garrone. Vapor-phase self-assembled monolayers of aminosilane on plasma-activated silicon substrates. Journal of colloid and interface science, 321(1):235–241, 2008.
- [144] W. R. Birch, M. A. Knewton, S. Garoff, R. M. Suter, and S. Satija. The molecular structure of autophobic monolayers and precursing films of a cationic surfactant on the silicon oxide/silicon surface. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, (89):145–155, 1994.
- [145] W. R. Birch, M. A. Knewton, S. Garoff, R. M. Suter, and S. Satija. Structure of Precursing Thin Films of an Anionic Surfactant on a Silicon Oxide/Silicon Surface. Langmuir, (11):48–56, 1995.
- [146] V. V. Tsukruk, D. Bliznuyuk, V. N. and Visser, A. L. Campbell, T. J. Bunning, and W. W. Adams. Electrostatic Deposition of Polyionic Monolayers on Charged Surfaces. Macromolecules, 30(21):6615–6625, 1997.
- [147] D. F. Siqueira Petri, G. Wenz, P. Schunk, and T. Schimmel. An Improved Method for the Assembly of Amino-Terminated Monolayers on SiO<sub>2</sub> and the Vapor Deposition of Gold Layers. Langmuir, 15(13):4520–4523, 1999.
- [148] E. A. Smith and W. Chen. How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 24(21):12405–12409, 2008.
- [149] F. Zhang and M. P. Srinivasan. Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 20(6):2309–2314, 2004.
- [150] S. Chaudhary, T. Kamra, K. M. A. Uddin, O. Snezhkova, H. Jayawardena, N. Surangi, M. Yan, L. Montelius, J. Schnadt, and L. Ye. Controlled short-linkage assembly of functional nano-objects. Applied Surface Science, 300:22–28, 2014.
- [151] M. E. Marques, A. A. P. Mansur, and H. S. Mansur. Chemical functionalization of surfaces for building three-dimensional engineered biosensors. Applied Surface Science, 275:347–360, 2013.



- [152] M. Qin, S. Hou, L. Wang, X. Feng, R. Wang, Y. Yang, C. Wang, L. Yu, B. Shao, and M. Qiao. Two methods for glass surface modification and their application in protein immobilization. Colloids and surfaces. B, Biointerfaces, 60(2):243–249, 2007.
- [153] B. Arkles. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes. [www.gelest.com](http://www.gelest.com), 2006.
- [154] R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, and J. Kells. FTIR and AFM Studies of the Kinetics and Self-Assembly of Alkyltrichlorosilanes and (Perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto Glass and Silicon. Langmuir, 11(11):4393–4399, 1995.
- [155] K. Weirum Rissgaard, P. Fojan, R. Liund Jensen, and L. Gurevich. Surface Characterization of Coated and Uncoated Float Glass.
- [156] E. Rädlein and G. H. Frischat. Atomic force microscopy as a tool to correlate nanostructure to properties of glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 222:69–82, 1997.
- [157] K. L. Mittal and R. Jaiswal. Particle adhesion and removal. Adhesion and adhesives. John Wiley and Sons Inc.; Scrivener Publishing LLC, Hoboken New Jersey; Salem Massachusetts, 2015.
- [158] W. Kaiser. Kunststoffchemie für Ingenieure; Von der Synthese bis zur Anwendung. 5., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Carl Hanser Verlag, München, 2021.
- [159] K. Mittal and A. Pizzi. Handbook of sealant technology. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [160] D. A. Dillard, A. V. Pocius, and M. Chaudhury. Adhesion science and engineering. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [161] N. Herzer, S. Hoeppner, and U. S. Schubert. Fabrication of patterned silane based self-assembled monolayers by photolithography and surface reactions on silicon-oxide. Chemical communications, 46(31):5634–5652, 2010.
- [162] M. A. Petrunin, L. B. Maksaeva, N. A. Gladkikh, T. A. Yurasova, V. A. Kotenev, and A. Yu. Tsivadze. Adsorption of Organosilanes on the Surface of Metals and Inorganic Materials: 1. Adsorption on Mineral Surfaces. Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 57(5):867–882, 2021.
- [163] E. P. Plueddemann. Silane Coupling Agents. Second Edition. Springer US, Boston, MA; s.l., 1991.
- [164] B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, and P. Mehta. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. Journal of Adhesion Science and Technology, 6(1):193–206, 1992.
- [165] S. Sepeur, G. Frenzer, and F. Groß. Silicium- und Nanotechnologie für Lacksysteme; Grundlagen und Anwendungen. Farbe und Lack/Bibliothek. Vincentz, Hannover, VIncentz Network GmbH Co. KG, 2022.
- [166] J. D. Deetz and R. Faller. Reactive modeling of the initial stages of alkoxysilane polycondensation: effects of precursor molecule structure and solution composition. Soft matter, The Royal Society of Chemistry, 11(34):6780–6789, 2015.
- [167] B. Arkles. Tailoring Surfaces with Silanes. CHEMTECH, (7):766–778, 1977.
- [168] H. M. Smith. High performance pigments. 2nd, completely rev. and extended ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [169] Gelest. Hydrophobicity-Hydrophilicity and Silane Surface Modification. [www.gelest.com](http://www.gelest.com), 2011.
- [170] T. Materne, F. de Buyl, and G. L. Witucki. Organosilanes Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. Dow Corning, 2006.
- [171] A. Y. Fadeev and T. J. McCarthy. Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon. Langmuir, 16(18):7268–7274, 2000.
- [172] A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smirnov. Effect of Water on Silanization of Silica by Trimethoxysilanes. Langmuir, 18(8):3181–3184, 2002.
- [173] R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. Khodakov, G. F. Metha, and G. G. Andersson. Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. J. Phys. Chem. C, 116(10):6289–6297, 2012.

- [174] Z.-Q. Zhu, Y. Wang, Q.-S. Liu, and J.-C. Xie. Influence of Bond Number on Behaviors of Liquid Drops Deposited onto Solid Substrates. Microgravity Sci. Technol., 24(3):181–188, 2012.
- [175] H. H. Kyaw, S. H. Al-Harthi, A. Sellai, and J. Dutta. Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. Beilstein journal of nanotechnology, 6:2345–2353, 2015.
- [176] A. C. Miller and J. C. Berg. Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 34(4):327–332, 2003.
- [177] J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, H. K. Xu, and W. G. McDonough. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 110(5):541–558, 2005.
- [178] F. D. Osterholtz and E. R. Pohl. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. Journal of Adhesion Science and Technology, 6(1):127–149, 1992.
- [179] S. Altmann and J. Pfeiffer. The Hydrolysis/Condensation Behaviour of Methacryloyloxyalkylfunctional Alkoxy silanes: Structure-Reactivity Relations. Chemical Monthly, 134(8):1081–1092, 2003.
- [180] T. Tanaka and A. S. Vaughan. Tailoring fundamentals to devices and applications. Pan Stanford Publishing, Singapore, 2014-2017.
- [181] A. R. Yadav, R. Sriram, J. A. Carter, and B. L. Miller. Comparative study of solution-phase and vapor-phase deposition of aminosilanes on silicon dioxide surfaces. Materials science engineering, C, Materials for biological applications, 35:283–290, 2014.
- [182] A. A. Issa and A. S. Luyt. Kinetics of Alkoxy silanes and Organoalkoxy silanes Polymerization: A Review. Polymers, 11(3):1–41, 2019.
- [183] K. L. Mittal. Silanes and other coupling agents, volume 2; Proceedings of the Second International Symposium on Silanes and Other Adhesion Promoters held under the auspices of C4. VSP BV, Utrecht, 2000.
- [184] H. Jiang, Z. Zheng, Z. Li, and X. Wang. Effects of Temperature and Solvent on the hydrolysis of Alkoxy silane under Alkaline Conditions. Ind. Eng. Chem. Res., 45(25):8617–8622, 2006.
- [185] T. Furukawa, N. K. Eib, K. L. Mittal, and H. R. Anderson JR. Inelastic Electron Tunneling Spectroscopic Study of the Silane Coupling Agents. Journal of colloid and interface science, 95(2):322–338, 1983.
- [186] F. Cuoq, A. Masion, J. Labille, J. Rose, F. Ziarelli, B. Prelot, and J.-Y. Bottero. Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions. Applied Surface Science, 266:155–160, 2013.
- [187] K. L. Mittal. Silanes and other coupling agents, volume 4; Proceedings of the Fifth International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents held under the aegis of MST. Internations Symposium on Silanes and Other Coupling Agents, VSP, Leiden, 2007.
- [188] E. P. Plueddemann. Silane Coupling Agents. Springer Science + Business Media NY, 1982.
- [189] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, and M. N. Belgacem. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects, 312(2-3):83–91, 2008.
- [190] T. N. M. Bernards, M. J. van Bommel, and A. H. Boonstra. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxy silanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. Journal of Non-Chrystalline Solids, (134):1–13, 1991.
- [191] A. K. Chauhan, D. K. Aswal, S. P. Koiry, J. V. Gupta, S. K. and Yakhmi, C. Sürgers, D. Guerin, S. Lenfant, and D. Vuillaume. Self-assembly of the 3-aminopropyltrimethoxy silane multilayers on Si and hysteretic current-voltage characteristics. Appl. Phys. A, 90(3):581–589, 2008.
- [192] J. Kim, G. J. Holinga, and G. A. Somorjai. Curing induced structural reorganization and enhanced reactivity of amino-terminated organic thin films on solid. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 27(9):5171–5175, 2011.

- [193] D. G. Kurth and T. Bein. Surface reactions on thin layers of silane coupling agents. *Langmuir*, (9):2965–2973, 1993.
- [194] D. Suryanarayana and K. L. Mittal. Effect of pH of silane solution on the adhesion of polyimide to a silica substrate. *J. of Applied Polymer Sci.*, 29(6):2039–2043, 1984.
- [195] G. L. Witucki. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes. *Journal of Coatings Technology*, (65 (822)):57–60, 1993.
- [196] Y. Liang, J. Huang, P. Zang, J. Kim, and W. Hu. Molecular layer deposition of APTES on silicon nanowire biosensors: Surface characterization, stability and pH response. *Applied Surface Science*, 322:202–208, 2014.
- [197] U. Jönsson, G. Olofsson, M. Malmquist, and I. Rönnerberg. Chemical vapour deposition of silanes. *Thin Solid Films*, 124(2):117–123, 1985.
- [198] P. Canané. Silanization by Room Temperature Chemical Vapor Deposition and Controlled Roughness for Wettability Modification of Microfluidic and Microfabrication Substrates. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, pages 1–10, 2019.
- [199] W.-M. Munief, F. Heib, F. Hempel, X. Lu, M. Schwartz, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, and S. Ingebrandt. Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 34(35):10217–10229, 2018.
- [200] S. Ramadan, Y. Zhang, D. K. H. Tsang, O. Shaforost, L. Xu, R. Bower, I. E. Dunlop, P. K. Petrov, and N. Klein. Enhancing Structural Properties and Performance of Graphene-Based Devices Using Self-Assembled HMDS Monolayers. *ACS omega*, 6(7):2021, 2021.
- [201] W. Wang and M. W. Vaughn. Morphology and amine accessibility of (3-aminopropyl)triethoxysilane films on glass surface. *Scanning*, 30(2):65–77, 2008.
- [202] P. Wikström, F. Mandenius, and P.-O. Larsson. Gas phase silylation, a rapid method for preparation of high-performance liquid chromatography supports. *Journal of Chromatography*, (455):105–117, 1988.
- [203] Gelest. Silane Coupling Agents; Connecting Across Boundaries. [www.gelest.com](http://www.gelest.com), pages 1–76, 2014.
- [204] A. T. Wolf. Organofunktionelle Silane als Haftvermittler; Teil II: Anwendungen. *Chem. unserer Zeit*, pages 2–12, 2021.
- [205] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, and Y. J. Chabal. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 24(22):12963–12971, 2008.
- [206] W. D. Bascom. Structure of Silane Adhesion Promoter Films on Glass and Metal Surfaces. *Macromolecules*, 5(6):792–798, 1972.
- [207] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, and H. Zuilhof. Kovalente Oberflächenmodifikationen von Oxiden. *Angew. Chem.*, 126(25):6438–6474, 2014.
- [208] C. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koenig. The structure of Aminopropyltriethoxysilane on glass surface. *Journal of colloid and interface science*, 74(2):396–403, 1980.
- [209] O. G. Cisneros-Pineda, W. Herrera Kao, M. I. Loría-Bastarrachea, Y. Veranes-Pantoja, J. V. Cauch-Rodríguez, and J. M. Cervantes-Uc. Towards optimization of the silanization process of hydroxyapatite for its use in bone cement formulations. *Materials science engineering. C*, 40:157–163, 2014.
- [210] P. van der Voort and E. F. Vasant. Silylation of the Silica Surface A Review. *Journal of Liquid Chromatography Related Technologies*, 19(17-18):2723–2752, 1996.
- [211] A. T. Almeida, M. C. Salvadori, and D. F. S. Petri. Enolase Adsorption onto Hydrophobic and Hydrophilic Solid Substrates. *Langmuir*, 18(18):6914–6920, 2002.
- [212] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P. J. Paul, D. Chu, and A. C. Ferrari. Inkjet-printed graphene electronics. *ACS nano*, 6(4):2992–3006, 2012.

- [213] I. Haller. Covalently attached organic monolayers on semiconductor surfaces. J. Am. Chem. Soc., pages 8050–8055, 1978.
- [214] M. Tanaka, T. Sawaguchi, M. Kuwahara, and O. Niwa. Surface modification of silicon oxide with trialkoxysilanes toward close-packed monolayer formation. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 29(21):6361–6368, 2013.
- [215] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, and I. Lundström. Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide. Journal of colloid and interface science, 147(1):103–118, 1991.
- [216] L. D. White and C. P. Tripp. Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces. Journal of colloid and interface science, 232(2):400–407, 2000.
- [217] E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, and C. G. Pantano. Surface characterization of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates. Journal of colloid and interface science, 298(2):825–831, 2006.
- [218] M. Zhu, M. Z. Lerum, and W. Chen. How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 28(1):416–423, 2012.
- [219] M. Kruszelnicki, I. Polowczyk, and P. B. Kowalczyk. Control of glass surface wettability via esterification with n-alkyl alcohols. Physiochem. Probl. Miner. Process., 2021.
- [220] J. Kim, P. Seidler, L. S. Wan, and C. Fill. Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates. Journal of colloid and interface science, 329(1):114–119, 2009.
- [221] S. U. Argekar, T. L. Kirley, and D. W. Schaefer. Determination of structure-property relationships for 3-aminopropyltriethoxysilane films using x-ray reflectivity. J. Mater. Res., 28(8):1118–1128, 2013.
- [222] K. L. Mittal and D. F. O’kane. Vapor Deposited Silanes and other Coupling Agents. The journal of Adhesion, 8(1):93–97, 1976.
- [223] P. A. Heiney, K. Grüneberg, J. Fang, C. Dulcey, and R. Shashidhar. Structure and Growth of Chromophore-Functionalized (3-Aminopropyl)triethoxysilane Self-Assembled on Silicon. Langmuir, 16(6):2651–2657, 2000.
- [224] M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, and H. Komiyama. Structure and morphology of self-assembled 3-mercaptopropyltrimethoxysilane layers on silicon oxide. Applied Surface Science, (181):307–316, 2001.
- [225] K.-Y. Law and H. Zhao. Surface Wetting; Characterization, Contact Angle, and Fundamentals. 1st ed. 2016. Springer International Publishing; Imprint: Springer, Cham, 2016.
- [226] E. Y. Bormashenko. Wetting of Real Surfaces. De Gruyter Studies in Mathematical Physics, Band 19, 2nd Edition. De Gruyter, Berlin; Boston, 2019.
- [227] G. Meichsner, J. Schröder, and T. Mezger. Lackeigenschaften messen und steuern. Farbe und Lack / Bibliothek. Vincentz Network, Hannover, 2016.
- [228] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. Capillarity and wetting phenomena; Drops, bubbles, pearls, waves. Springer, New York, 2004.
- [229] Deutsches Institut für Normung (DIN) DIN EN ISO 19403-3:2020. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 3: Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Methode des hängenden Tropfens (ISO 19403-3:2017); Deutsche Fassung EN ISO 19403-3:2020. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2020.
- [230] Werner Stehr Dr. Twillich GmbH. Produkt-Dokumentation Antispreed E2/200 FE 60.
- [231] G. J. Lauth and J. Kowalczyk. Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide. 1. Aufl. 2016. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [232] A. Goldschmidt and H.-J. Streitberger. BASF Handbuch Lackiertechnik. Farbe und Lack / Bibliothek. Vincentz Network, Hannover, 2014.

- 
- [233] A. Schulz. Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische technische Hochschule Aachen, Fakultät: Maschinenwesen, 2018.
  - [234] Deutsches Institut für Normung (DIN) DIN EN ISO 19403-2:2020. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels (ISO 19403-2:2017); Deutsche Fassung EN ISO 19403-2:2020. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2020.
  - [235] H.-D. Dorfler. Grenzflächen- und Kolloidchemie. VCH, Weinheim, 1994.
  - [236] K. L. Mittal. Advances in contact angle, wettability and adhesion. Adhesion and adhesives. Scrivener Publishing Wiley, Salem Massachusetts, 2013.
  - [237] W. Gutowski and H. Dodiuk. Recent advances in adhesion science and technology in Honor of Dr. Kash Mittal. Materials science. CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton; London; New York, 2014.
  - [238] E. Chibowski and M. Jurak. Comparison of contact angle hysteresis of different probe liquids on the same solid surface. Colloid and polymer science, 291(2):391–399, 2013.
  - [239] DataPhysics Instruments GmbH. Measuring Dynamic Contact Angles on Hydrophobic Materials via Tilting Base Method.
  - [240] M. Stiemer. Evaluation methods of adhesive strengths for adhesive layers and functional thin films using a horizontal peel tester. Kyowa Technical Note: No. VPA-01.
  - [241] S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, and K. Matsumoto. Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films. Thin Solid Films, (339):220–224, 1999.
  - [242] T. A. Dang, R. Gnanasekaran, and D. D. Deppe. Quantification of surface hydroxides using chemical labeling and XPS. Surface Interface Analysis, 18(2):141–146, 1992.
  - [243] R. Prístavok. Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2006.
  - [244] F. Koç, S. Sert Çök, and N. Gizli. Tuning the properties of silica aerogels through pH controlled sol-gel processes. Res. Eng. Struct. Mater., pages 257–269, 2020.
  - [245] S. Chen, S. Hayakawa, Y. Shirosaki, E. Fujii, K. Kawabata, K. Tsuru, and A. Osaka. Sol-Gel Synthesis and Microstructure Analysis of Amino-Modified Hybrid Silica Nanoparticles from Amino-propyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane. J. Am. Ceram. Soc., 92(9):2074–2082, 2009.
  - [246] S. D. Conzone and C. G. Pantano. Glass slides to DNA miroarrays. Materials Today, 7(3):20–26, 2004.
  - [247] G. Arslan, M. Ozmen, B. Gündüz, X. Zhang, and M. Erosz. Surface Modification of Glass Beads with an Aminosilane Monolayer. Turkish Journal of Chemistry, 2006.
  - [248] J. Kim, J. Cho, P. M. Seidler, N. E. Kurland, and V. K. Yadavalli. Investigations of chemical modifications of amino-treated organic films on silicon substrates and controlled protein. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 26(4):2599–2608, 2010.
  - [249] M. Ben Haddada, J. Blanchard, S. Casale, J.-M. Krafft, A. Vallée, C. Méthivier, and S. Boujday. Optimizing the immobilization of gold nanoparticles on functionalized silicon surfaces: amine- vs thiol-terminated silane. Gold Bull, 46(4):335–341, 2013.
  - [250] I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, and C. S. Sipaut. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using aminopropyltriethoxysilane. Cermamics International, 35(5):1883–1888, 2009.
  - [251] M. Khodami, H. Northfield, E. Lisicka-skrzek, R. N. Tait, and P. Berini. Reactive Ion Etching of Cytop and Investigation of Residual Microstructures. J. Microelectromech. Syst., 29(2):228–235, 2020.
  - [252] S. Patejdl and U. Jung. Static- and dynamic-wetting measurements on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized float glass surfaces as a method for indicating adhesion forces. Journal of Print and Media Technology Research, 12(4):177–196, 2023.

- [253] A. Erol. High-Magnification SEM Micrograph of Siloxanes. *Silicon*, 10(6):2627–2633, 2018.
- [254] Equipment YES Process Solutions and Services. YES HMDS VAPOR PRIME PROCESS APPLICATION NOTE. [www.yieldengineering.com](http://www.yieldengineering.com), pages 1–6.
- [255] A. Voigt, G. Ahrens, M. Heinrich, A. Thompson, and G. Gruetzner. Improved adhesion of novolac and epoxy based resists by cationic organic materials on critical substrates for high volume patterning applications. In Wallow, Hohle (Hg.) 2014 - *Advances in Patterning Materials*, 2014.
- [256] M. Schlesinger. *Applications of Electrochemistry in Medicine*. Modern aspects of electrochemistry, Band 56. Springer, New York; Heidelberg, 2013.
- [257] N. Arai, S. Watanabe, M. T. Miyahara, R. Yamamoto, U. Hampel, and G. Lecrivain. Direct observation of the attachment behaviour of hydrophobic colloidal particles onto a bubble surface. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, 16(3):695–702, 2020.
- [258] M. Lafkioti, B. Krauss, T. Lohmann, U. Zschieschang, H. Klauk, K. V. Klitzing, and J. H. Smet. Graphene on a hydrophobic substrate: doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions. *Nano letters*, 10(4):1149–1153, 2010.
- [259] M. van de Voorde. *The Nano-Micro Interface; Bridging the Micro and Nano Words*. John Wiley Sons Incorporated, Weinheim, 2015.
- [260] J. W. Grate, M. G. Warner, J. W. Pittmann, K. J. Dehoff, T. W. Wietsma, C. Zhang, and M. Oostrom. Silane modification of glass and silica surfaces to obtain equally oil-wet surfaces in glass-covered silicon micromodel. *Water Resour. Res.*, 49(8):4724–4729, 2013.
- [261] MicroChemicals GmbH. Substrate Preparation: Cleaning and Adhesion Promotion. [www.microchemicals.com](http://www.microchemicals.com).
- [262] K. Freieck. Untersuchung des Adhäsionsverhaltens von UV-Lacken auf chemisch modifiziertem Floatglas. *Bachelors-Thesis*, Bergische Universität Wuppertal, 2022.
- [263] J. Falbe, M. Regitz, and H. Römpp. Band 3 (H-L). In *Römpp-Chemie-Lexikon*, 9., erw. u. neubearb. Auflage. Thieme, Stuttgart; New York, 1995.
- [264] L. Wang, X. Feng, S. Hou, Q. Chan, and M. Qin. Microcontact printing of multiproteins on the modified mica substrate and study of immunoassays. *Surf. Interface Anal.*, 38(1):44–50, 2006.
- [265] K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm. Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II. *Progress in Organic Coatings*, 48(1):101–111, 2003.
- [266] H. Cao, E. Currie, M. Tilley, and Y. C. Jean. Oxygen Inhibition Effect on Surface Properties of UV-Curable Acrylate Coatings. *Belfield, C. (Hg.) - Photoinitiated polymerization*, Bandnr. 847, pages 152–164, 2003.



## Abbildungsverzeichnis

1.	Marabu Inkjet-UV-LED-Farben auf Trinkgläsern. . . . .	1
2.	Schematische Darstellung adsorbierter Wasserschichten auf Glas. . . . .	3
3.	Adhäsionskräfte Silan-funktionalisierter Glasoberflächen. . . . .	7
4.	Dreidimensionale tetraedrische Struktur von SiO <sub>2</sub> und zweidimensionale Strukturmodelle von kristallinem Quarz und Quarzglas. . . . .	12
5.	Zweidimensionale Darstellung eines Multikomponentenglases. . . . .	14
6.	2D Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (TEM) von einer kristallinen und amorphen Glasstruktur. . . . .	16
7.	Glaskorrosion nach Lynch. . . . .	17
8.	Aufbau einer Floatglaslinie. . . . .	20
9.	Volumen- und Enthalpieänderung bei der Glasherstellung. . . . .	20
10.	Gleichgewichtsdicke von Floatglas. . . . .	21
11.	REM-Aufnahmen von Feuer- und Zinnseite eines Floatglases. . . . .	21
12.	Feuer- und Zinnseite eines Floatglases unter dem Zinndetektor. . . . .	25
13.	Intensitätsspektrum des eingesetzten Zinndetektors. . . . .	25
14.	AFM-Messungen von unbeschichteter Feuer- und Zinnseite eines Floatglases. . . . .	29
15.	Benetzungsverhalten eines herkömmlichen Floatglases (l) und eines selbst-reinigenden, hydrophilen Pilkington Activ <sup>TM</sup> Glas mit Titandioxid-Beschichtung (r). . . . .	31
16.	Silanmolekülstrukturen mit aufsteigender Anzahl hydrolysierbarer Gruppen. . . . .	32
17.	Hydrolysiertes APTES-Molekül. . . . .	33
18.	Hydrolyserate der Silane APTES, MPS, MPTMS und OES. . . . .	34
19.	Kondensationsprozess eines APTES-Moleküls. . . . .	35
20.	AFM-Aufnahmen in konzentrierter APTES-Gasphase funktionalisierter Glasoberfläche und in 2 %-iger APTES/Toluol-Lösung funktionalisierte Glasoberfläche. . . . .	37
21.	Ideale Silan-Monolayerschicht (SAM) auf einer Oberfläche. . . . .	37
22.	Abhängigkeit der Schichtdicke und Rauigkeit von der Silankonzentration und Funktionalisierungsdauer und- temperatur. . . . .	40
23.	Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens. . . . .	43
24.	Pendant-Drop-Messungen verschiedener Testflüssigkeiten . . . . .	45
25.	Pendant-Drop-Messungen von Schulz . . . . .	46
26.	Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit. . . . .	47
27.	Aufbau zur Messung statischer Kontaktwinkel. . . . .	49
28.	Floatglas-Mikroskopobjektträger unter der Zinndetektorlampe. . . . .	51
29.	Statische Kontaktwinkelmessung an Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberflächen (FS/ZS). . . . .	51
30.	Oberflächenenergien einer Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberfläche (Feuerseite). . . . .	52
31.	Oberflächenenergien einer Floatglas-Mikroskopobjektträgeroberfläche (Zinnseite). . . . .	53
32.	Statische Kontaktwinkelmessung an Adhäsionsfolien. . . . .	54
33.	PE- und PVC-Adhäsionsfolie aufgebracht auf Bilderrahmenglas. . . . .	55
34.	Schematische Darstellung der dynamischen Kontaktwinkelmessung. . . . .	56
35.	Durchführung der dynamischen Kontaktwinkelmessung an dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 50 von Dataphysics. . . . .	57
36.	Dynamische Kontaktwinkelmessungen an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	58
37.	Bildnachweis zu durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an PE- und PVC-Adhäsionsfolie mit der Testflüssigkeit Diiodmethan. . . . .	59
38.	Schematischer Aufbau und Messprinzip des Peel Analyzers VPA-H100 der Firma Kyowa. . . . .	60
39.	Adhäsionsmessungen auf Feuer- und Zinnseite alkalisch gereinigter (l) und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten und UV-gehärteten (r) Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	62
40.	Delamination applizierter und UV-gehärteter Farbschicht und Adhäsions- und Kohäsionsbruch Scotch <sup>TM</sup> -Klebeband 508. . . . .	62
41.	Exemplarisch aufgezeigte Adhäsionsmessergebnisse an gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) durchgeführt mittels Scotch <sup>TM</sup> -Klebeband 508. . . . .	63

42.	3D-Laserscanning-Mikroskopaufnahmen (10x) der Zinnseite nach dem Abzug des <i>Scotch<sup>TM</sup></i> -Klebebandes. . . . .	64
43.	3D-Laserscanning-Mikroskopaufnahmen (10x) der Zinnseite nach dem Abzug des Tesa®. . . . .	64
44.	Piranha-gereinigte Glasobjektträgeroberfläche. . . . .	66
45.	Statische Kontaktwinkelmessung an kalt- und warmgereinigten Floatglasoberflächen. . . . .	68
46.	Statische Kontaktwinkelmessungen an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (Optimierung). . . . .	69
47.	Langzeituntersuchungen an warmgereinigten Floatglasoberflächen. . . . .	70
48.	Versuchsaufbau zur Durchführung des alk. Standard-Reinigungsprozesses. . . . .	71
49.	Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Feuerseiten alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen. . . . .	73
50.	Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Zinnseiten alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen. . . . .	73
51.	Oberflächenenergie gereinigter Floatglasoberflächen. . . . .	74
52.	Trialkoxysilane APTES, MPS und MPTMS mit markierter funktionaler Gruppe. . . . .	77
53.	(a) Exsikkator-Funktionalisierung im Digestorium. (b) Silan-befüllter Funktionalisierungsring. . . . .	78
54.	(a) Kalibrierung des eingesetzten pH-Meters mit Pufferlösung 7.00 bei 25 °C. (b) HMDS-Funktionalisierung in Flüssigphase mit angeschlossenem Temperatursensor. . . . .	81
55.	Oberflächenspannung der Testflüssigkeit Aqua Dest. und der UV-Farbe 632-10. . . . .	82
56.	Eingesetzter Spin Coater LabSpin6 TT und mit UV-Farbe 632-10 homogen beschichtetes Glassubstrat. . . . .	82
57.	(a) Mit Klebeband abgeklebte Floatglasprobe. (b) Glovebox mit Spin Coater. . . . .	83
58.	(a) Mit UV-Farbe 632-10 Rotations-beschichtetes Floatglas mit und (b) ohne Klebebandstreifen. . . . .	84
59.	(a) Inertboxstation mit angeschlossener Stickstoffflasche und Sauerstoffmessgerät. (b) Chemielabor mit Inertboxstation (vorne links), dahinterstehender Glovebox und UV-Bandtrockner Aktiprint UN50059 von Technigraf (rechts). . . . .	84
60.	Taktils Profilometer DektakXT und exemplarische Schichtdickenmessung. . . . .	85
61.	Schematische Darstellung der eingesetzten Klebebandaufzugsvorrichtung. . . . .	86
62.	Klebebandapplikationsprozess . . . . .	88
63.	Aqua Dest.-Kontaktwinkel APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS) in Gasphase (Exsikkator). . . . .	90
64.	Evaluierte Glycerol-Kontaktwinkel an APTES-Exsikkator-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	93
65.	Einfluss von Piranhasäure- und alkalischer Reinigung auf die APTES-Funktionalisierung. . . . .	96
66.	Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf 2 %-ige APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen. . . . .	98
67.	Einfluss der APTES-Konzentrationserhöhung und der thermischen Nachbehandlung auf die Benetzbarkeit von Floatglasoberflächen . . . . .	99
68.	HMDS funktionalisierte Glasoberfläche (l) und HMDS-Molekül (r). . . . .	102
69.	Statische Kontaktwinkel (Aqua Dest.) auf unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (Vorversuche). . . . .	103
70.	Chargenwiederholbarkeit HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	112
71.	Chargenwiederholbarkeit APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	114
72.	Chargenabweichung MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	117
73.	Chargenwiederholbarkeit MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	119
74.	Standardabweichungen $s_x$ durchgeführter Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol an funktionalisierten Floatglasoberflächen in Gasphase. . . . .	126
75.	Standardabweichungen $s_x$ evaluierter Kontaktwinkel (CAM) an funktionalisierten Floatglasoberflächen in Flüssigphase der Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol. . . . .	127

76.	Standardabweichungen $s_x$ durchgeführter Kontaktwinkelmessungen mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest., Diiodmethan, Benzylalkohol und Glycerol an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen in Flüssigphase. . . . .	128
77.	Benetzungszustände HMDS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1. . . . .	131
78.	Benetzungszustände HMDS-funktionalisierter Zinnseiten der TR2. . . . .	131
79.	Hysterese HMDS-funktionalisierter Feuerseiten (TR1/TR2). . . . .	132
80.	Hysterese HMDS-funktionalisierter Zinnseiten (TR1/TR2). . . . .	132
81.	Aus dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel-Mediane der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10, Aqua Dest. und Diiodmethan. . . . .	136
82.	Benetzungszustände APTES-funktionalisierter Feuerseiten der TR1. . . . .	138
83.	Benetzungszustände APTES-funktionalisierter Zinnseiten der TR2. . . . .	138
84.	Hysterese APTES-funktionalisierter Feuerseite. . . . .	139
85.	Hysterese APTES-funktionalisierter Zinnseite. . . . .	140
86.	Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 623-10 ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l) APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	142
87.	Benetzungszustände MPS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1. . . . .	143
88.	Benetzungszustände MPS-funktionalisierter Zinnseiten der TR2. . . . .	144
89.	Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest., $V_{Tropf}$ : 2 $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPS-funktionalisierten Feuerseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l). . . . .	145
90.	Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest., $V_{Tropf}$ : 2 $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPS-funktionalisierten Zinnseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l). . . . .	145
91.	Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l) MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	147
92.	Benetzungszustände MPTMS-funktionalisierter Feuerseiten der TR1. . . . .	149
93.	Benetzungszustände MPTMS-funktionalisierter Zinnseiten der TR2. . . . .	149
94.	Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest., $V_{Tropf}$ : 2 $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPTMS-funktionalisierten Feuerseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l). . . . .	150
95.	Gegenüberstellung statischer (Testflüssigkeit: Aqua Dest., $V_{Tropf}$ : 2 $\mu$ l) und dynamischer Kontaktwinkelmessungen (Hysterese) auf MPTMS-funktionalisierten Zinnseiten mit den Testflüssigkeiten Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l). . . . .	150
96.	Aus durchgeführten 5 dynamischen Kontaktwinkelmessungen evaluierte statische Kontaktwinkel der Flüssigkeiten UV-Farbe 632-10 ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l), Aqua Dest. ( $V_{Tropf}$ : 20 $\mu$ l) und Diiodmethan ( $V_{Tropf}$ : 4 $\mu$ l) MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	152
97.	Gegenüberstellung von evaluierten Aqua Dest.-Kontaktwinkeln und evaluierten Haftkräften. . . . .	169
98.	Gegenüberstellung von ermittelten Oberflächenenergien mit ihren spezifischen polaren und dispersen Anteilen funktionalisierter Floatglasoberflächen (s. Kap. 7.2) und den entsprechend evaluierten Haftkräften UV-Farbe 632-10 beschichteter funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	170
99.	Hysterese-Abnahmezeitpunkte Atmosphären UV-gehärteter Oberflächen. . . . .	175
100.	Hysterese-Abnahmezeitpunkt Stickstoff-UV-gehärteter Oberflächen. . . . .	176
101.	Herstellung einer Glasflasche. . . . .	211
102.	V-T-Kurve verschiedener Gläser. . . . .	212
103.	Ermittelte Oberflächenspannung von Aqua Dest.. . . .	218
104.	Ermittelte Oberflächenspannung von Diiodmethan. . . . .	218
105.	Ermittelte Oberflächenspannung von Ethylenglykol. . . . .	219
106.	Ermittelte Oberflächenspannung von Glycerol. . . . .	219
107.	Ermittelte Oberflächenspannung von Benzylalkohol. . . . .	219

108. Ermittelte Oberflächenspannung von Hexadecan. . . . .	219
109. Ermittelte Oberflächenspannung von 1-Bromnaphthalin. . . . .	219
110. Ermittelte Oberflächenspannung von DMSO. . . . .	219
111. a) Mit Ethanol gereinigte Dosiernadel, (b) gereinigte Dosiernadel nach 10 minütigem Kontakt mit Silanisierungsmittel CMDMCS. . . . .	220
112. Statische Kontaktwinkelmessungen an Klebstoff-beschichteter Seite der Klebebänder Tesa 4202, Tesa 57404 und Scotch 508. . . . .	223
113. Statische Kontaktwinkelmessungen Aqua Dest. (Konditionierungszeit). . . . .	228
114. Einfluss der Funktionalisierungszeit und der thermischen Nachbehandlung APTES-Exsikkator-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Diiodmethan evaluiert. . . . .	234
115. Einfluss der Funktionalisierungszeit und der thermischen Nachbehandlung APTES-Exsikkator-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Benzylalkohol evaluiert. . . . .	234
116. Einfluss der Funktionalisierungszeit und der thermischen Nachbehandlung APTES-Exsikkator-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Glycerol evaluiert. . . . .	234
117. Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf 2 %-ige APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Diiodmethan evaluiert. . . . .	245
118. Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf 2 %-ige APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Benzylalkohol evaluiert. . . . .	245
119. Einfluss der Atmosphären-Plasmavorbehandlung und der thermischen Nachbehandlung auf 2 %-ige APTES-funktionalisierte Floatglasoberflächen (FS/ZS). Es wurden 20 Kontaktwinkel pro Glasseite mit der Testflüssigkeit Glycerol evaluiert. . . . .	245
120. Zusammengefasste Darstellung von statischen Kontaktwinkeldaten (Diiodmethan) auf unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. . . . .	250
121. Zusammengefasste Darstellung von statischen Kontaktwinkeldaten (Benzylalkohol) auf unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. . . . .	250
122. Zusammengefasste Darstellung von statischen Kontaktwinkeldaten (Glycerol) auf unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. . . . .	251
123. Evaluierte statische Kontaktwinkel an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Gasphase (24 h) nach Kapitel 4.2.2. . . . .	252
124. Evaluierte statische Kontaktwinkel an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (RT, 1 h) nach Kapitel 4.2.4. . . . .	252
126. Evaluierte statische Kontaktwinkel an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Gasphase (24 h) nach Kapitel 4.2.2. . . . .	253
127. Evaluierte statische Kontaktwinkel an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (2 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	254
128. Evaluierte statische Kontaktwinkel an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (8 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	254
129. Evaluierte statische Kontaktwinkel an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Gasphase (24 h) nach Kapitel 4.2.2. . . . .	255
130. Evaluierte statische Kontaktwinkel an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (2 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	255
131. Evaluierte statische Kontaktwinkel an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (8 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	256
132. Evaluierte statische Kontaktwinkel an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Gasphase (24 h) nach Kapitel 4.2.2. . . . .	256
133. Evaluierte statische Kontaktwinkel an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (2 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	257

134. Evaluierter statischer Kontaktwinkel an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS, TR1/TR2) in Flüssigphase (8 %) nach Kapitel 4.2.3. . . . .	257
135. Gegenüberstellung evaluierter Diiodmethan-Kontaktwinkel und evaluierten Adhäsionskräften.	313
136. Gegenüberstellung evaluierter Benzylalkohol-Kontaktwinkel und evaluierten Adhäsionskräften. . . . .	314
137. Gegenüberstellung evaluierter Glycerol-Kontaktwinkel und evaluierten Adhäsionskräften. .	315
138. Adhäsion HMDS_Ex.-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 164). . . . .	316
139. Adhäsion HMDS_RT-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 165). . . . .	316
140. Adhäsion HMDS_80 °C-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 166). . . . .	316
141. Adhäsion APTES_Ex.-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 168). . . . .	317
142. Adhäsion APTES_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 169). . . . .	317
143. Adhäsion APTES_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 170). . . . .	317
144. Adhäsion MPS_Ex.-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 171). . . . .	318
145. Adhäsion MPS_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 172). . . . .	318
146. Adhäsion MPS_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 173). . . . .	318
147. Adhäsion MPTMS_Ex.-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 174). . . . .	319
148. Adhäsion MPTMS_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 175). . . . .	319

149.	Adhäsion MPTMS_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). (a) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Feuerseiten (TR1). (b) UV-Farbe 632-10 beschichtete und UV-gehärtete (Obere Reihe: Atmosphäre; Untere Reihe: Stickstoff) Zinnseiten (TR2) (s. a. Tab. 176). . . . .	319
------	---	-----



## Tabellenverzeichnis

1. Gegenüberstellung von Wasserkontaktwinkeln $\theta_{H_2O}$ unterschiedlich gereinigter Si-Waferoberflächen. . . . .	5
2. Feldstärkedifferenz $\Delta F$ nach A. Dietzel. . . . .	15
3. Chemische Beständigkeit von Floatglas. . . . .	18
4. Forschungsbeiträge zur Zinndiffusion in Floatglas. . . . .	22
5. Forschungsarbeiten zu den mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften von Feuer- und Zinnseite eines Floatglases. . . . .	23
6. Wasserkontaktwinkel verschieden gereinigter Si-Waferoberflächen. . . . .	27
7. Wasserkontaktwinkel verschieden gereinigter Kalk-Natron Mikroskopglasoberflächen. . . . .	28
8. Wasserkontaktwinkel unterschiedlich gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	29
9. Wasserkontaktwinkel in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Funktionalisierungsdauer. . . . .	39
10. Abhängigkeit der Rauigkeit funktionalisierter Si-Waferoberflächen in 1 %-iger APTES/Toluol-Lösung. . . . .	41
11. Oberflächenspannungswerte nach DIN EN ISO 19403-2:2020. . . . .	46
12. Eingesetzte Testflüssigkeiten für statische Kontaktwinkelmessungen. . . . .	48
13. <i>SFE</i> -Referenzen eingesetzter Testflüssigkeiten. . . . .	50
14. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse von alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen (FS/ZS) und Adhäsionsfolienoberflächen. . . . .	59
15. Spezifikation eingesetzter Funktionalisierungsfluide. . . . .	77
16. Eingesetztes Essigsäurevolumen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Silan. . . . .	80
17. Benetzungsverhalten APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen via Exsikkator. . . . .	92
18. Untersuchungsergebnisse und Einflussparameter der APTES-Funktionalisierung in Gasphase. . . . .	95
19. Einfluss von vorangegangener Reinigung, Atmosphären-Plasmavorbehandlung, thermischer Nachbehandlung und Konzentrationserhöhung auf die APTES-Funktionalisierung in Flüssigphase. . . . .	101
20. Statische Kontaktwinkel und OFE HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (Vorversuche). . . . .	104
21. Übersicht durchzuführender Funktionalisierungen in Gas- und Flüssigphase. . . . .	105
22. Benetzungsdifferenz $\Delta$ in Gasphase funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	121
23. Benetzungsdifferenz $\Delta$ in Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen der 2. und 5. Funktionalisierungscharge (HMDS_RT (100 %, 2 %)). . . . .	121
24. Benetzungsdifferenz $\Delta$ in Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen der 2. und 5. Funktionalisierungscharge (HMDS_80 °C, 8 %). . . . .	122
25. Benetzungszustand und OFE HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	123
26. Benetzungszustand und OFE APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	123
27. Benetzungszustand und OFE MPS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	124
28. Benetzungszustand und OFE MPTMS-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	124
29. Benetzungszustände funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS_TR1/ZS_TR2) je angewendeter Funktionalisierung (Gas-/Flüssigphase). . . . .	125
30. Standardabweichungen $s_x$ in Gas- und Flüssigphase funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	125
31. Standardabweichungen $s_x$ funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	129
32. Tropfenalter HMDS-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	134
33. Evaluierte statische Kontaktwinkel aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	135
34. Zusammenfassende Übersicht evaluierter statischer $\theta_{H_2O}$ und $\theta_{UV-Farbe}$ an HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen mit entsprechend evaluierter CAH und DA. . . . .	137
35. Tropfenalter APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	140
36. Evaluierte statische Kontaktwinkel aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	141

37. Zusammenfassende Übersicht evaluierter statischer $\theta_{H_2O}$ und $\theta_{UV-Farbe}$ an APTES-funktionalisierten Floatglasoberflächen mit entsprechend evaluierter CAH und DA. . . . .	142
38. Gegenüberstellung statischer Aqua Dest.-Kontaktwinkel-Mediane und Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glasseite wurde der Median ermittelt. . . . .	146
39. Evaluierter statischer Kontaktwinkel aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	147
40. Zusammenfassende Übersicht evaluierter statischer $\theta_{H_2O}$ und $\theta_{UV-Farbe}$ an MPS-funktionalisierten Floatglasoberflächen mit entsprechend evaluierter CAH und DA. . . . .	148
41. Tropfenalter (DA) dynamischer Kontaktwinkelmessungen an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). Aus jeweils 5 Messungen pro Testflüssigkeit Aqua Dest. und Diiodmethan und Glasseite wurde der Median ermittelt. . . . .	151
42. Evaluierter statischer Kontaktwinkel aus durchgeführten dynamischen Kontaktwinkelmessungen an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	151
43. Zusammenfassende Übersicht evaluierter statischer $\theta_{H_2O}$ und $\theta_{UV-Farbe}$ an MPTMS-funktionalisierten Floatglasoberflächen mit entsprechend evaluierter CAH und DA. . . . .	152
44. Evaluierter Aqua Dest.-Hysteresen (CAH) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS_TR1; ZS_TR2) absteigend nach Größe sortiert. . . . .	155
45. Evaluierter Aqua Dest.-Tropfenalter (DA) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS_TR1; ZS_TR2) absteigend nach Größe sortiert. . . . .	156
46. Adhäsionskräfte HMDS-funktionalisierter und UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	158
47. Adhäsionskräfte APTES-funktionalisierter und UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	161
48. Adhäsionskräfte MPS-funktionalisierter und UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	163
49. Adhäsionskräfte MPTMS-funktionalisierter und UV-Farbe 632-10 beschichteter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	165
50. Gegenüberstellung Silan-spezifisch maximal evaluierter Haftkräfte und evaluiertem Benetzungszustand. . . . .	168
51. Evaluierter Aqua Dest.-Hysteresen (CAH) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS_TR1; ZS_TR2) absteigend nach Größe sortiert mit zugeordneten Haftkräften. . . . .	172
52. Evaluierter Aqua Dest.-Tropfenalter (DA) Silan/Disilazan-funktionalisierter Floatglasoberflächen (FS_TR1; ZS_TR2) absteigend nach Größe sortiert mit zugeordneten Haftkräften. . . . .	172
53. Adhäsionskräfte funktionalisierter, mit UV-Farbe 632-10 beschichteter und Atmosphären-UV-gehärteter Floatglasproben. . . . .	173
54. Adhäsionskräfte funktionalisierter, mit UV-Farbe 632-10 beschichteter und Inertgas-UV-gehärteter Floatglasproben. . . . .	173
55. Typische Viskositäts- und Temperaturbereiche der Fixpunkte zur Charakterisierung von Gläsern. . . . .	211
56. Shapiro Wilk: Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld. . . . .	213
57. Paired-Sample-t-Test: Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld. . . . .	213
58. Evaluierter statischer Kontaktwinkel Floatglas-Objektträgeroberflächen Marienfeld. . . . .	214
59. SFE-Referenzen für Kontaktwinkeltestflüssigkeiten. . . . .	215
60. Oberflächenenergie Feuerseite Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld zum Zeitpunkt $t_5$ s. . . . .	216
61. Oberflächenenergie Feuerseite Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld zum Zeitpunkt $t_{10}$ s. . . . .	216
62. Oberflächenenergie Zinnseite Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld zum Zeitpunkt $t_5$ s. . . . .	216

63. Oberflächenenergie Feuerseite Floatglas-Mikroskopobjektträger Marienfeld zum Zeitpunkt $t_{10}$ s. . . . .	216
64. Bestimmung der Oberflächenspannung von Testflüssigkeiten. . . . .	217
65. Auswertung der Oberflächenspannung von Testflüssigkeiten. . . . .	218
66. Dynamische Kontaktwinkelmessungen an alkalisch gereinigten Floatglasoberflächen. . . . .	221
67. Dynamische Kontaktwinkelmessungen an PE- und PVC-Adhäsionsfolien. . . . .	221
68. Adhäsionskräfte alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	222
69. Adhäsionskräfte alkalisch gereinigter und mit UV-Farbe 632-10 beschichteten Floatglasoberflächen (FS/ZS). . . . .	222
70. Shapiro Wilk: Kaltreinigung. . . . .	224
71. Paired-Sample-t-test: Kaltreinigung. . . . .	224
72. Shapiro Wilk: Warmreinigung. . . . .	225
73. Paired-Sample-t-test: Warmreinigung. . . . .	225
74. Shapiro Wilk: Optimierte Warmreinigung Aqua Dest. . . . .	226
75. Paired-Sample-t-test: Optimierte Warmreinigung Aqua Dest. . . . .	227
76. Shapiro Wilk: Optimierte Warmreinigung Diiodmethan . . . . .	227
77. Paired-Sample-t-test: Optimierte Warmreinigung Diiodmethan . . . . .	227
78. Shapiro Wilk: Warmreinigung (Oberflächenenergie). . . . .	228
79. Paired-Sample-t-test: Warmreinigung (Oberflächenenergie). . . . .	229
80. Shapiro-Wilk: Test auf Normalverteilung für Feuer- und Zinnseite APTES-funktionalisiertes (Exsikkator) Floatglas mit jeweils 4 Testflüssigkeiten. Gemessen wurden pro Testflüssigkeit und Glasseite 20 Kontaktwinkel. Zur Betrachtung der Reproduzierbarkeit wurden 2 Stichproben (TR1/TR2) aus einer funktionalisierten Charge untersucht. . . . .	231
81. Paired-Sample-t-test: APTES-Funktionalisierung im Exsikkator (8 h, TR1/TR2, ohne thermische Nbh.) . . . . .	231
82. Shapiro-Wilk: APTES-Funktionalisierung im Exsikkator (8 h, TR1/TR2, mit thermischer Nbh.) . . . . .	232
83. Paired-Sample-t-test: APTES-Funktionalisierung im Exsikkator (8 h, TR1/TR2, mit thermischer Nbh.) . . . . .	232
84. Shapiro-Wilk: APTES-Funktionalisierung im Exsikkator (24 h, TR1/TR2, mit thermischer Nbh.) . . . . .	233
85. Paired-Sample-t-test: APTES-Funktionalisierung im Exsikkator (24 h, TR1/TR2, mit thermischer Nbh.) . . . . .	233
86. Oberflächenenergiewerte (OFE) im Exsikkator APTES-funktionalisierter Floatglasoberflächen TR1/TR2. . . . .	235
87. Evaluierter dynamischer Kontaktwinkelmessparameter von 8 h (Paper) im Exsikkator mit APTES funktionalisierten Floatglasproben. . . . .	235
88. Evaluierter dynamischer Kontaktwinkelmessparameter von 8 h (TR1) im Exsikkator mit APTES funktionalisierten Floatglasproben. . . . .	236
89. Evaluierter dynamischer Kontaktwinkelmessparameter von 8 h (TR2) im Exsikkator mit APTES funktionalisierten Floatglasproben. . . . .	237
90. Shapiro-Wilk: Piranhasäure-gereinigter Floatglasoberflächen mit anschließender Funktionalisierung in 2 %-iger APTES-Lösung – Vergleich FS/ZS. . . . .	237
91. Paired-Sample-t-test: Piranhasäure-gereinigter Floatglasoberflächen mit anschließender APTES-Funktionalisierung (2 %) – Vergleich FS/ZS. . . . .	238
92. Shapiro-Wilk: Alkalisch gereinigter Floatglasoberflächen mit anschließender Funktionalisierung in 2 %-iger APTES-Lösung – Vergleich FS/ZS. . . . .	238
93. Shapiro-Wilk: Piranha + APTES (2 %) vs. Alkalische Reinigung + APTES (2 %) – Vergleich FS/FS. . . . .	238
94. Paired-Sample-t-test: Piranha + APTES (2 %) vs. Alkalische Reinigung + APTES (2 %) – Vergleich FS/FS. . . . .	238
95. Shapiro-Wilk: RT (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	239

96. Paired-Sample-t-test: RT (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	239
97. Shapiro-Wilk: P1_RT (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	240
98. Paired-Sample-t-test: P1_RT (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	240
99. Shapiro-Wilk: RT_80 °C (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	240
100. Paired-Sample-t-test: RT_80 °C (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	241
101. Shapiro-Wilk: P1_RT_80 °C (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	241
102. Paired-Sample-t-test: P1_RT_80 °C (APTES (2 %)) – Vergleich FS/ZS. . . . .	241
103. Shapiro-Wilk: RT (FS) mit P1_RT (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	242
104. Paired-Sample-t-test: RT (FS) mit P1_RT (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	242
105. Shapiro-Wilk: RT (FS) mit RT_80 °C (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	243
106. Paired-Sample-t-test: RT (FS) mit RT_80 °C (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	243
107. Shapiro-Wilk: RT (FS) mit P1_RT_80 °C (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	244
108. Paired-Sample-t-test: RT (FS) mit P1_RT_80 °C (FS) (APTES (2 %)) – Vergleich Methodik. . . . .	244
109. Shapiro-Wilk: HMDS-Funktionalisierung (RT) – Vergleich FS/FS und ZS/ZS von TR1 und TR2. . . . .	246
110. Paired-Sample-t-test: HMDS-Funktionalisierung (RT) – Vergleich FS/FS und ZS/ZS von TR1 und TR2. . . . .	246
111. Shapiro-Wilk: HMDS-Funktionalisierung (RT) – Vergleich FS/ZS von TR1 und FS/ZS von TR2. . . . .	247
112. Paired-Sample-t-test: HMDS-Funktionalisierung (RT) – Vergleich FS zu ZS. . . . .	247
113. Shapiro-Wilk: HMDS-Funktionalisierung (80 °C) – Vergleich FS/FS und ZS/ZS von TR1 und TR2. . . . .	248
114. Paired-Sample-t-test: HMDS-Funktionalisierung (80 °C) – Vergleich FS/FS und ZS/ZS von TR1 und TR2. . . . .	248
115. Shapiro-Wilk: HMDS-Funktionalisierung (80 °C) – Vergleich FS/ZS von TR1 und FS/ZS von TR2. . . . .	249
116. Paired-Sample-t-test: HMDS-Funktionalisierung (80 °C) – Vergleich FS/ZS von TR1 und FS/ZS von TR2. . . . .	249
117. Evaluierter statische Kontaktwinkelbereiche auf Feuer- und Zinnseite zweier untersuchter Stichproben je Testflüssigkeit an unterschiedlich HMDS-funktionalisierten Floatglasoberflächen. . . . .	251
118. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse (CAM) HMDS_Ex._TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	258
119. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_Ex._TR1. . . . .	259
120. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_Ex._TR2. . . . .	260
121. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse (CAM) HMDS_RT_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	261
122. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_RT_TR1. . . . .	262
123. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_RT_TR2. . . . .	263
124. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse HMDS_80 °C_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	264
125. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_80 °C_TR1. . . . .	265
126. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung HMDS_80 °C_TR2. . . . .	266
127. Stat./Dyn. Kontaktwinkel UV-Farbe 632-10 (HMDS). . . . .	267

128. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse APTES_Ex._8 h_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen ohne thermische Nachbehandlung. . . . .	268
129. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._8 h_TR1 ohne thermische Nachbehandlung. . . . .	269
130. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._8 h_TR2 ohne thermische Nachbehandlung. . . . .	270
131. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse APTES_Ex._8 h_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	271
132. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._8 h_TR1 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	272
133. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._8 h_TR2. . . . .	273
134. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse APTES_Ex._24 h_TR1 funktionalisierter Floatglasoberflächen mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	274
135. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._24 h_TR1 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	275
136. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_Ex._24 h_TR2 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	276
137. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse APTES_2 %_TR1 funktionalisierter Floatglasoberflächen mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	277
138. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_2 %_TR1 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	278
139. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_2 %_TR2 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	279
140. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse APTES_8 %_TR1 funktionalisierter Floatglasoberflächen mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	280
141. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_8 %_TR1 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	281
142. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung APTES_8 %_TR2 mit thermischer Nachbehandlung. . . . .	282
143. Stat./Dyn. Kontaktwinkel UV-Farbe (APTES). . . . .	283
144. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPS_Ex._TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	284
145. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_Ex._TR1. . . . .	285
146. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_Ex._TR2. . . . .	286
147. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPS_2 %_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	287
148. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_2 %_TR1. . . . .	288
149. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_2 %_TR2. . . . .	289
150. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPS_8 %_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	290
151. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_8 %_TR1. . . . .	291
152. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPS_8 %_TR2. . . . .	292
153. Stat./Dyn. Kontaktwinkel UV-Farbe (MPS). . . . .	293
154. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPTMS_Ex._TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	294

155. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS_Ex._TR1. . . . .	295
156. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS_Ex._TR2. . . . .	296
157. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPTMS_2 %_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	297
158. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS_2 %_TR1. . . . .	298
159. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS 2 % TR2. . . . .	299
160. Statische Kontaktwinkelmessergebnisse MPTMS_8 %_TR1 & TR2 funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	300
161. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS_8 %_TR1. . . . .	301
162. Dynamische Kontaktwinkelmessergebnisse (Polynom-Fit) der Funktionalisierung MPTMS_8 %_TR2. . . . .	302
163. Stat./Dyn. Kontaktwinkel UV-Farbe (MPTMS). . . . .	303
164. Adhäsionskräfte HMDS_Ex._24 h-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	304
165. Adhäsionskräfte HMDS_RT-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	304
166. Adhäsionskräfte an HMDS_80 °C-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	305
167. Adhäsionskräfte APTES_Ex._8 h-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	305
168. Adhäsionskräfte APTES_Ex._24 h-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	306
169. Adhäsionskräfte APTES_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	306
170. Adhäsionskräfte APTES_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	307
171. Adhäsionskräfte MPS_Ex._24 h-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	307
172. Adhäsionskräfte MPS_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	308
173. Adhäsionskräfte MPS_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	309
174. Adhäsionskräfte MPTMS_Ex._24 h-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	309
175. Adhäsionskräfte MPTMS_2 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	310
176. Adhäsionskräfte MPTMS_8 %-funktionalisierter Floatglasoberflächen. . . . .	311



**Abkürzungsverzeichnis**

<b>Adv.</b>	Fortschreitwinkel, <i>Advancing angle</i>
<b>AFM</b>	Rasterkraftmikroskopmessung, <i>Atomic force measurement</i>
<b>Al</b>	Aluminium, <i>Aluminium</i>
<b>ALD</b>	Atomlagenabscheidung, <i>Atomic layer deposition</i>
<b>APTES</b>	3-Aminopropyltriethoxysilan, <i>3-Aminopropyltriethoxysilane</i>
<b>B</b>	Bor, <i>Bor</i>
<b>BD</b>	Basisliniendurchmesser, <i>Baseline diameter</i>
<b>Be</b>	Beryllium, <i>Beryllium</i>
<b>BO</b>	Überbrückender Sauerstoff, <i>Bridging oxygen</i>
<b>BOPP</b>	Biaxial orientiertes Polypropylen, <i>Biaxially orientated polypropylene</i>
<b>BTES</b>	Benzyltriethoxysilan, <i>Benzyltriethoxysilane</i>
<b>Ca</b>	Calcium, <i>Calcium</i>
<b>CAH</b>	Kontaktwinkelhysterese, <i>Contact angle hysteresis</i>
<b>CAM</b>	Mittlerer Kontaktwinkel, <i>Contact angle (mean)</i>
<b>CF</b>	Kreispassform, <i>Circle-Fitting</i>
<b>CN</b>	Koordinationsnummer, <i>Coordination number</i>
<b>CVD</b>	Chemische Gasphasenabscheidung, <i>Chemical vapor deposition</i>
<b>DA</b>	Tropfenalter, <i>Drop age</i>
<b>DCA</b>	Dynamischer Kontaktwinkel, <i>Dynamic contact angle</i>
<b>DHB</b>	Dehydrierungstrocknung, <i>Dehydration bake</i>
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid, <i>Dimethyl sulphoxide</i>
<b>DRAM</b>	Dynamischer Direktzugriffsspeicher, <i>Dynamic random access memory</i>

<b>DTES</b>	Docosyltriethoxysilan, <i>Docosyltriethoxysilane</i>
<b>EF</b>	Ellipsen-Passform, <i>Ellipse-Fitting</i>
<b>EMPA</b>	Elektronenmikrosondenanalyse, <i>Electron microprobe analysis</i>
<b>fps</b>	Bilder pro Sekunde, <i>Frames per second</i>
<b>FS</b>	Feuerseite, <i>Fire side</i>
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie, <i>Fourier-Transform-Infrarot-Spectroscopy</i>
<b>Ge</b>	Germanium, <i>Germanium</i>
<b>GOPTS</b>	$\gamma$ -Glycidylxypropyltrimethoxysilan, <i><math>\gamma</math>-Glycidylxypropyltrimethoxysilane</i>
<b>HMDS</b>	Hexamethyldisilazan, <i>Hexamethyldisilazane</i>
<b>IC</b>	Integrierte Schaltung, <i>Integrated circuit</i>
<b>ICP-ES</b>	Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelten Plasmen, <i>Inductively coupled plasma emission spectroscopy</i>
<b>IFE</b>	Grenzflächen-Bruchenergie, <i>Interfacial fracture energy</i>
<b>IFT</b>	Grenzflächenspannung, <i>Interfacial Tension</i>
<b>IQA</b>	Interquartilsabstand, <i>Interquartile range</i>
<b>K</b>	Kalium, <i>Kalium</i>
<b>Li</b>	Lithium, <i>Lithium</i>
<b>LED</b>	Lichtemittierende Diode, <i>Light Emitting Diode</i>
<b>LC</b>	Flüssigkristall, <i>Liquid-crystal</i>
<b>MAPTES</b>	Methacryloxypropyltriethoxysilan, <i>Methacryloxypropyltriethoxysilane</i>
<b>Mg</b>	Magnesium, <i>Magnesium</i>
<b>MLD</b>	Molekularschichtabscheidung, <i>Molecular layer deposition</i>
<b>MPS</b>	3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan, <i>3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane</i>
<b>MPTES</b>	3-Mercaptopropyltriethoxysilan, <i>3-Mercaptopropyltriethoxysilane</i>

<b>MPTMS</b>	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, <i>3-Mercaptopropyltrimethoxysilane</i>
<b>MTES</b>	Methyltriethoxysilan, <i>Methyltriethoxysilane</i>
<b>Na</b>	Natrium, <i>Sodium</i>
<b>NBO</b>	Nicht-überbrückender Sauerstoff, <i>Non-bridging oxygen</i>
<b>NMR</b>	Kernspinresonanz, <i>Nuclear magnetic resonance</i>
<b>NWI</b>	Netzvermittler, <i>Network intermediates</i>
<b>NWF</b>	Netzwerkbildner, <i>Network former</i>
<b>NWM</b>	Netzwerkmodifizierer, <i>Network modifier</i>
<b>OES</b>	Octyltriethoxysilan, <i>Octyltriethoxysilane</i>
<b>OFE</b>	Oberflächenenergie, <i>Surface energy</i>
<b>OWRK</b>	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble, <i>Owens, Wendt, Rabel and Kaelble</i>
<b>P</b>	Phosphor, <i>Phosphor</i>
<b>Pb</b>	Blei, <i>Plumb</i>
<b>PE</b>	Polyethylen, <i>Polethylene</i>
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon, <i>Polyetheretherketone</i>
<b>PET</b>	Polyethylenterephthalat, <i>Polyethylene terephthalate</i>
<b>PF</b>	Polynom-Passform, <i>Polynom-Fitting</i>
<b>PFDTs</b>	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilan, <i>1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane</i>
<b>PFPTs</b>	Pentafluorophenyltriethoxysilan, <i>Pentafluorophenyltriethoxysilane</i>
<b>POM</b>	Polyoxymethylen, <i>Polyoxymethylene</i>
<b>PP</b>	Polypropylen, <i>Polypropylene</i>
<b>PS</b>	Polystyrol, <i>Polystyrene</i>
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen, <i>Polytetrafluoroethylene</i>

<b>PUR</b>	Polyurethan, <i>Polyurethane</i>
<b>PVC</b>	Polyvinylchlorid, <i>Polyvinyl chloride</i>
<b>PVD</b>	Physikalische Gasphasenabscheidung, <i>Physical vapor deposition</i>
<b>PVDF</b>	Polyvinylidenfluorid, <i>Polyvinylidene fluoride</i>
<b>RAIR</b>	Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie, <i>reflection absorption infrared spectroscopy</i>
<b>RCA</b>	Radio Corporation von Amerika, <i>Radio Corporation of America</i>
<b>Rec.</b>	Rückschreitwinkel, <i>Receding angle</i>
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop, <i>Scanning electron microscope</i>
<b>rms</b>	Quadratischer Mittelwert, <i>Root mean square</i>
<b>RNT</b>	Theorie der Zufallsnetzwerke, <i>Random network theory</i>
<b>RT</b>	Raumtemperatur, <i>Room temperature</i>
<b>SAM</b>	Selbstorganisierende Monolage, <i>self-assembled monolayer</i>
<b>SCA</b>	Statischer Kontaktwinkel, <i>Static contact angle</i>
<b>SE</b>	Oberflächenenergie, <i>Surface energy</i>
<b>SFE</b>	Oberflächenenergie, <i>Surface energy</i>
<b>SFT</b>	Oberflächenspannung, <i>Surface tension</i>
<b>Si</b>	Silizium, <i>Silicium</i>
<b>SLSG</b>	Kalknatron-Kieselglas, <i>Soda lime silica glass</i>
<b>TB</b>	Kippwinkel, <i>Tilting base</i>
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop, <i>Transmission electron microscope</i>
<b>TEOS</b>	Triethoxyoctylsilan, <i>Triethoxyoctylsilane</i>
<b>TEPS</b>	Triethoxyphenylsilan, <i>Triethoxyphenylsilane</i>
<b>TESBA</b>	Triethoxysilylbutyraldehyd, <i>Triethoxysilylbutyraldehyde</i>

<b>TDFS</b>	Tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl-1-trichlorosilan, <i>Tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl-1-trichlorosilane</i>
<b>TFT</b>	Dünnschichttransistor, <i>Thin-film transistor</i>
<b>TMOS</b>	Tetramethoxysilan, <i>Tetramethoxysilane</i>
<b>TOF-SIMS</b>	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie, <i>Time of flight-secondary ion mass spectrometry</i>
<b>TPOS</b>	Tetra-1-propoxysilan, <i>Tetra-1-propoxysilane</i>
<b>TR</b>	Testreihe, <i>Series of tests</i>
<b>TTFPS</b>	Triethoxy-(3,3,3 trifluoropropyl)silan, <i>Triethoxy-(3,3,3 trifluoropropyl)silane</i>
<b>UV</b>	Ultraviolett, <i>Ultraviolet</i>
<b>VOC</b>	Flüchtige organische Verbindungen, <i>Volatile Organic Compounds</i>
<b>XPS</b>	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
<b>ZS</b>	Zinnseite, <i>Tin side</i>
<b>Zn</b>	Zink, <i>Zinc</i>