

Mastergradsoppgave i Materialer, energi og nanoteknologi

*Kontroll av overflatefukting gjennom
strukturering og kjemisk modifisering av
overflater*

John André Sølvberg Louison



Omfang: 60 studiepoeng
Fysisk institutt
Det matematisk-naturvitenskaplige fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2015

+

«Alle mennesker streber av natur etter viten»

- Aristoteles

© John André Sølberg Louison

2015

Kontroll av overflatefukting gjennom strukturering og kjemisk modifisering av overflater

John André Sølberg Louison

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Representeralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Oppgaven har fokusert på ulike prosesser for å konstruere sterkt vannavstøtende og selvrensende overflater. Dette er en type overflater som vil bli mer og mer dominerende i alt fra mobiltelefoner til behandling av husvegger. Slike overflater krever et samspill mellom stor overflateruhet, mekanisk stabilitet og kjemisk funksjonalisering. Dette er alle aspekter som oppgaven kommer inn på.

Overflatene er blitt strukturert på mikro- og nanometernivå ved bruk av sot fra stearinlys. Fukteegenskapene til slike røe overflater har blitt karakterisert før og etter ytterligere belegning av SiO_2 og TiO_2 . Tynnfilmer av SiO_2 og TiO_2 har blitt bygget opp via gassfasereaksjoner. SiO_2 har blitt produsert med kjemisk dampdeponering (CVD) og TiO_2 med atomlagsdeponering (ALD). CVD prosessen av SiO_2 er undersøkt i noe mer detalj da den er relativt ny ved UiO. Fukteegenskapene til TiO_2 er undersøkt som funksjon av UV-belysning da TiO_2 kan vise fotokatalytiske egenskaper. Begge materialene er brukt som underlag for videre funksjonalisering med perfluorerte forbindelser. Fukteegenskapene til SiO_2 og TiO_2 overflater har blitt karakterisert både for flate, røe og kjemisk modifiserte overflater med perfluorerte forbindelser. Fem forskjellige perfluorerte silaner med varierende funksjonelle grupper og lengde på karbonkjede er brukt som lavenergetiske overflateaktive molekyler for å påvirke overflatefuktingen ytterligere. Før deponering ble fire ulike vaskemetoder prøvd ut for å bestemme hvordan dette påvirket reproduserbarheten til resultatene.

DFT (engelsk: *Density Functional Theory*) beregninger er blitt utført for å få innsikt i reaksjonsmekanismen mellom silaner og SiO_2 overflater, sammenlignet med tidligere publiserte eksperimentelle resultater av lignende alkylsilaner.

Ved å kombinere høy ruhet og funksjonalisering med molekyler som gir lav overflateenergi er det oppnådd overflater som viser sterkt vannavstøtende egenskaper. Fremgangsmåten vist i denne oppgaven er relativt enkel og har potensiale til å kunne skaleres opp.

Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved forskningsgruppen NAFUMA på Universitetet i Oslo. Oppgaven ble utført under programmet «Materialer Energi og Nanoteknologi» (MENA) ved fysisk/kjemisk institutt i tidsperioden august 2013 til juni 2015. Temaet for oppgaven ble foreslått av hovedveileder, Førsteamanuensis Ola Nilsen. Professor Finn Knut Hansen har vært medveileder i dette prosjektet.

Jeg vil takke Ola Nilsen for muligheten til å utføre en så spennende oppgave, og for all friheten til å utforske og prøve ut egne ideer. Jeg vil også takke Finn Knut Hansen for hjelp med kontaktvinkelmålinger og gode diskusjoner rundt overflatekjemi.

Jeg vil også takke Kristian Blindheim for hjelp med SEM analyse, Julie Nitsche Kvalvik og resten av hybridgruppen for gode diskusjoner, Øystein Slagtern Fjellvåg for hjelp med GIXRD målinger, Per-Anders Hansen for hjelp med UV-VIS og ellipsometrimålinger, Ponniah Vajeeston for hjelp med DFT beregninger og Fredrik Bø Nilsen for god lagånd, konkurranseinstinkt og korrekturlesning av oppgaven.

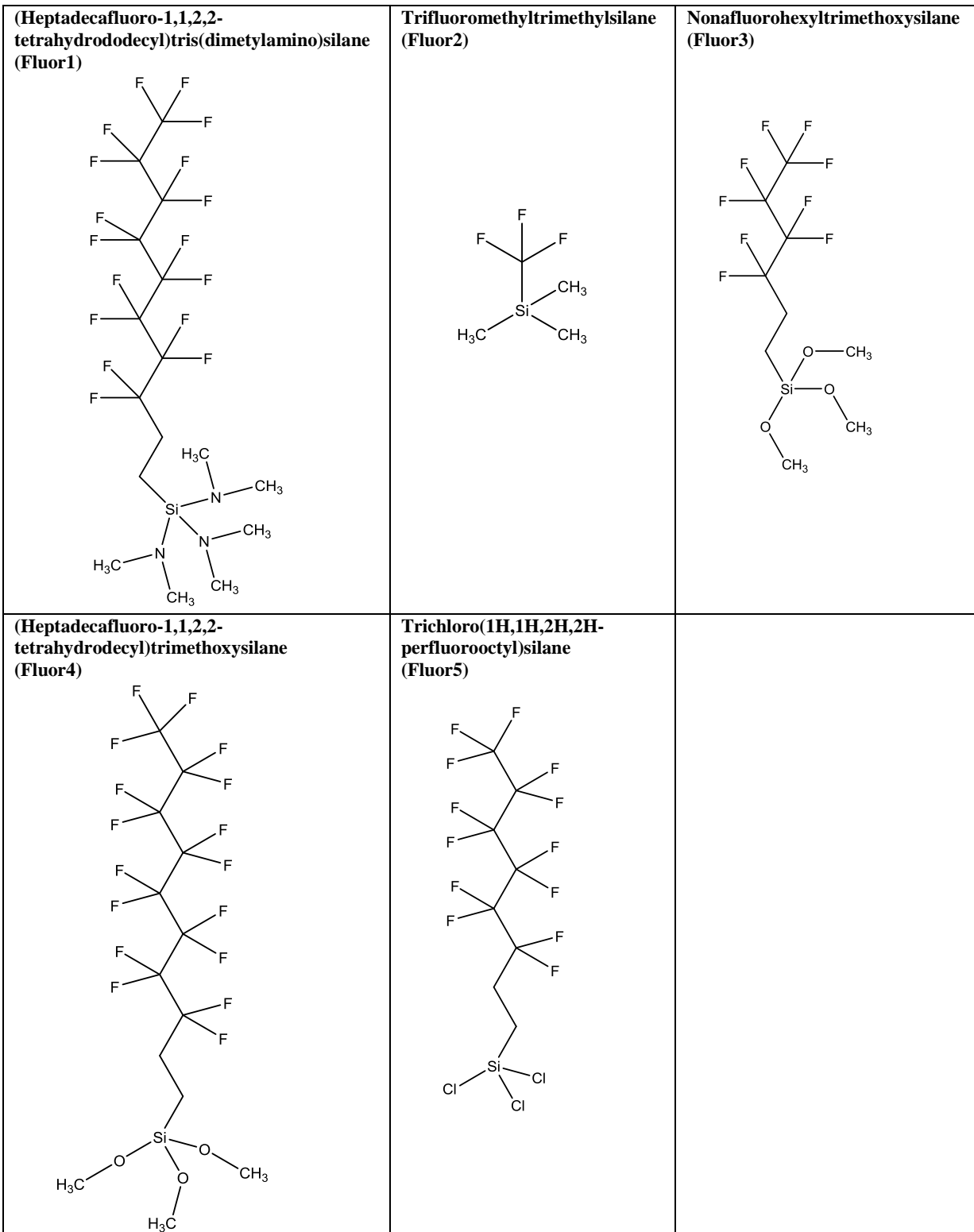
Til slutt vil jeg takke familie og venner og alle som har støttet meg gjennom hele løpet.

Forkortelser

Forkortelse	Engelsk navn	Norsk navn
A.u	Arbitrary units	
ALD	Atomic Layer Deposition	Atomlagsdeponering
CVD	Chemical Vapor Deposition	Kjemisk Dampdeponering
FEG	Field emission gun	
Fluor1	(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrododecyl)tris(dimetylamino)silane	
Fluor2	Trifluoromethyltrimethylsilane	
Fluor3	Nonafluorohexyltrimethoxysilane	
Fluor4	(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trimethoxysilane	
Fluor5	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane	
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction	Lavinnfallsvinkel røntgendiffraksjon
GGA	Generalized Gradient Approximation	Generalisert gradienttilnærming
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
SE	Spectroscopic Ellipsometry	Spektroskopisk Ellipsometri
SEM	Scanning Electron Microscope	Sveipeelektronmikroskop

TEOS Tetraethyl orthosilicate Tetraetylortosilikat

UV Ultra Violet Ultrafiolett



Figur 1: Strukturene til Fluor1-5. Forløperne er brukt til senkning av overflateenergi.

Innholdsfortegnelse

1	Innledning.....	1
1.1	Historie og bakgrunn	2
1.2	Tidligere brukte metoder	4
2	Metoder og teori.....	7
2.1	Overflateenergi	7
2.2	Fukting av overflater	8
2.3	Karakterisering av kontaktvinkel.....	11
2.4	Kjemisk Dampdeponering	13
2.4.1	Forløper for CVD	14
2.5	Sol-Gel prosess for å danne SiO ₂	15
2.6	Atomlagsdeponering.....	16
2.7	Spektroskopisk Ellipsometri.....	17
2.8	Sveipeelektronmikroskopi	20
2.9	UV-Vis.....	21
2.10	GIXRD.....	22
2.11	Materials Studio	23
3	Eksperimentelt.....	27
3.1	Instrumenter for karakterisering	27
3.1.1	Måling av kontaktvinkler	27
3.1.2	Spektroskopisk Ellipsometri	27
3.1.3	Sveipeelektronmikroskopi.....	28
3.1.4	UV-Vis	29
3.1.5	GIXRD	29
3.1.6	Materials Studio	30
3.2	Materialer.....	30
3.2.1	Substrat.....	30
3.2.2	Kjemikalier	31
3.3	Fremgangsmåte.....	33
3.3.1	CVD for dannelse av SiO ₂	33
3.3.2	ALD for dannelse av TiO ₂	34
3.3.3	Bygging av gassimpregneringsinstrument	35

3.3.4	Vaskeprosedyrer.....	36
4	Resultater.....	39
4.1	CVD for dannelse av SiO ₂	39
4.2	ALD for dannelse av TiO ₂	43
4.3	Strukturering av overflater.....	46
4.3.1	Sot som templat for en ru overflate.....	47
4.3.2	SiO ₂ belagt på karbon med CVD.....	50
4.3.3	TiO ₂ belagt på karbon med ALD.....	51
4.4	Modifisering av overflateenergi.....	53
4.4.1	Vaskeprosedyre.....	54
4.4.2	Senkning av overflateenergi med perfluorert silan som forløper for CVD.....	56
4.5	Kombinasjon av overflatestrukturering og senkning av overflateenergi med perfluorert silan.....	61
4.6	DFT beregninger på SiO ₂ og TiO ₂ overflater i reaksjon med perfluorert silan.....	65
4.6.1	Fluor1.....	67
4.6.2	Fluor2.....	69
4.6.3	Fluor3.....	71
5	Diskusjon.....	73
5.1	Kontroll av SiO ₂ vekst med CVD.....	73
5.2	Fukteegenskapene til TiO ₂ (anatas).....	74
5.3	Strukturering av overflater med sot som templat.....	75
5.4	Påvirkning av Vaskeprosedyrer.....	78
5.5	Reaksjonsmekanisme for perfluorert silan på SiO ₂ overflater.....	80
5.6	DFT beregninger.....	84
5.7	Fra laboratoriet til industrien.....	85
6	Konklusjon.....	87
7	Videre arbeid.....	89
	Litteraturliste.....	91
	Vedlegg 1 Beregning av standardavvik ved kontaktvinkelmålinger.....	97
	Vedlegg 2 Endring av kontaktvinkler etter 3 måneder.....	99
	Vedlegg 3 SEM bilder av overflater strukturert med sandpapir og sandblåsing.....	101
	Vedlegg 4 Sikkerhetsdatablad for Fluor1 – 5.....	105
	Vedlegg 5 Sikkerhetsdatablad for Kromsvovelsyre:.....	111

1 Innledning

Kombinasjonen av vannavstøtende og selvrensende overflater er relativt nye fenomener som har fått stor oppmerksomhet de siste årene. Mest trolig på grunn av alle applikasjonene de åpner for, som for eksempel aktive bilruter, mobilskjermer, brilleglass, vindusruter og mye mer. I tillegg inneholder feltet mye spennende overflatekjemi med muligheter for å kontrollere overflateenergi.

Den vannavstøtende effekten ble først oppdaget i naturen ved å studere bladene til forskjellige planter. Dette ga opphav til begrepet «Superhydrofobe overflater» som betegner overflater der vandrdåper lett kan rulle av. For at en overflate skal kunne betegnes som superhydrofob må den ha en kontaktvinkel på over 150° og en avrullingsvinkel på under 5° . Kontaktvinkelen til en dråpe måler hvilken form dråpen inntar på en overflate og sier noe om hvor godt dråpen trives på overflaten. Som en tommelfingerregel sies det at jo høyere kontaktvinkel jo mindre trives vandrdåpen på overflaten. Avrullingsvinkelen er et mål på hvor mye overflaten må vinkles for å få vandrdåpen til å rulle av.

Fenomenet ble først beskrevet for Lotusplanten som har gitt navnet Lotus effekten til superhydrofobe overflater. Etter oppdagelsen av Lotus effekten er det prøvd ut mange forskjellige metoder for å gjenskape slike overflater på andre materialer. Et viktig element i slike superhydrofobe overflater er at den er ru. Da vil det oppstå luftlommer mellom vannet og underlaget, som vil gjøre det lettere for dråpen og rulle av. I tillegg er det viktig å senke overflateenergien til overflaten. Altså er det kombinasjonen av strukturering og kjemisk modifisering av overflaten som gir overflaten en superhydrofob karakter.

Begrepene hydrofil og hydrofob beskriver tilstanden til en vandrdåpe på en overflate. Termene stammer fra gresk og latin der hydro betyr vann, fil betyr vennlig eller tiltrekkende og fob betyr redd for eller avstøtende. Disse begrepene vil gå igjen i denne oppgaven.

Hovedfokuset i denne oppgaven er rettet mot hydrofobe overflater, men den vil også, i noe mindre grad, ta for seg motsetningen, hydrofile overflater. De hydrofile overflatene har ikke fått like stor oppmerksomhet som de superhydrofobe, selv om også de byr på spennende applikasjoner. Fullstendig fukting av overflater er godt egnet til antidugging, biokompatible overflater og kan også vise selvrensende egenskaper.

I denne oppgaven vil det hovedsakelig bli brukt CVD for å belegge overflaten med diverse hydrofobe molekyler for å senke overflateenergien. I tillegg skal overflaten struktureres ved å bruke et lag med sot som templat. Soten gir en perfekt ru struktur som i kombinasjon med lav overflateenergi vil gi en superhydrofob overflate. Hvis målet er å oppnå en transparent overflate er det mulig å deponere SiO_2 eller TiO_2 på overflaten og deretter brenne bort karbonet.

Problemstillingen i denne oppgaven vil være å kartlegge fukteegenskapene til SiO_2 og TiO_2 før og etter strukturering av overflaten for å se hvilken virkning ruhet har på fukteegenskapene. Det vil også være et mål å prøve å kontrollere diverse CVD reaksjoner som oppbygging av SiO_2 lag og deponering av monolag med lavenergetiske molekyler. Slike lavenergetiske molekyler kan danne Langmuir-Blodgett monolag fra væskefasen. Det vil være et mål å prøve å kontrollere denne prosessen, via gassfase, med et hjemmelaget gassimpregneringsinstrument som vil bli bygget som en del av oppgaven. Fukteegenskapene vil bli karakterisert etter deponering av fem slike lavenergetiske molekyler. Til slutt vil alle teknikkene bli kombinert i håp om å konstruere en superhydrofob overflate. Prosedyren i denne oppgaven er i hovedsak basert på artikkelen skrevet av Xu Deng, Lena Mammen, Hans-Jürgen Butt og Doris Vollmer [1].

1.1 Historie og bakgrunn

Naturen byr på mange fantastiske og spennende fenomener, og i flere laboratorier rundt om i verden forskes det for å gjenskape disse. Utrykket biomimetikk ble først tatt i bruk av Otto Schmitt i 1957 [2]. Utrykket gjenspeiler ønsket om å kopiere naturens kjemiske kompetanse for å utnytte egenskapene i det dagligdagse liv. Schmitt observerte nerveceller i håp om å gjenskape de elektriske impulsene og bruke disse innen teknologi for diverse fysiske enheter. Selv om Schmitt fant opp ordet biomimetikk var han ikke den første som hadde et ønske om å gjenskape naturlige fenomener. Allerede for 3000 år siden ble det gjort forsøk på å kopiere naturen da håndverkere fra Kina prøvde å lage kunstig silke [3]. Den kanskje mest kjente biomimetiske oppfinnelsen er borrelåsen, som ble oppdaget av George de Mestral [3]. En dag han gikk tur med hunden observerte han at pelsen var full av borrar. Han undersøkte fenomenet og oppdaget hvordan krokene på borren heftet seg til løkkene i pelsen. Ut i fra disse observasjonene var han i stand til å utvikle borrelåsen.

Vannavstøting og selvrensing er områder som har fått mye oppmerksomhet de senere årene. Plantenes egenskap til å frastøte vann og rense seg selv er et resultat av en unik overflate naturen har brukt millioner av år på å perfektionere. Disse overflatene har vært vanskelig å undersøke på grunn av mangel på bra nok karakteriseringsutstyr. Barthlott og Neinhuis var de først som undersøkte fenomenet ved bruk av SEM da de karakteriserte planters evne til å rense seg selv [4]. Ved å karakterisere bladene på utallige planter og måle kontaktvinkelen på overflaten av disse, fant de ut at det var den unike overflatestrukturen i kombinasjon med den lave overflateenergien som ga grunnlaget for selvrenseeffekten og den sterke vannavstøtningen. Lotusbladene viste kontaktvinkler opp til 160° . En rekke andre blader fra diverse planter ble også karakterisert, men det var Lotusbladet som ga opphav til den såkalte superhydrofobe effekten også kjent som Lotus effekten.

Barthlott og Neinhuis i samarbeid med Wagner undersøkte også fukteeegenskapene til diverse insektinger [5]. Med SEM kunne de undersøke overflatestrukturen til insektene og se at det, i likhet med plantene, var den røe overflatestrukturen som hovedsakelig bidro til vannavstøting på insektingene. Det ble i tillegg observert små hår på overflaten til mange av insektenes vinger. Det samme har blitt observert på beina til vannløpere [6], en «hårlignende» struktur (steae) i mikro- og nanoregimet som induserer den vannavstøtende effekten.

I likhet med den superhydrofobe effekten oppstår superhydrofile overflater i naturen (kontaktvinkel $< 5^\circ$). Sammen representerer de superhydrofile og de superhydrofobe overflatene hver sin ende av fukteskalaen. Likevel har ikke de superhydrofile overflatene blitt like populære som sin motpart [7].

Neinhuis og Koch undersøkte planter med superhydrofile egenskaper i forbindelse med undersøkelsen av de superhydrofobe plantene [8]. Med en kombinasjon av mikro/nano overflatestruktur og høy overflateenergi kan flere typer planter oppnå superhydrofile egenskaper. I noen tilfeller er bruksområdet kun for å oppnå en høy vann-luft grenseflate for raskere fordamping av vann. I andre tilfeller er de hydrofile egenskapene designet for opptak av vann for planter uten røtter som for eksempel mose. Overflaten til mose (*Sphagnum squarrosum*) består av 10-20 μm porer i diameter som tillater den å ta opp vann opptil 20 ganger dens egen tørre vekt [8].

1.2 Tidligere brukte metoder

En rekke metoder har blitt prøvd for å gjenskape overflatestrukturen til lotusbladet, og andre planter som viser den samme effekten. Her gjengis et forenklet utvalg av disse.

I New York, på Vassar College, ble det satt opp en enkel lab øvelse for skoleelever der et lotusblad ble brukt som templat for å konstruere en egen overflate med lignende struktur [9]. Ved å smøre polymeren Polydimetylsiloksan (PDMS) over overflaten av lotusbladet for å så la det stivne, produserte de en negativ til bladets overflate. Denne negativen ble så brukt til å gjenskape overflatestrukturen til lotusbladet. Kopien av bladet ga en kontaktvinkel på rundt 151° som var gode resultater i forhold til det faktiske lotusbladet som ble målt til 150° (det har blitt rapportert høyere kontaktvinkler for lotusblader før [4]).

Et lignende prosjekt ble utført i Kina i 2013 med et risblad som templat [10]. Det ble brukt ZnO til å kopiere risbladstrukturen på et karbonsubstrat. Dette ble videre dyppet i fluorert silan for senkning av overflateenergi, og det ble oppnådd en kontaktvinkel på hele 164° . Denne kontaktvinkelen er større enn kontaktvinkelen til et naturlig risblad som ligger på 158° . I tillegg til risbladets høye kontaktvinkel har det blitt observert anisotropisk avfukting som følge av strukturen til mikropapillaen på overflaten [11]. Dette fører til at vandrdråpen kun vil rulle av bladet i en bestemt retning.

I Kina ble det rapportert en metode for å lage superhydrofobe og superoleofile tekstiler ved å bruke sol-gel metoden [12]. Dette er interessant med tanke på olje-vann separering ved for eksempel oljesøl, da en slik overflate vil tiltrekke olje og frastøte vann. Tetraetylortosilikat (TEOS) og 1,1,1,3,3,3-hexametyldisilasan (HMDS) ble brukt som forløpere for sol-gel prosessen for å lage en ru overflate med lav overflateenergi. Dette ga PET-tekstilen en superhydrofob karakter. Ved tilførsel av olje på de modifiserte PET-tekstilene ble det observert at all oljen ble trukket inn i stoffet (ingen kontaktvinkel ble observert). Grunnen til dette skyldes mest sannsynlig kapillæreffekten. En annen gruppe fra Kina prøvde å lage tekstiler med samme egenskaper med en annen metode. De valgte å kombinere elektrospinning og in-situ polymerisering for å oppnå målet [13]. Ved å bruke Celluloseacetat (CA) som forløper kunne de ved hjelp av elektrospinning lage membraner bestående av nanofibre. Disse membranene ble i sin tur dyppet i en løsning for polymerisering av fluorert polybenzoxazine med SiO_2 nanopartikler (F-PBZ/ SiO_2 NPs) på membranen. CA nanofiberene var i utgangspunktet hydrofile, så F-PBZ bidrar til senkning av overflateenergi og SiO_2 NPs

økte ruheten og skapte en superhydrofob overflate. Siden olje som regel har mindre overflatespenning (20-30 mN/m) enn vann (72,8 mN/m) [14], er det mulig å oppnå vannfrastøting og oljetiltrekning samtidig [15]. Hvis vann har en høyere kontaktvinkel enn 90° på en flat overflate, mens olje har en kontaktvinkel lavere enn 90° vil en ru overflate øke den hydrofobe effekten og samtidig øke den oleofile effekten i følge Wenzel [16] som er beskrevet i teoridelen i kapittel 2.2.

En gruppe fra universitetet i Tokyo rapporterte i 1997 en spennende metode for å lage superhydrofile TiO₂ overflater ved belysning av UV-stråling [17]. TiO₂ var hydrofilt i utgangspunktet (kontaktvinkel = 72°), men etter bestråling med UV lys spredte vannet seg fullstendig på overflaten. Det ble foreslått en teori om at UV-bestråling forårsaker oksygenvakanser i strukturen, som endrer Ti⁴⁺ til Ti³⁺. Ti³⁺ seter på TiO₂ overflater kan føre til dissosiativ adsorpsjon av vann [18]. Hvis dette er tilfellet vil vannet bli kjemisk adsorbent på overflaten og føre til at overflaten blir hydrofil.

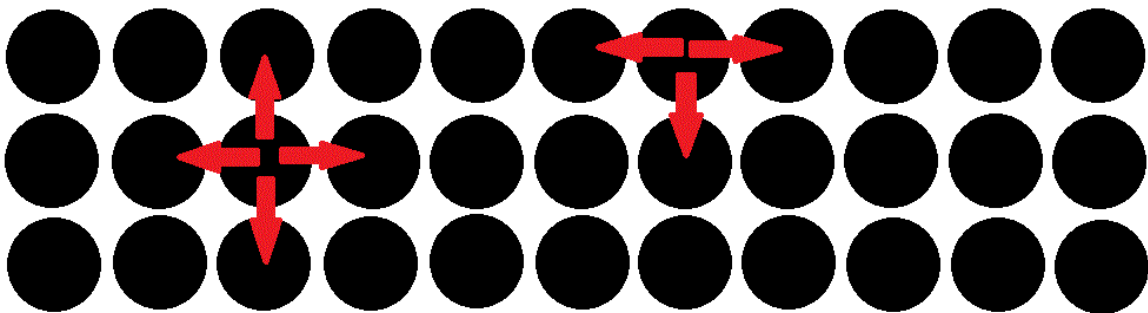
Da TiO₂ har en fotokatalytisk effekt er det rapportert overflater som kan gå fra superhydrofob tilstand til superhydrofil tilstand ved å belyse prøven med UV-lys. En gruppe fra Japan laget rødt TiO₂ filmer med Oktadodekylfosfonsyre (ODP) SAMs for å oppnå en lav overflateenergi [19]. De oppnådde først en kontaktvinkel på 173,6°. Etter belysning av UV-lys på overflaten ble det observert at den var blitt superhydrofil med kontaktvinkel = 0° ± 1°. De kunne da lage en maske og belyse overflaten på ønskede steder for å lage selektive superhydrofobe/superhydrofile mønstre på overflaten.

2 Metoder og teori

I dette kapitlet vil det først bli gjennomgått noe teori som er relevant med tanke på fukting av overflater. Deretter vil teorien bak syntesemetoder og karakteriseringsmetoder bli forklart. De spesifikke eksperimentelle detaljene som er relevant for denne oppgaven vil bli omtalt i kapittel 3.

2.1 Overflateenergi

Overflateenergien til et materiale er et resultat av energiforskjellen til atomene i bulk fase i forhold til atomene på overflaten [20]. I bulkfasen vil atomene oppleve lavest mulig energitilstand da de er omringet av naboatomer som maksimerer antall bindinger og sammen senker energien. I overflaten, derimot, er ikke atomet omringet på alle sider og de ser derfor etter annet materie som kan hjelpe dem å senke energien. Figur 2 illustrerer hvordan overflateatomene ikke har tilgang på like mange stabiliserende naboatomer som et atom i bulkfasen og dermed øker totalenergien til overflateatomet [21].



Figur 2: Illustrasjon av hvordan bulkatomer blir mer stabilisert av naboatomer enn overflateatomer. De røde pilene illustrerer tiltrekningskrefter som bidrar til senkning av den totale energien til atomet.

Det finnes flere årsaker til intermolekylære tiltrekningskrefter som kan gi bidrag til overflateenergi. Fowkes foreslo i 1962 at de forskjellige bidragene til overflateenergien til et materiale kan adderes slik at summen representerer den totale overflateenergien som er illustrert i ligning 2.1 [22]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^{ab} \dots \quad (2.1)$$

Der d = dispersjonskraft, p = polar kraft, h = hydrogenbindingskraft, i = induksjonskraft, ab = syre/base – kraft.

Kreftene som gir bidrag til den totale overflateenergien avhenger av egenskapene til materialet. Vann vil for eksempel hovedsakelig få bidrag fra γ^d , γ^h og γ^{ab} mens hydrokarboner kun vil få bidrag fra γ^d [22]. Alle materialer har bidrag fra γ^d uavhengig av andre bidrag og derfor spiller London dispersjonskrefter en stor rolle når det kommer til overflateenergi. Uttrykket for London dispersjonskrefter er oppgitt i ligning 2.2 [23]:

$$E_{AB} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha^A \alpha^B}{R^6} \quad (2.2)$$

Der E_{AB} er dispersjonskreftene mellom atom A og B, I_A og I_B er ioniseringspotensialet for atom A og B henholdsvis, α^A og α^B er polariseringen til de to atomene og R er den interatomære avstanden.

Fluorkarboner er et typisk organisk materiale med lav overflateenergi [24]. Siden Fluor har såpass høy elektronegativitet i forhold til karbon vil det oppstå en sterk dipol og minimalt med muligheter for polarisering. Av ligning 2.2 kan det da observeres at som følge av lav polarisering vil det oppstå en lav dispersjonskraft og en lav overflateenergi. Derfor er ofte fluorkarboner tatt i bruk når overflater skal modifiseres til en lavere overflateenergi. Det har blitt rapportert at Fluorkarboner gir den laveste beregnede overflateenergien på 6,7 mJ/m² som hittil er observert [14, 25].

2.2 Fukting av overflater

Når en væskedråpe fukter en fast overflate vil den spre seg på overflaten som følge av overflateenergien til underlaget, væsken og grenseflatespenningen mellom væsken og underlaget [26]. Spredningen uttrykkes med spredningskoeffisienten S:

$$S_{12} = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \quad (2.3)$$

γ_2 = overflateenergien til det faste underlaget i kontakt med luft.

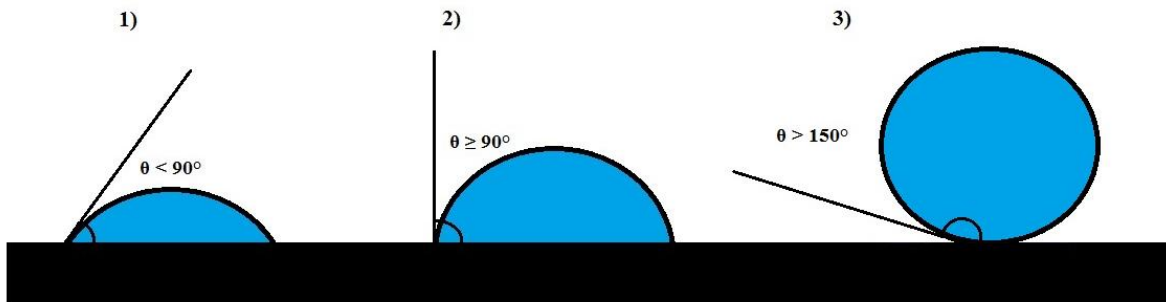
γ_1 = overflatespenningen til væsken i kontakt med luft.

γ_{12} = grenseflatespenningen mellom væsken og det faste underlaget.

Når $\gamma_2 < \gamma_1 + \gamma_{12}$ blir væsken delvis spredd på overflaten, og når $\gamma_2 \geq \gamma_1 - \gamma_{12}$ blir væsken fullstendig spredd på overflaten. Det var Young som først kom med relasjonen mellom overflateenergi og kontaktvinkelen θ i 1805, som vist i ligning 2.4 [27]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_2 - \gamma_{12}}{\gamma_1} \quad (2.4)$$

Kontaktvinkelen til dråpen blir målt inni dråpen som illustrert i Figur 3 og bestemmer om underlaget er hydrofilt, hydrofobt eller superhydrofobt. Hvis kontaktvinkelen er under 90° (nr. 1 i Figur 3) er underlaget hydrofilt. Hvis kontaktvinkelen er over 90° (nr. 2 i Figur 3) er underlaget hydrofobt. Hvis kontaktvinkelen er over 150° (nr. 3 i Figur 3) er underlaget superhydrofobt.



Figur 3: Kontaktvinkelen til en vanddråpe på en overflate. 1) $\theta < 90^\circ$ tilsier et hydrofilt underlag. 2) $\theta \geq 90^\circ$ tilsier et hydrofobt underlag. 3) $\theta \geq 150^\circ$ tilsier et superhydrofobt underlag.

En mer detaljert beskrivelse av tilstandene er oppgitt i Tabell 1 [28]:

Tabell 1: Forskjellige tilstander til vann på en fast overflate

Tilstand:	Væske:	Kontaktvinkel:
Superhydrofil	Vann	$\theta < 10^\circ$
Hydrofil	Vann	$10^\circ < \theta < 90^\circ$
Hydrofob	Vann	$90^\circ < \theta < 150^\circ$
Superhydrofob	Vann	$\theta > 150^\circ$
Superamfifob	Vann og olje	$\theta > 150^\circ$

Siden overflateenergien er fri energi per arealenhet mente Robert Wenzel at overflateruhet må bli tatt med i beregningen av kontaktvinkelen [16], i motsetning til Youngs versjon (ligning

2.4) der en ideell flat overflate er tatt i betraktning. En ru overflate derimot, vil føre til et større «faktisk overflateareal» enn det «projiserte overflatearealet». Wenzel nevner et eksempel der en ru overflate gir et dobbelt så stort areal som den projiserte overflaten. Siden overflateenergien kan oppgis som J/m^2 (energi per areal) vil jo energien være dobbelt så stor i tilfellet med denne ru overflaten. Wenzel introduserer derfor et nytt ledd, r , til Young's ligning der r er definert:

$$r = \text{ruhetsfaktor} = \frac{\text{Faktisk overflate}}{\text{geometrisk overflate}} \quad (2.5)$$

Siden r bare påvirker γ_2 og γ_{12} , kan den modifiserte Young's ligning skrives slik:

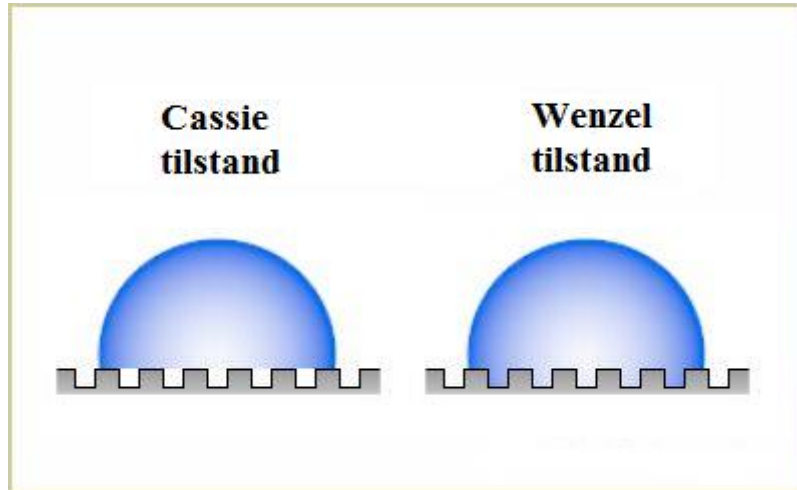
$$\cos \theta = \frac{(\gamma_2 - \gamma_{12}) * r}{\gamma_1} \quad (2.6)$$

Ligning 2.6 blir kalt Wenzels ligning. Hvis $\theta < 90^\circ$ på en glatt overflate, så vil en ru overflate av samme materiale gi en reduksjon i kontaktvinkel. Dette er på grunn av et større areal av en hydrofil overflate. I motsatt tilfelle, der $\theta > 90^\circ$, vil kontaktvinkelen øke som følge av økt ruhet. Dette skjer fordi arealet av en hydrofob overflate økes og gjør det mindre gunstig for vandrdråpen å befinne seg der.

Cassie og Baxter kom i 1944 med en utvidet form av Wenzels ligning [29], der porøsitet er tatt i betraktning. Porøsiteten gjør at det kan oppstå luftlommer mellom vannet og det faste underlaget. Dette vil føre til en reduksjon i arealet av vann som er i kontakt med den faste overflaten, overflatefaktoren r_1 vil reduseres og den nye væske/luft grenseflaten r_2 vil øke.

$$\cos \theta^* = r_1 \cos \theta - r_2 \quad (2.7)$$

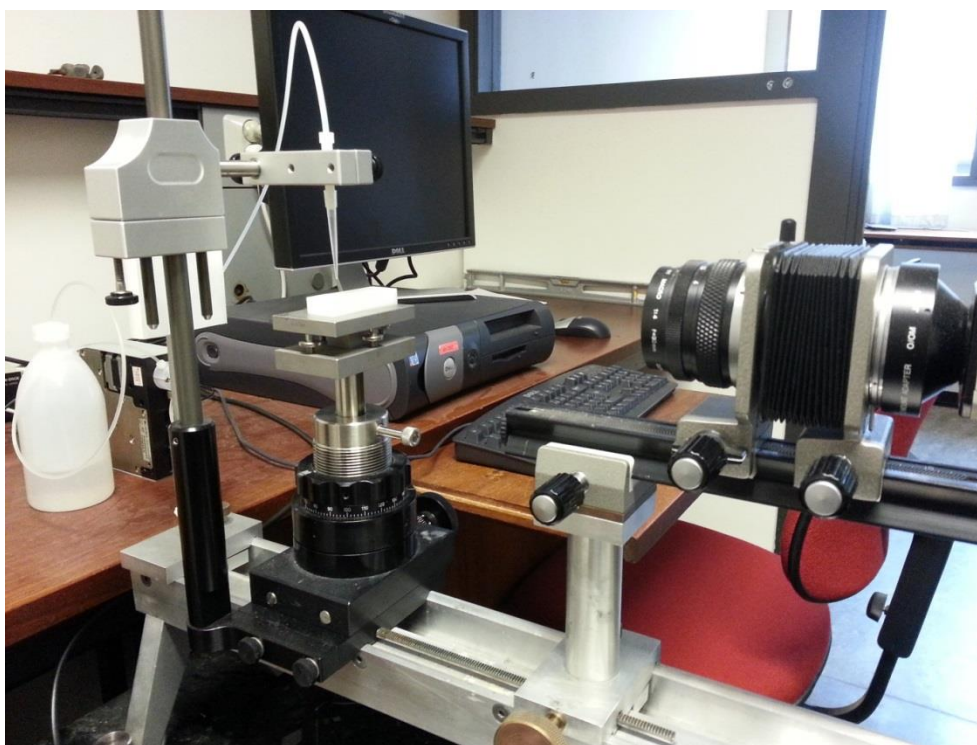
Der r_1 er overflatefraksjonen av fast stoff i kontakt med væsken, r_2 er overflatefraksjonen av luft i kontakt med væsken og $\cos \theta$ er fra ligning 2.4 (dvs. kontaktvinkelen på et flatt underlag). Denne ligningen beskriver heterogene overflater der vannet kommer i kontakt med både fast stoff og luft på underlaget, i motsetning til Wenzels homogene tilfeller der vannet kun er i kontakt med de faste stoffet på underlaget. Figur 4 illustrerer forskjellen på Cassie-Baxter sin modell og Wenzel sin modell:



Figur 4: Figuren viser en vanddråpe på et ruglete underlag i to forskjellige tilstander. Til venstre er tilstanden som Cassie og Baxter har foreslått (heterogent underlag) og til høyre er tilstanden Wenzel beskriver (homogent underlag). Bildet er hentet fra hjemmesiden til ramé-hart instrument co. [30].

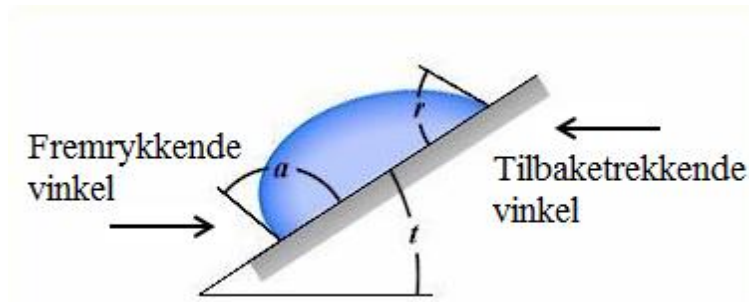
2.3 Karakterisering av kontaktvinkel

For å beregne kontaktvinkelen til en dråpe på et underlag ble det brukt et goniometer. Et goniometer er en vinkelmåler og blir brukt i flere karakteriseringsmetoder der vinkelen er den sentrale informasjonen som blir uthentet. Den enkleste formen for et goniometer er to linjaler som er knyttet sammen i et ledd. I denne oppgaven har en annen form for goniometer blitt brukt, nemlig den som beregner kontaktvinkelen til en dråpe på en overflate. Oppbygningen til instrumentet er veldig enkelt. Instrumentet består av et kamera, en prøveholder, en lyskilde bak prøveholderen, en vanddispenser og en sprøytespiss over prøveholderen. Oppsettet er vist i Figur 5. Det viktigste å passe på når et goniometer settes opp er at prøveholderen er plassert horisontalt i vater. På denne måten vil ikke kontaktvinkelen bli påvirket av at dråpen blir deformert til en av sidene. Hele oppsettet er koblet til en data med et program som styrer det meste. Når prøven er plassert på prøveholderen kan vann bli pumpet ut av sprøytespissen via dispensereren. Mengden med vann som blir pumpet ut bestemmes i programmet som også beregner kontaktvinkelen til dråpen.



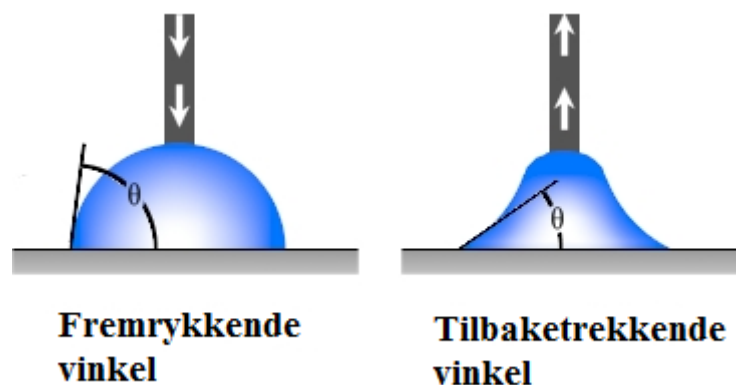
Figur 5: Goniometer med design fra ramé-hart instruments co. brukt til å måle kontaktvinkler i oppgaven

Noen goniometre er designet slik at prøveholderen kan vinkles [30]. På den måten er det mulig å måle to kontaktvinkler på hver side av dråpen som illustrert i Figur 6. Den nederste kontaktvinkelen, kalt den fremrykkende vinkelen, vil alltid være større enn den tilbaketrekkende vinkelen. Rett før dråpen triller av kan den maksimale fremrykkende og tilbaketrekkende vinkelen bli målt. Differansen mellom den fremrykkende- og tilbaketrekkende vinkelen blir kalt kontaktvinkelhysterese. Hvis differansen mellom de to vinklene er stor er hysterese stor, og har vinklene nesten lik verdi er hysterese lav. Kontaktvinkelhysterese oppstår når ulike overflatekjemi oppstår forskjellige steder på samme overflate [31]. Det vil si at prøven har en kjemisk heterogen overflate. De forskjellige kjemiske miljøene kan derfor foretrekke forskjellige kontaktvinkler og dråpen kan da innta flere metastabile posisjoner på overflaten. Dette kan i sin tur resultere i høy hysterese. Siden ingen overflater er ideelle oppstår dette fenomenet på så og si alle overflater.



Figur 6: En vandråpe på et vinklet underlag vil vise maksimal og minimal termodynamisk stabil kontaktvinkel rett før dråpen triller. Her representerer a den fremrykkende (maksimal) kontaktvinkelen, r den tilbaketrekkende (minimal) kontaktvinkelen og t vinkelen til underlaget. Bildet er en modifisert versjon fra ramé-hart sin hjemmeside [30].

Goniometeret brukt i denne oppgaven hadde ikke vinklingsfunksjon på prøveholderen. Den fremrykkende vinkelen kan da måles ved å øke volumet til dråpen rett før kontaktvinkelen blir målt. Den tilbaketrekkende vinkelen kan bli målt på tilsvarende måte ved å minke volumet til dråpen rett før kontaktvinkelen blir målt. Den tilbaketrekkende vinkelen vil ikke gi noe godt resultat i og med at dråpen vil deformeres som vist i Figur 7 [30].



Figur 7: Fremrykkende vinkel målt ved å øke volumet til dråpen (venstre), og tilbaketrekkende vinkel målt ved å minke volumet til dråpen (høyre). Bilde er en modifisert versjon fra ramé-hart sin hjemmeside [30].

2.4 Kjemisk Dampdeponering

I denne oppgaven blir kjemisk dampdeponering mye brukt. Både til å deponere SiO_2 tynnfilmer, og for å deponere monolag av perfluorert silan for senkning av overflateenergi. Utførelsen av disse to prosessene vil bli forklart i kapittel 3.3 som tar for seg eksperimentelle metoder.

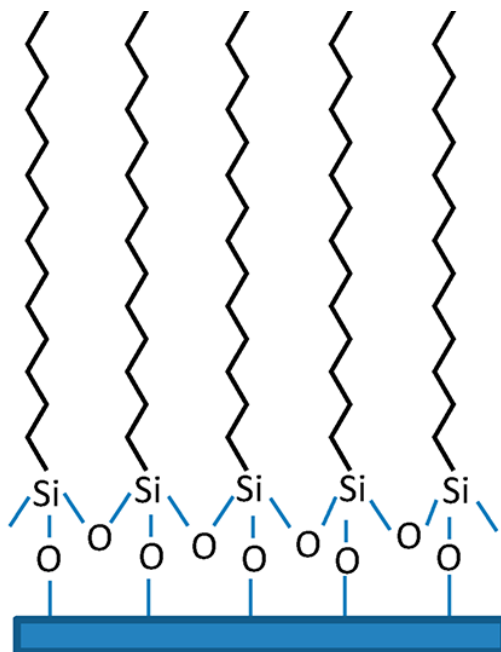
Kjemisk Dampdeponering (CVD) er en teknikk der reaktanter, kalt forløpere, blir introdusert i gassfase for så å reagere på et fast substrat og danne en tynnfilm [32]. Dette skjer oftest under inerte betingelser slik at ingen uønskede reaksjoner finner sted. Substratene, som består av et ønskelig materiale som for eksempel glass eller silisium, blir lagt inne i et reaksjonskammer. Dette kammeret blir pumpet ned til vakuum for å opprettholde de inerte betingelsene. Videre kan en eller flere forløpere bli introdusert til kammeret via gassfase. I noen tilfeller blir en inert bæregass brukt, for eksempel nitrogen, for å transportere forløperen til reaksjonskammeret. En annen mulighet er å plassere de ønskede forløperne i reaksjonskammeret med substratene før kammeret blir pumpet ned. Forløperne vil da fordampe i reaksjonskammeret og reagere på substratet. Hvis damptrykket til forløperen ikke er tilstrekkelig for fordamping ved romtemperatur kan reaksjonskammeret varmes opp.

Reaksjonene ved CVD vil mest sannsynlig skje over alt i reaksjonskammeret, inkludert på overflaten av substratet. I noen tilfeller kan uønskede reaksjoner rundt om i kammeret unngås ved å varme opp kun substratet. Dette gjelder for øvrig tilfeller der forløperen trenger en viss temperatur for å kunne dekomponere og bli kjemisk adsorbent på overflaten. I denne oppgaven ble nesten alle CVD forsøkene utført i romtemperatur da alle forløperne hadde høyt damptrykk. Når en reaksjon skal utføres fra gassfase ligger mye av ansvaret på forløperen. Det vil derfor bli forklart mer i detalj under hva som kreves av en god forløper.

2.4.1 Forløper for CVD

En forløper for CVD reaksjon har flere krav for å oppnå best mulig resultat. Forløperen skal helst være i væskeform [32] siden den da opptar relativt lite plass og det oppnås en jevn fordampningsrate. Det er viktig at forløperen har et tilstrekkelig damptrykk så det ikke blir brukt for mye energi på å fordampe væsken før den føres inn i reaksjonskammeret. Som nevnt tidligere har fluorkarboner lav overflateenergi og er derfor veldig flyktige og egner seg bra som forløpermateriale. Det er viktig at forløperen er stabil i gassfase så den ikke dekomponerer før den når reaksjonskammeret. Hvis det blir brukt mer enn en forløper er det viktig å passe på at de ikke reagerer i gassfase, men heller reagerer eller dekomponerer på substratet. En forløper må kunne kjemisk adsorberes på substratet og alle eventuelle biprodukter må lett kunne fjernes gjennom gassfasen så ingen uønskede reaksjoner finner sted. Det er selvsagt en stor fordel om forløpere og produkter etter reaksjonen ikke er giftige.

I denne oppgaven er det brukt forskjellige silisiumbaserte forbindelser med fluorkarbonkjede i enden. Silisium fungerer som en god link mellom den organiske fluorkarbonkjeden og overflaten den skal bindes til [33]. Silisium har også gode klebende egenskaper som gjør at den lett vil kunne binde seg til overflaten som vist i Figur 8 for alkylsiloksan.



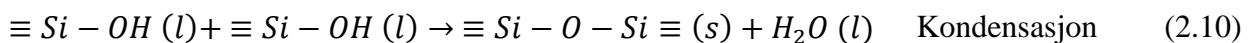
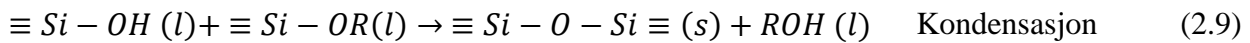
Figur 8: Alkylsilan bundet til en glassoverflate [34].

2.5 Sol-Gel prosess for å danne SiO_2

For å lage SiO_2 tynnfilm med CVD ble det tatt utgangspunkt i den kjente sol-gel prosessen for å danne silikagel. Sol-gel er originalt en reaksjon som blir utført i væskefase, men ved å sende inn de samme reaktantene i form av forløpere for en CVD reaksjon kan den samme prosessen bli utført i gassfase.

Sol-gel metoden går ut på at kolloidale partikler suspendert i en løsning, kalt en sol, går gjennom en gelingsprosess for å danne en gel [32]. Gelingsprosessen består av flere steg der reaktantene først går gjennom hydrolyse og kondensasjon som det er oppgitt eksempler på i ligning 2.8-2.10. Dette steget er starten på en polymerisering som fører til at løsningen etter tid vil bli en gel. Reaksjonene er katalysert av enten syre som vil føre til en fiberlignende polymerisering, eller base som vil føre til polymerisering i alle retninger. Det vil ikke dannes en gel i prosessen utført i denne oppgaven da reaksjonen blir utført i gassfase. Det vil derimot

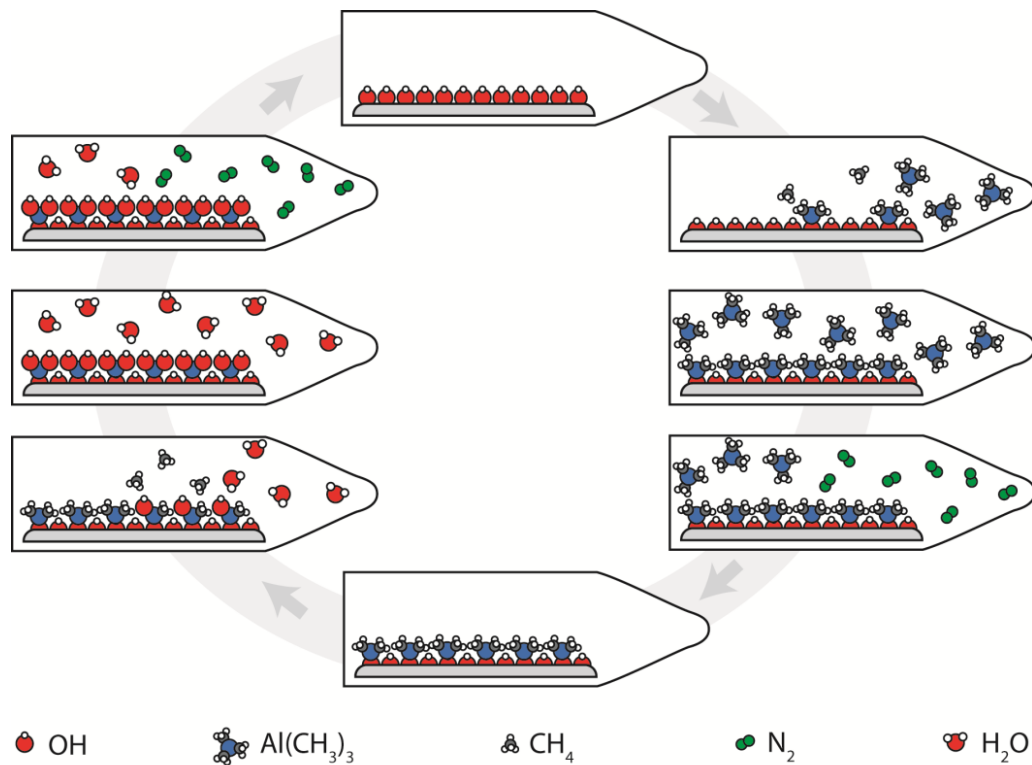
skje en polymerisering på substratet som fører til dannelse av SiO₂ tynnfilm. Ligning 2.8-2.10 beskriver hydrolyse og kondensasjonssteg for en sol-gel polymerisering i væskefase.



2.6 Atomlagsdeponering

I denne oppgaven vil atomlagsdeponering (ALD) bli brukt for å danne tynnfilmer av TiO₂. Prosessen er godt kjent i gruppen og vil bli beskrevet i enkelhet under.

Atomlagsdeponering er en undergruppe av CVD [32]. ALD teknikken går ut på å bygge en struktur opp atomlag for atomlag. Med ALD oppnås derfor en mer kontrollert vekst enn CVD. I en ALD prosess blir en forløper ført inn i et reaksjonskammer via gassfase. Forløperen reagerer med overflaten til substratet og blir kjemisk adsorbent. Bare ett lag med reaktanter kan kjemisk adsorberes til overflaten, deretter kan reaktantene videre fysisk adsorberes til det første monolaget av reaktanter. Etter at første forløper har reagert med overflaten, tømmes kammeret for reaktanter, biprodukter og fysisk adsorbent forløper ved å rense med en inert gass. Forløper nr. 2 kan nå bli introdusert til kammeret og vil reagere med monolaget som har blitt dannet av forløper nr. 1. Etter denne reaksjonen vil kammeret nok en gang bli tømt ved hjelp av inert gass og det er klart for å pulse inn den første forløperen igjen. Prosessen som er blitt beskrevet kalles en syklus, og ved å bestemme antall sykler for eksperimentet kan tykkelsen på filmen som blir dannet bli kontrollert. En illustrasjon av prosessen er vist i Figur 9. Prosessen beskrevet i figuren beskriver dannelsen av Al₂O₃ tynnfilm med forløperne Al(CH₃)₃ og vann. N₂ er brukt som inert gass og CH₄ er biproduktet etter reaksjon mellom Al(CH₃)₃ og OH gruppene på underlaget.

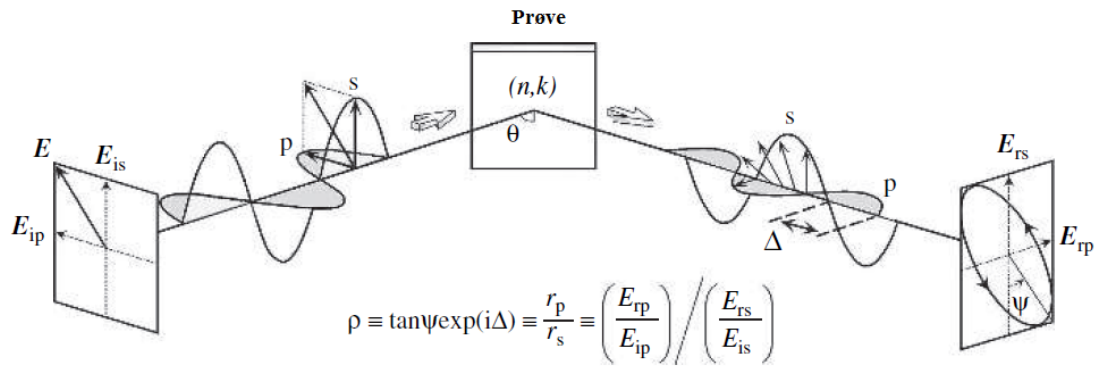


Figur 9: Illustrasjon av en syklus i en ALD prosess for dannelse av Al_2O_3 film med $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ og vann som forløpere. Figuren er hentet fra [35].

2.7 Spektroskopisk Ellipsometri

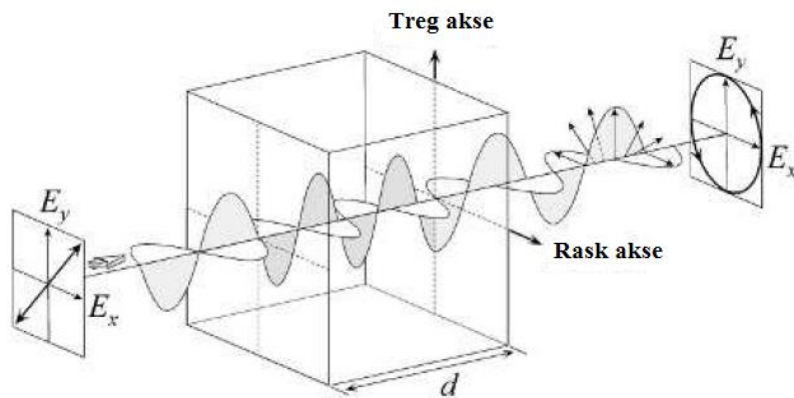
Spektroskopisk ellipsometri er en optisk karakteriseringsmetode der refleksjon av lys brukes for å karakterisere en rekke fysiske egenskaper som båndgapstruktur, optiske konstanter og film tykkelsen til diverse materialer. Det finnes forskjellige typer ellipsometere der lyskilden varierer i bølgelengde eller polarisering [36].

Ellipsometeret brukt i denne oppgaven bruker hvitt planpolarisert lys, der eneste ønskede formål er å finne tykkelsen på tynnfilm. Det planpolariserte lyset består av en p komponent som oscillerer i et plan som står vinkelrett på prøven og en s komponent som oscillerer i et plan som ligger parallelt med prøven. Det vil si at s og p komponenten har utslag vinkelrett på hverandre. Dette er illustrert i Figur 10.



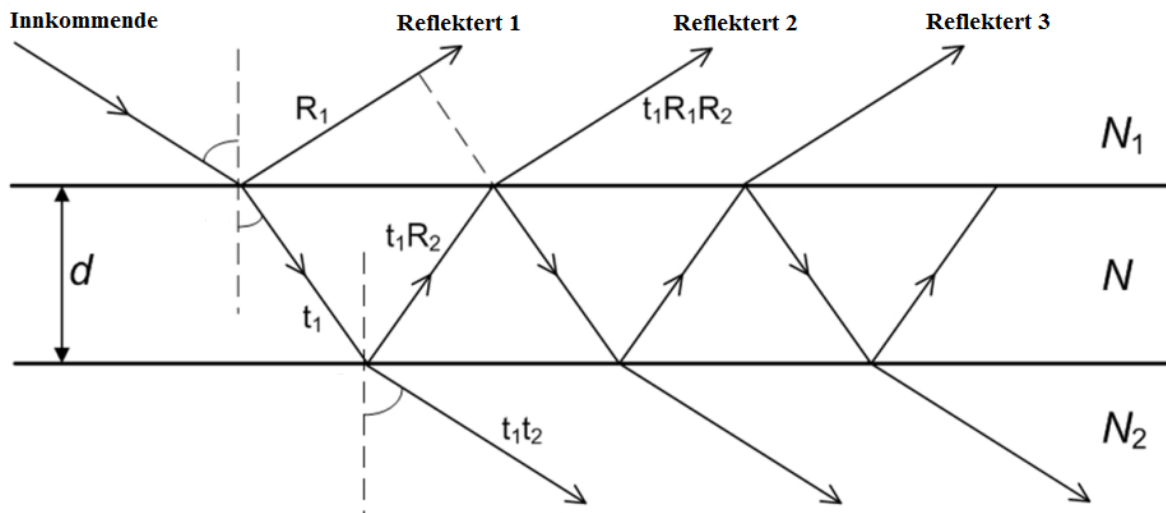
Figur 10: p og s planpolarisert lys som innkommende stråle endrer polarisasjon etter å ha blitt reflektert. Dette medfører en faseendring mellom p og s og en endring i intensitet fra p og s bidraget [36].

p og s komponenten til den innkommende lysstrålen vil reflekteres i forskjellige hastigheter i kontakt med en tynnfilm og det vil resultere i en endring i polarisasjon. Et medie med en annen brytningsindeks enn luft kan reflektere lys forskjellig hvis strålen inntreffer vinkelrett på prøven eller parallelt med prøven. Figur 11 viser hvordan en prøve kan endre polarisasjonen til lys.



Figur 11: Endring i polarisasjon via en prøve som lar lys med utslag i x retning passere raskere enn lys med utslag i y retning [36].

Når den innkommende lysstrålen treffer prøven vil noe bli reflektert og noe transmittert. Figur 12 illustrerer en innkommende lysstråle som blir reflektert og transmittert i møtet med en transparent film. N, N₁ og N₂ representerer henholdsvis film, luft og substrat. Graden av reflektert og transmittert lys avhenger av brytningsindeksen til materialet.



Figur 12: Innkommende planpolarisert lys som blir reflektert og transmittert flere ganger. N , N_1 og N_2 representerer forskjellig materie. Modifisert bilde fra [37].

I likhet med endringen i polarisering beskrevet over vil også refleksjonen være forskjellig for p og s polarisert lys gjennom en tynnfilm. I ligning 2.11 representerer R^p det totale reflekterte lyset fra p-komponenten og R^s det totale reflekterte lyset fra s-komponenten [37].

$$\frac{|R^p|}{|R^s|} = \tan \Psi \quad (2.11)$$

Ψ er forholdet av reflektert lys mellom p og s komponenten. Figur 10 viser hele prosessen der både polarisering og intensitet endres for p og s komponentene i kontakt med prøven.

De optiske konstantene for tynnfilmen kan bli beregnet ved bruk av en optisk modell. Verdiene i modellen blir bestemt ut ifra ψ og Δ . I denne oppgaven har Cauchy funksjonen blitt brukt som optisk modell, oppgitt i ligning 2.12:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (2.12)$$

Der n er brytningsindeksen og λ er bølgelengden på lyset.

Ved å endre på parameterne A , B og C kan modellen bli tilpasset med de beregnede verdiene. Videre kan Braggs lov (oppgitt i ligning 2.13) bli brukt for å finne filmtykkelsen.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (2.13)$$

Der d er filmtykkelsen, θ er innfallsvinkelen til innkommende lysstråle, n er brytningsindeksen og λ er bølgelengden til lyset.

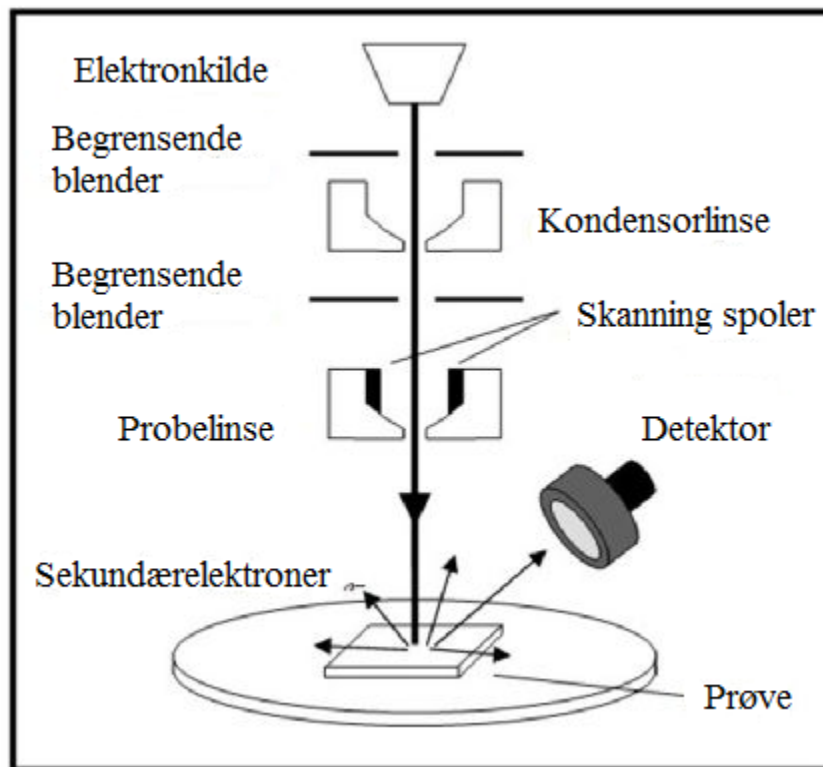
2.8 Sveipeelektronmikroskopi

Sveipeelektronmikroskopi (SEM) er en godt egnet metode for å studere overflatestrukturen til prøver. SEM er designet slik at den viser et visuelt bilde av overflaten til prøven som skal studeres. Ved hjelp av skyggebelegging og kontrast viser SEM et bilde av overflatetopografien til prøven tilpasset menneskers syn og oppfatningsevne [38]. En elektronstråle blir sendt mot prøven og en rekke forskjellige elektroner blir reflektert tilbake til detektoren. Denne informasjonen gir grunnlaget for bildet som blir vist.

Når elektronstrålen treffer prøven oppstår flere scenarier. I overflaten blir ofte elektroner i ytre skall fra prøven eksitert og sendt tilbake til en detektor. Disse elektronene kalles sekundælektroner. Da dette ofte skjer i overflaten av prøven gir dette god oppløsning for topografi på prøven. De elektronene som når lenger ned i prøven har en tendens til å bli bøyd av det magnetiske feltet til atomene i prøven. Den uelastiske spredningen av elektronet sørger for at ingen energi går tapt. Når disse høyenergetiske elektronene blir fanget opp blir de kalt tilbakespredte elektroner. I tillegg til informasjonen fra elektronene blir det også observert emisjon av røntgenstråling fra prøven som følge av den innkommende elektronstrålen. Røntgenstrålingen kan gi informasjon om den kjemiske sammensetningen til prøven.

I Figur 13 er oppsettet til en SEM vist. I toppen av figuren er det plassert en elektronkilde. Det er to måter å utvinne elektroner for SEM. Den ene er en varmebasert elektronkilde kalt *Thermionic Gun* på engelsk. Ved å varme opp et LaB_6 (eller wolfram filament) kan elektroner utvinnes. Den andre metoden bruker også et wolfram filament, men istedenfor oppvarming blir det brukt et sterkt elektrisk felt for å frembringe tunnelering av elektroner fra filamentet som videre blir fokusert av en anode. Denne metoden heter på engelsk *Field Emission Gun* (FEG) og gir en høyere konsentrasjon av elektroner enn den varmebaserte elektronkilden. Videre blir elektronstrålen fokusert av elektromagnetiske kondensorkondensorer. Før elektronstrålen når prøven må den gjennom probelinsen. Diameteren på probelinsen bestemmer oppløsningen

på bildet som blir uthentet basert på informasjonen til de detekterte elektronene. Siden FEG gir en høy konsentrasjon av elektroner kan det brukes en smal probelinse og dermed kan en høy oppløsning oppnås. Andre parametere som astigmatisme og sfærisk- og kromatisk avvik vil føre til dårlig oppløsning for bilde. Kromatisk avvik er det ikke så mye av da det er elektroner som blir brukt som karakteriseringskilde. Sfærisk avvik derimot kan oppstå og det er derfor brukt blendere for å oppnå en mest mulig uniform elektronstråle.



Figur 13: Enkel skisse av oppbygningen til et Sveipeelektronmikroskop. Bildet viser viktige komponenter som elektronkilde, elektromagnetisk linse (kondensorlinse) objektiv og detektor. Bildet er en modifisert versjon fra [39].

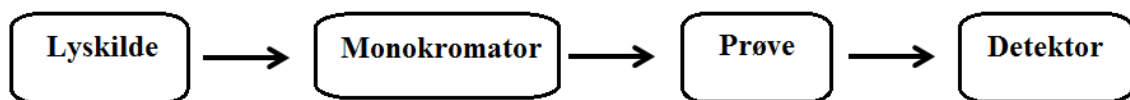
Som nevnt i innledningen i kapittel 1.1 var SEM et viktig verktøy som måtte til for å studere overflatene til planter [4]. SEM er fortsatt et viktig instrument for å karakterisere overflater og er hyppig brukt i denne oppgaven.

2.9 UV-Vis

UV-Vis spektroskopi bruker elektromagnetisk stråling i UV og synlig lys område for å karakterisere prøver. Metoden kan brukes for en rekke karakteriseringer som konsentrasjon av

en prøve i et medium, bestemmelse av båndgap for nanopartikler, måle transmittans til transparente tynnfiler, med mer [39]. Det er også muligheter for å øke bølgelengden til strålingen slik at IR området kan bli karakterisert. I denne oppgaven har kun synlig lys og UV området vært interessant da kun transmittansen av materialer har blitt karakterisert med tanke på hvor transparent det er.

Oppsettet til et UV-Vis spektroskop er vist i Figur 14. Elektromagnetisk stråling blir generert av en lyskilde i form av en lampe. Spektrometeret har ofte flere lyskilder for UV, synlig lys og IR områdene [40]. Lyset passerer en monokromator før den treffer prøven slik at transmittansen for hver enkelt bølgelengde kan detekteres. Etter at lyset har transmittert gjennom prøven måles intensiteten til den transmitterte strålen med en detektor. Transmittansen, T , som blir målt er gitt ved $T = \frac{I}{I_0}$, der I_0 er intensiteten til den innkommende strålen og I er intensiteten til den transmitterte strålen.



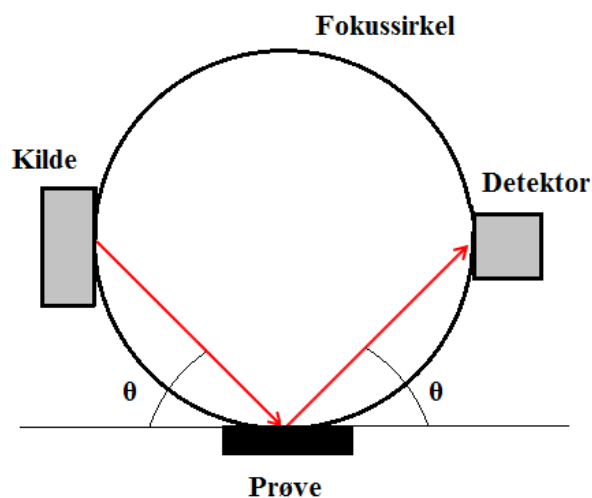
Figur 14: Enkel skisse av oppsettet i et UV-Vis spektrometer.

Ved å måle transmittansen til en transparent tynnfilm kan det oppstå interferens. Dette oppstår som følge av faseforskyvning av lyset i kontakt med grenseflaten luft/film og film/substrat. Ved destruktiv interferens observeres en minskning i transmittans og ved konstruktiv interferens oppstår en økning i transmittans. Dette ble observert i denne oppgaven (se Figur 24).

2.10 GIXRD

Lavinnfallsvinkel røntgendiffraksjon, GIXRD (engelsk: *Grazing incidence X-Ray Diffraction*), er en form for XRD som er mye brukt for karakterisering av tynne filmer [41]. I XRD beveger røntgenstrålen seg og detektoren seg i forhold til hverandre som vist i Figur 15. Intensiteten til den reflekterte røntgenstrålen blir målt som funksjon av innfallsvinkelen til den

innkommende røntgenstrålen og vinkelen til detektoren som fanger opp den reflekterte strålen [38].



Figur 15: Oppsett for XRD. Kilden for røntgenstrålene og detektoren beveger seg langs fokussirkelen og spenner over en rekke forskjellige vinkler (θ) i forhold til prøven. Figuren er basert på figur 2.17 fra [38].

Med GIXRD velges en lav innfallsvinkel til å begynne med og holdes konstant gjennom hele analysen. Detektoren beveger seg i et vinkelspenn i forhold til prøven, som ved vanlige XRD målinger. Intensitetene målt av detektoren blir da plottet som en funksjon av vinkelen til detektoren i forhold til prøven. Hvis prøven har en krystallstruktur vil forskjellige plan i denne strukturen kunne reflektere røntgenstråler forskjellig og det er nettopp denne egenskapen som blir utnyttet ved XRD og GIXRD analyser. Flere diffraktogram til kjente krystallstrukturer har blitt kartlagt slik at de kan brukes som en referanse til et diffraktogram fra en ny prøve. På den måten kan GIXRD brukes til å bestemme krystallstrukturen til en tynnfilm.

2.11 Materials Studio

Materials Studio er et program som brukes til å tegne molekyler og strukturer. Programmet åpner også for muligheten til å gjøre teoretiske beregninger på disse molekylene og strukturene. I denne oppgaven har modulen DMol3 blitt brukt, som gjør kvantemekaniske beregninger av materialer basert på DFT.

DFT (engelsk: *Density Functional Theory*) er en metode som blir brukt for å gjøre beregninger på materialer via modellering. Metoden tar utgangspunkt i Schrödingerligningen

for å beregne energien til diverse materialer og molekyler. Schrödingerligningen er gitt i ligning 2.14 [42]:

$$H\psi = E\psi \quad (2.14)$$

Der H er Hamiltonoperatoren, E er energien og ψ er bølgefunksjonen.

Når Schrödingerligningen skal løses for flere atomer oppstår det flere problemer. For to elektroner kan ligningen bli løst eksakt, men for et molekyl er det flere protoner, nøytroner og elektroner som påvirker hverandre og ligningen blir med en gang vanskelig å løse eksakt.

Den første tilnærmingen som blir gjort for å løse Schrödingers ligning for et mangepartikkelsystem er Born Oppenheimer approksimasjonen som går ut på å se på kjernen som et fiksert punkt og fokusere på elektronene rundt. Grunnlaget for denne forenklingen er at protoner og nøytroner veier 1800 ganger mer enn et elektron og elektroner vil derfor reagere raskere på endringer i omgivelsene enn kjernen [42].

Et ledd i Schrödingerligningen som byr på problemer er ψ , som beskriver bølgefunksjonen til elektronene. Siden denne funksjonen er ukjent har Hartree kommet med et forslag om at den totale bølgefunksjonen er et produkt av bølgefunksjonene til hvert enkelt elektron $\psi = \psi_1(r) \psi_2(r) \dots \psi_N(r)$. Siden elektronenes posisjon til en hver tid er ukjent, brukes sannsynligheten for at et elektron befinner seg ved en posisjon r , gitt ved: $\psi^*(r_1, \dots, r_N) \psi(r_1, \dots, r_N)$, der ψ^* representerer den komplekskonjugerte av ψ . I tillegg finnes det en relasjon mellom bølgefunksjonen til elektronene og tettheten til elektronene, $n(r)$, gitt ved:

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.15)$$

Det er to viktige teoremer som gjør relasjonen mellom tetthet og bølgefunksjon mulig. Det første teoremet sier at *Grunntilstandsenergien fra Schrödingers ligning er en unik funksjonal av elektrontettheten*. Det andre teoremet sier at *Elektrontettheten som gir minst mulig energi av den totale funksjonale er den faktiske elektrontettheten som hører til den komplette løsningen av Schrödingerligningen*.

Teoremene ga opphavet til navnet på metoden, som på engelsk heter *Density Functional Theory*. Av ligning 2.14 kommer det nå frem at energien kan bli oppgitt som en funksjonal av tettheten: $E\psi = E[n(r)]$.

Som nevnt tidligere vil Schrödingerligningen være vanskelig å løse for systemer med mange elektroner. Kohn og Sham foreslo å løse en ligning for hvert enkelt elektron hver for seg. Kohn-Sham ligningen er basert på Schrödingerligningen og er gitt ved:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{CX}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.16)$$

De tre potensialene på venstre side av ligningen er $V(r)$ som representerer elektron- kjerne interaksjoner, $V_H(r)$ som representerer Coloumb repulsjon mellom elektronet representert i Kohn-Sham ligningen og den totale elektrontettheten og $V_{XC}(r)$ beskriver «*exchange-correlation*» energien som er ukjent.

For å finne V_{XC} er det utviklet en rekke funksjonaler som gir en tilnærmet verdi. Den enkleste funksjonalen kalles LDA (engelsk: *Local Density Approximation*). I dette tilfellet blir utvekslingspotensialet beregnet for en uniform elektrongass beskrevet i ligning 2.17:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = V_{XC}^{elektron\ gas}[n(r)] \quad (2.17)$$

Det har senere blitt utviklet mer presise metoder som GGA (engelsk: *Generalized Gradient Approximation*). Den tar utgangspunkt i LDA funksjonalen, men har et ekstra ledd som tar for seg gradienten til den lokale elektrontettheten som beskrevet i ligning 2.18. Dette gir en mer realistisk modell og flere versjoner av GGA har blitt foreslått for en mer realistisk og korrekt erstatning av V_{XC} .

$$V_{XC}^{GGA}(r) = V_{XC}^{elektron\ gas}[n(r), \nabla n(r)] \quad (2.18)$$

3 Eksperimentelt

I dette kapitlet vil det eksperimentelle arbeidet bli gjennomgått skjematisk. Først vil utførelsen av alle karakteriseringsmetodene bli forklart. Deretter vil alle materialene brukt i oppgaven bli gitt. Sikkerhetsdatabladet for noen av disse materialene er listet opp i vedlegg 3 og 4. Til slutt vil fremgangsmåten for utførelse av eksperimentene bli forklart.

3.1 Instrumenter for karakterisering

3.1.1 Måling av kontaktvinkler

For måling av kontaktvinkler ble det brukt et hjemmebygget goniometer basert på deler og design fra ramé-hart instruments co. Programvaren var DROPimage Standard som også benyttes av ramé-hart. Alle målingene ble gjort ved stegvis å tilsette 2 μL vann rett før målingen til dråpen som til å begynne med var 10 μL stor. Snittet av 10 målinger ga den fremrykkende kontaktvinkelen som er blitt rapportert i denne oppgaven. Da substratet hadde et lite overflateareal ble det bare gjort målinger ett sted på prøven, men flere forsøk er gjort der det er spesifisert i oppgaven. Bildet av instrumentet ble vist i kapittel 2.3, Figur 5.

3.1.2 Spektroskopisk Ellipsometri

I denne oppgaven ble det brukt en Alpha SE fra J.A. Woollam Co., Inc. til SE målinger. Programmet CompleteEASE ble brukt til å beregne filmtykkelse på transparente SiO_2 og TiO_2 filmer med Cauchy modellen. For best mulig resultat ble det brukt en innfallsvinkel på 70° under målingene. Apparatet som ble brukt er vist i Figur 16.



Figur 16: α -SE fra J.A. Woollam Co., Inc. Brukt til måling av filmtykkelse på SiO_2 og TiO_2 .

3.1.3 Sveipeelektronmikroskopi

Sveipeelektronmikroskopet som ble brukt var en Hitachi SU8230 SEM.

Arbeidsavstanden var oftest satt til ca. 3 mm men det ble også tatt bilder ved 8 mm. Akselerasjonsspenningen ble oftest satt til 1 kV, men 10 kV ble også prøvd ut for noen silisiumprøver. For glass ble aldri mer enn 1 kV brukt på grunn av ladning. Mengden elektroner som ble sendt mot prøven ble satt til 10 mA. Elektronkilden var en kald FEG. Et bilde av apparatet brukt i denne oppgaven er vist i Figur 17.



Figur 17: Hitachi SU8230 Sveipeelektronmikroskop brukt til karakterisering av topografien til overflater i denne oppgaven.

3.1.4 UV-Vis

For å måle transmittansen til preparerte glasssubstrater ble en Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrometer brukt. Lyskilden var en vanlig Wolframlampe for bølgelengder ned til 310 nm. For UV-lys under 310 nm ble en deuteriumlampe brukt. Spektrometret hadde tre detektorer av 1) *Fotomultiplier tube* som detekterer lys fra 200-900 nm bølgelengde, 2) InGaAs halvlederdetektor som detekterer lys fra 900 – 1700 nm bølgelengde og 3) PbS halvlederdetektor som detekterer lys fra 1700-3300 nm bølgelengde. Kun detektor 1 og 2 ble brukt da kun dette område av lysspekteret var interessant. Apparatet brukt i oppgaven er vist i Figur 18.



Figur 18: Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR Spektrometer brukt til å måle transmittans i denne oppgaven.

3.1.5 GIXRD

GIXRD ble målt med et PANalytical Empyrean instrument. Det ble brukt parallell strålespeil med $1/32^\circ$ divergensslit som primær optikk og $0,27^\circ$ parallell plate kollimator, $0,04$ rad sollerslits, automatisk nikkel attenuator og punktdetektor som sekundær optikk. $0,3^\circ$ ble brukt som innfallende vinkel. Vinkelområdet som ble skannet var 20° - 90° . Apparatet er vist i Figur 19.



Figur 19: PANalytical Empyrean instrument brukt til lavinnfallsvinkelrøntgendiffraksjon på tynne filmer.

3.1.6 Materials Studio

Materials Studio versjon 7.0 ble brukt for modellering av strukturene. Modulen DMol3 ble brukt for DFT beregninger. Funksjonalen GGA versjon PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) ble brukt for beregning av V_{XC} . Overflatene ble laget med 10 Å vakuumlager og 3-lags dybde i strukturen. Produktet ble beregnet ved å fjerne alle de funksjonelle gruppene til silan og plassere det resterende molekylet over et område på SiO_2 overflaten der tilsvarende hydrogenatomer var fjernet. Dette ville gi molekylet muligheten til å relaksere ved overflaten og danne bånd. Alle beregningene ble simulert med samme betingelser og best mulig kvalitet. Beregningene ble kalkulert via Abel.

3.2 Materialer

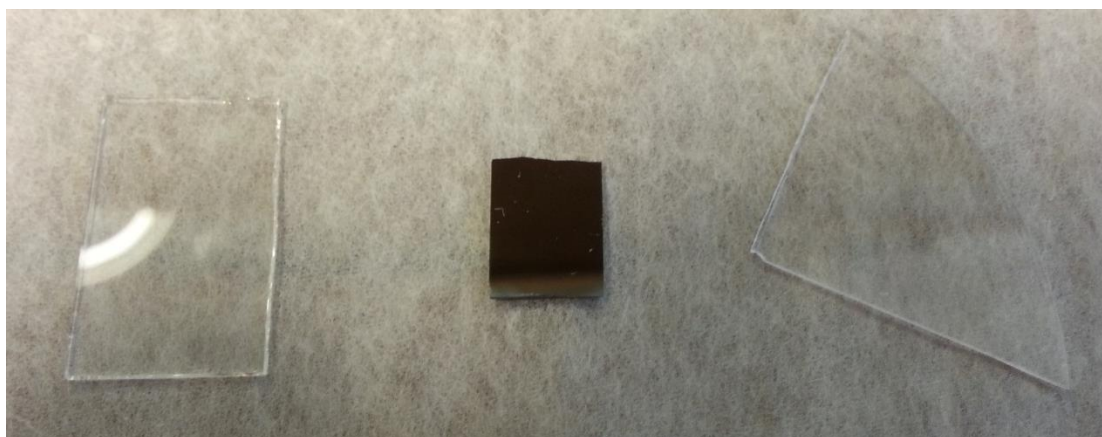
3.2.1 Substrat

Silisiumskiver ble kjøpt inn fra *University wafers*. Firmaet produserer ikke silisiumskiver selv, men videreformidler mindre kvanta fra diverse andre produsenter. Silisiumskivene

hadde (1 0 0) orientering og var B-dopet. De varierte i tykkelse fra 600 til 800 μm . Disker med 30 cm i diameter ble kuttet i ca. 1,5 x 1,5 cm kvadrater \pm 1 cm, vist i Figur 20 (i midten).

Glass ble kjøpt fra Glaswarenfabrik Karl Hecht KG. De kom i 50 x 76 mm stykker med 1 mm tykkelse og bestod av borosilikat. Glasset ble kuttet i ca. 2 x 3 cm stykker \pm 1 cm, vist til venstre i Figur 20.

Krystallinsk kvarts ble brukt til forsøk der høye temperaturer var nødvendig (600 $^{\circ}\text{C}$). Glasset bestod av rent SiO_2 og har derfor et høyere smeltepunkt enn borosilikat. Substratet ble kuttet som vist til høyre i Figur 20.



Figur 20: Tre substrat som ble brukt i denne oppgaven. Borosilikatglass (til venstre), Silisium (1 0 0) og krystallinsk kvarts (til høyre).

3.2.2 Kjemikalier

Forløperne brukt i denne oppgaven er listet opp i Tabell 2. Strukturen til noen av forløperne er illustrert i Figur 1 under forkortelser i starten av oppgaven. Disse forløperne ble brukt til senkning av overflateenergi og har en spesiell struktur for dette formålet. Alle forløperne hadde en renhet på over 95 %. Kjemikaliene brukt i vaskeprosedyrene er listet opp i Tabell 3. Sikkerhetsdatabladene for de lavenergetiske molekylene (Fluor1 – 5) er oppgitt i vedlegg 4. Sikkerhetsdatabladet for kromsvovelsyre er oppgitt i vedlegg 5.

Tabell 2: Forløpere for CVD og ALD reaksjoner brukt i denne oppgaven. Tabellen viser en oversikt over IUPAC navn, forkortelse, kjemisk formel, CAS nummer, produktnummer og firmaet der kjemikaliene er kjøpt fra.

Kjemikalier:	Forkortelse	Kjemisk formel	CAS Nummer	Produkt-nummer	Distributør
Tetraetylordosilikat	TEOS	$C_8H_{20}O_4Si$	78-10-4	101169813	Sigma-Aldrich
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrododecyl)tris(dimetylamino)silane	Fluor1	$C_{16}H_{22}F_{17}N_3Si$	186599-45-1	S25171	Fluorochem
Trifluoromethyltrimethylsilane	Fluor2	$C_4H_9F_3Si$	81290-20-2	007685	Fluorochem
Nonafluoroheptyltrimethoxysilane	Fluor3	$C_9H_{13}F_9O_3Si$	85877-79-8	S25248	Fluorochem
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrododecyl)trimethoxysilane	Fluor4	$C_{13}H_{13}F_{17}O_3Si$	83048-65-1	S25170	Fluorochem
Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane	Fluor5	$C_8H_4F_{13}Cl_3Si$	78560-45-9	1001877520	Sigma-Aldrich
Titan (IV) Isopropoksid	TTIP	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	546-68-9	100910273	Sigma-Aldrich
Titan (IV) Klorid		$TiCl_4$	7550-45-0	8.12382.1000	Merck

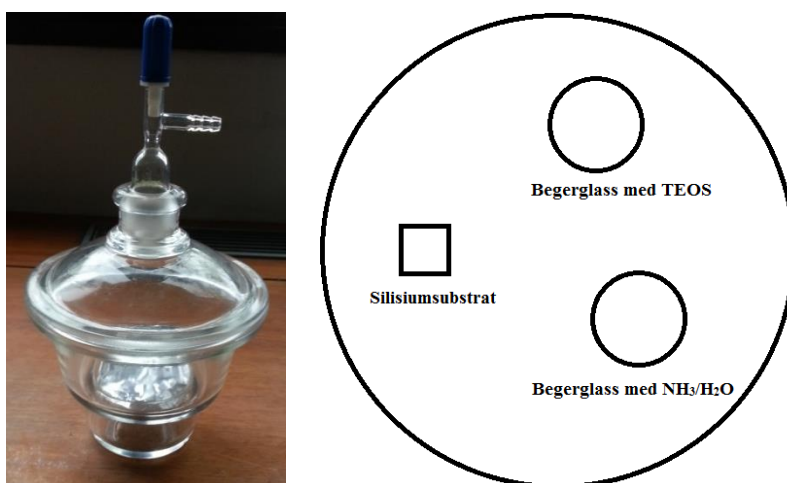
Tabell 3: Kjemikalier brukt til vaskeprosedyre. Tabellen viser en opprømsing av kjemikaliene, kjemisk formel, CAS nummer, produktnummer og firmaet der kjemikaliene er kjøpt fra.

Kjemikalier	Kjemisk formel	CAS nummer	Produktnummer	Distributør
Salpetersyre	HNO ₃	7697-37-2	20413.296	VWR Chemicals
Natriumhydroksid	NaOH	1310-73-2	1.06498.1000	Merck
Krom (VI) Oksid	CrO ₃	-	-	Merck
Svovelsyre	H ₂ SO ₄	7664-93-9	20690.293	VWR Chemicals
Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	20821.330	VWR Chemicals

3.3 Fremgangsmåte

3.3.1 CVD for dannelse av SiO₂

For dannelsen av SiO₂ tynnfilm med CVD ble en eksikator brukt som reaksjonskammer. Det ble brukt samme prosedyre som rapportert i [1]. Figur 21 viser reaksjonskammeret og oppsettet for reaksjonen sett ovenfra. Forløperne TEOS og vann ble plassert inne i eksikatoren i hvert sitt begerglass. Vannet ble tilført i form av NH₃ 28 %. Reaksjonskammeret ble pumpet ned til 0,5 bar.



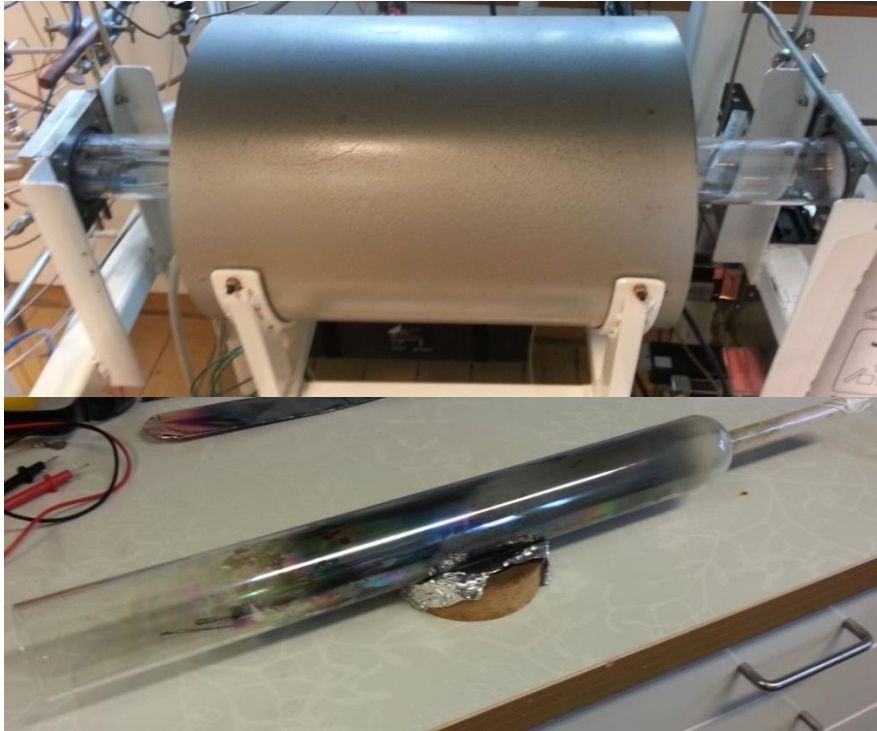
Figur 21: Eksikator brukt til CVD for deponering av SiO₂ tynnfilm til venstre. Oppsett inne i eksikatoren sett ovenfra til høyre.

3.3.2 ALD for dannelselse av TiO₂

TiO₂ filmer ble laget med ALD teknikk i to prosesser. I prosess 1 ble TTIP og vann brukt som forløpere i en F-120 Sat reaktor fra ASM Microchemistry. Temperaturen var satt til 225 °C i reaksjonskammeret og pulsesekvensene som ble brukt er gitt i Tabell 4. Denne prosessen ble gjentatt i 750 sykler. I prosess 2 ble TiCl₄ og vann brukt som forløpere i en hjemmelaget reaktor vist i Figur 22. Temperaturen i reaksjonskammeret ble satt til 200 °C og pulsesekvensene som ble brukt er gitt i Tabell 4. Hele prosessen ble gjentatt i 500 sykler.

Tabell 4: Parametere for to prosesser som begge gir TiO₂ som produkt. Pulse- og utrenskningstider til forløpere og inert gass er oppgitt samt antall sykler og temperatur for reaksjonene.

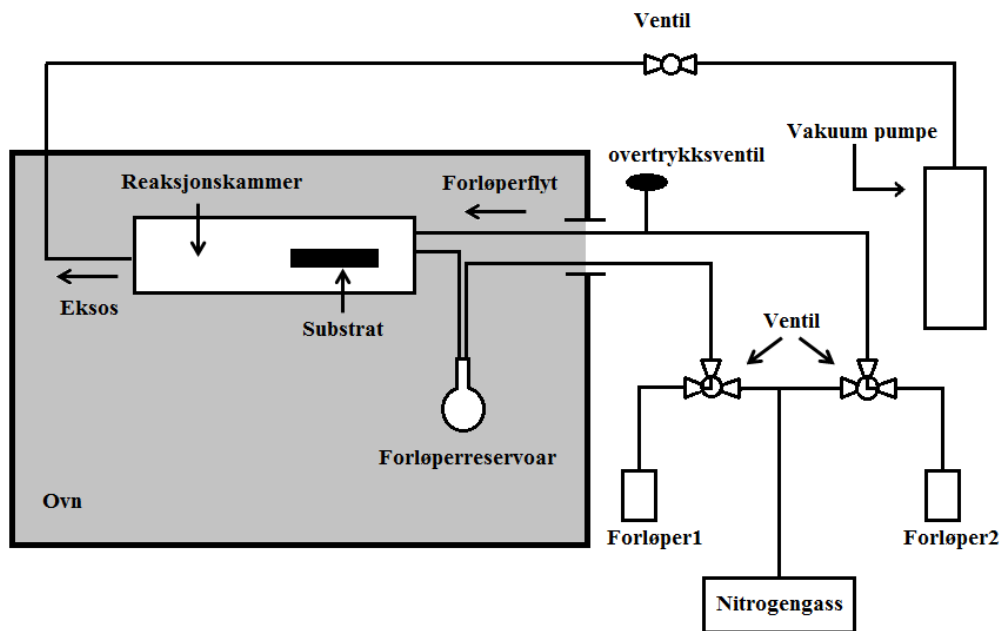
Prosess 1: TTIP og vann som forløper			Prosess 2: TiCl ₄ og vann som forløper		
Forløper/inert gass	Tid (s)	Puls/utrenskning	Forløper/inert gass	Tid (s)	Puls/utrenskning
TTIP	1	Puls	TiCl ₄	1,5	Puls
N ₂	1	Utrenskning	N ₂	1	Utrenskning
H ₂ O	2	Puls	H ₂ O	1,5	Puls
N ₂	3	Utrenskning	N ₂	2	Utrenskning
750 sykler utført ved 225 °C			500 sykler utført ved 200 °C		



Figur 22: ALD reaktor brukt for prosess 2 (øverst) og reaksjonskammer (nederst).

3.3.3 Bygging av gassimpregneringsinstrument

Som en del av oppgaven ble det bygget et gassimpregneringsinstrument. Formålet til dette instrumentet var å utføre CVD reaksjoner ved kontrollerte betingelser. Utstyret er bygget opp med inspirasjon av et vanlig ALD oppsett, illustrert i Figur 23. Reaksjonskammeret er plassert i en ovn med mulighet for oppvarming til 200 °C. To rør ble montert inn til reaksjonskammeret slik at forløpere kan bli introdusert inn i reaksjonskammeret. En styringsmekanisme for forløperne er konstruert i form av ventiler på utsiden av ovnen. De kan åpne for forløperen slik at den blir introdusert til reaksjonskammeret, den kan åpne for N₂ gass og den kan stenge inngangen til reaksjonskammeret. En av forløperinngangene går ikke direkte til reaksjonskammeret, men til en kolbe inne i ovnen før den når reaksjonskammeret. Denne kolben fungerer som et reservoar for forløperen slik at forløperen kan bli introdusert i væskeform inn til kolben og videre fordampe inn i reaksjonskammeret. En vakuumpumpe er koblet til reaksjonskammeret slik at reaksjonen kan skje i en inert atmosfære. En ventil er koblet til vakuumentilgangen slik at hele systemet kan stenges og skape et lukket system i reaksjonskammeret. Det har derfor også blitt montert på en overtrykksventil slik at reaksjonskammeret (som er laget av glass) ikke sprekker ved overtrykk.



Figur 23: Oppsett for CVD (og ALD) reaksjoner. Reaksjonskammeret er tilrettelagt for vakuump og temperaturer opp til 200°. Forløper 2 blir sendt inn i gassfase, mens forløper 1 har mulighet til å bli sendt inn i væskefase til en beholder inne i ovnen (forløppereservoar) for så å fordampe inn i reaksjonskammeret.

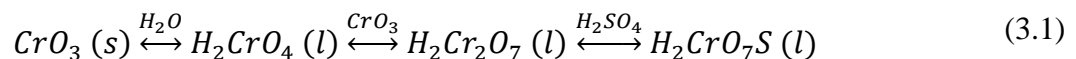
3.3.4 Vaskeprosedyrer

Substratene ble vasket med forskjellige metoder før deponering av lavenergimolekyler (Fluor1-5). Under er de fire vaskemetodene ramset opp.

- 1) **Salpetersyre:** Glass- og silisiumsubstrat ble lagt i Salpetersyre over natten. Deretter ble de skylt i vann i 10-15min, og videre skylt med type II vann. Substratene ble deretter blåst tørre med en luftblåser.
- 2) **Natriumhydroksid:** Glass- og silisiumsubstrat ble lagt i en NaOH løsning over natten. Deretter ble de skylt i vann i 10-15min, og videre skylt med type II vann. Substratene ble deretter blåst tørre med en luftblåser.
- 3) **Etanol:** Glass- og silisiumsubstrat ble rensert med en fiber serviett, laget av 55 % cellulose og 45 % polyester, dyppet i etanol.
- 4) **Kromsvovelsyre:** Glass og silisiumsubstrat ble lagt i kromsvovelsyre over natten. Deretter ble de skylt i springvann, og videre skylt med type II vann før de ble lagt under lokk for støvfritt tørking. Se vedlegg 5 for sikkerhetsdatablad.

På grunn av at krom (VI) er kreftfremkallende [43] er det ikke mulig å bestille ferdiglaget kromsvovelsyre lenger. Det ble derfor syntetisert på laboratoriet ved bruk av CrO₃, Svovelsyre og vann. To oppskrifter ble vurdert for syntese av Kromsvovelsyre [44, 45]. Siden CrO₃ var tilgjengelig på laboratoriet ble oppskriften beskrevet i [45] tatt mest hensyn til. De to oppskriftene inneholdt forskjellige mengder av krom(VI), vann og svovelsyre, men siden CrO₃ har en løselighet på 170 g/100 ml ved 20 °C kan mengdeforholdet mellom CrO₃ og vann estimeres da CrO₃ kun skal løses opp for å danne kromsyre (se ligning 3.1). Selv om de to oppskriftene ga forskjellig blandingsforhold mellom kromsyren som ble dannet ved vann og svovelsyren så var det klart at det skulle være betydelig mye mer svovelsyre enn kromsyre.

I denne syntesen ble det brukt ca. 1 g CrO₃, ca. 5 ml vann og ca. 200 ml svovelsyre. Det var viktig å helle svovelsyren sakte oppi løsningen med CrO₃ og vann da den eksoterme reaksjonen kan føre til at begerglasset sprekker. Det var også viktig å håndtere reaksjonen med høyest varsomhet da kromsvovelsyre er sterkt oksiderende. Labfrakk, beskyttelsesbriller og gummihansker ble brukt for egen beskyttelse. Selve syntesen foregikk i avtrekkskap.



Type II vann: Type II vann ble laget på huset via revers osmose, som ga type III vann, og deretter videre behandling med Elix EDI for å oppnå type II vann. Vannet hadde en resistivitet på mer enn 1 MΩ*cm. Vannet ble brukt til skylling av substrat og for måling av kontaktvinkler.

4 Resultater

Tidligere har det blitt forklart at både strukturen og den kjemiske termineringen av en overflate styrer fukteegenskapene. I denne oppgaven blir det gjort forsøk på å strukturere og funksjonalisere overflater for å kunne kontrollere overflatefukting. To ulike prosesser er blitt brukt for å deponere SiO_2 og TiO_2 på overflater for å skape et fast og reproducerbart underlag. Strukturering av overflaten til å bli ru er blitt utført ved bruk av sot som templat. Disse templatene ble igjen dekket av SiO_2 eller TiO_2 for å skape en mer robust og kjent overflate. For å oppnå en hydrofob effekt ble overflateenergien styrt ved å deponere på ulike typer lavenergimolekyler. Hver prosess er blitt studert separat før de til slutt er blitt satt sammen for å konstruere en superhydrofob overflate.

4.1 CVD for dannelse av SiO_2

SiO_2 ble deponert på overflater som beskrevet i kapittel 3.3.1. Siden denne prosessen var relativt ukjent i gruppa ble det gjort et forsøk på å kartlegge denne CVD reaksjonen. Flere forsøk ble utført systematisk der parametere for reaksjonsbetingelsene ble endret under veis. Målet var å se hvilken virkning hver av parameterne hadde på reaksjonen. Parameterne som ble endret på var temperatur, reaksjonstid, størrelse på begerglass med forløper og mengde TEOS. Ved å utføre forsøkene tre ganger med endring i parametere kunne det observeres hvilken virkning denne endringen hadde på tykkelsen til SiO_2 filmen. På lik måte kunne tre forsøk uten endring av parametere utføres for å se hvorvidt prosessen var reproducerbar. Gjennom alle forsøkene ble mengden av vannholdig ammoniakk holdt konstant på ca. 15 ml, mens de andre parameterne ble endret underveis, som beskrevet under. Filmtykkelsen av det naturlige SiO_2 laget som finnes på silisiumsubstratet i utgangspunktet ble målt til rundt 2 nm før eksperimentene ble utført. Det naturlige SiO_2 laget har blitt trukket fra den totale filmtykkelsen målt for alle forsøkene slik at kun den deponerte filmen er presentert. Oppsettet for CVD reaksjonen er vist i Figur 21 i kapittel 3.3.1.

I første omgang ble det eksperimentert med forskjellige reaksjonstider som vist i Tabell 5. I forsøk 2 ble det i tillegg tilsatt ekstra vann til ammoniakken i forholdet $\text{NH}_3:5\text{H}_2\text{O}$ i ml. Da dette ikke ga noe lovende resultat ble de resterende forsøkene utført uten ekstra tilsetning av vann.

Tabell 5: Tre forsøk med TEOS og vann som forløpere i en CVD reaksjon for dannelse av SiO₂ film på Silisiumsubstrat. Reaksjonstiden endres i forsøkene.

Forsøk	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Mengde TEOS (ml)	Reaksjonstid (timer)	Diameter begerglass (cm)	Filmtykkelse (nm)
1	23	0,5	0,5	16,5	4	12,7
2	23	0,5	0,5	43,5	4	2,16
3	23	0,5	0,5	72,5	4	12,8

Det ble observert at forsøk 1 og 3 ga lik filmtykkelse. Det ble også observert at hele mengden med TEOS ble brukt under forsøk 1 og 3 da begeret var tørt etter reaksjonen. Mengden med TEOS i begerglasset ble derfor doblet i de neste forsøkene. Tre forsøk med ganske like parametere ble utført for å se om det var reproducerbart. Det ble observert en hvit væske i begeret med 1 ml TEOS som kan tyde på at det har skjedd en reaksjon nede i begerglasset. Da begeret ikke var tørt ble mengden 1 ml brukt videre. Ut ifra resultatene oppgitt i Tabell 6 kan det observeres at forsøkene ikke er reproducerbare. Siden CVD i prinsippet er en teknikk med liten kontroll over filmvekst kan en naturlig spredning av filmtykkelser over flere forsøk antas. Differansen mellom forsøk 4 og 6 er 4 nm som kan regnes som naturlig spredning for forsøkene. Da skiller kun forsøk 5 seg ut som en signifikant forskjell fra forsøk 4 og 6.

Tabell 6: Tre forsøk med TEOS og vann som forløpere i en CVD reaksjon for dannelse av SiO₂ film på Silisiumsubstrat. Økt mengde TEOS i forhold til forsøk 1-3.

Forsøk	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Mengde TEOS (ml)	Reaksjonstid (timer)	Diameter begerglass (cm)	Filmtykkelse (nm)
4	23	0,5	1	25	4	25,0
5	23	0,5	1	24	4	37,6
6	23	0,5	1	25	4	29,2

Det ble videre undersøkt hvilken virkning kortere reaksjonstider hadde på forsøkene ved å gjennomføre tre forsøk med tre forskjellige reaksjonstider (15, 17,5 og 24 timer). Resultatene er gitt i Tabell 7 og viser en økning av filmtykkelse med økende reaksjonstid. Det vil si at reaksjonstiden spiller en viktig rolle for filmtykkelsen, noe som var forventet. Siden resultatene fra Tabell 6 var lite reproducerbare er det en mulighet for at filmtykkelsene gitt i Tabell 7 kun øker med økt reaksjonstid av tilfeldige grunner. Det kan observeres at differansen mellom forsøk 8 og 9 er 3-4 nm som går inn under kategorien naturlig spredning.

Tabell 7: Tre forsøk med TEOS og vann som forløpere i en CVD reaksjon for dannelse av SiO₂ film på Silisiumsubstrat. Reaksjonstiden endres i forsøkene.

Forsøk	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Mengde TEOS (ml)	Reaksjonstid (timer)	Diameter begerglass (cm)	Filmtykkelse (nm)
7	23	0,5	1	15	4	8,2
8	23	0,5	1	17,5	4	21,2
9	23	0,5	1	24	4	24,6

Siden reaksjonen skjer via gassfase er det naturlig å tenke at damptrykket og overflatearealet til forløperen spiller inn på reaksjonsraten ved dannelse av SiO₂. Det ble derfor prøvd å fylle TEOS på et begerglass som ga tilnærmet dobbelt så stort overflateareal som tidligere brukte begerglass. Begerglasset som tidligere var brukt hadde en diameter = 4 cm, som gir et areal på 12,6 cm². Det nye begerglasset som ble brukt hadde en diameter = 6,3 cm, som gir et areal på 31,2 cm². Forholdet mellom det gamle og det nye arealet er 2,5, som betyr at det nye arealet er mer enn dobbelt så stort. I forsøk 12 ble mengden TEOS økt. Resultatene er oppgitt i Tabell 8. Det kunne observeres at økt mengde med TEOS ga tykkere film, som var forventet da begerglasset var tørt etter forsøkene med 1 ml TEOS. I Tabell 5 ble det observert lik filmtykkelse for forsøk 1 og 3 da begerglasset ble tomt. Forsøk 4 i Tabell 6 viste en økning på 12 nm i forhold til forsøk 1 og 3. Forskjellen på filmtykkelsen mellom forsøk 11 og 12 var 9 nm som viser at mengden med TEOS spiller en viktig rolle for tykkelsen på tynnfilmen. Forskjellen i filmtykkelsen mellom forsøk 10 og 11 er mellom 3 og 4 nm som blir regnet som naturlig spredning.

Tabell 8: Tre forsøk med TEOS og vann som forløpere i en CVD reaksjon for dannelse av SiO₂ film på Silisiumsubstrat. Økt diameter på begerglasset med innhold av TEOS i forhold til tidligere forsøk.

Forsøk	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Mengde TEOS (ml)	Reaksjonstid (timer)	Diameter begerglass (cm)	Filmtykkelse (nm)
10	23	0,5	1	21	6,3	27,6
11	23	0,5	1	25	6,3	24,2
12	23	0,5	2	24	6,3	33,3

Det ble videre lagt mer fokus på reaksjonstemperaturen. Siden romtemperaturen ikke var uniform over hele tidsperioden, i et åpent miljø, ble det utført tre forsøk ved konstant temperatur i ovn for å se om forsøkene var reproducerbare. Resultatene er oppgitt i Tabell 9. Det viste seg at konstant temperatur hadde mye å si for kontroll av filmtykkelse ved dannelse av SiO₂ med CVD. I Tabell 9 blir det observert at filmtykkelsen mellom forsøk 13 og 14 har en differanse på 1 nm. Begerglasset med TEOS var tomt etter begge forsøkene og mengden TEOS ble derfor doblet i siste forsøket (forsøk 15). Differansen på filmtykkelsen mellom forsøk 13 og 15 var på 4 nm som ble definert som naturlig spredning. På grunn av de gode reproducerbare resultatene vist i Tabell 9 ble denne reaksjonen med 1 ml TEOS brukt videre i denne oppgaven.

Tabell 9: Tre forsøk med TEOS og vann som forløpere i en CVD reaksjon for dannelse av SiO₂ film på Silisiumsubstrat. Utført ved T = 40 °C.

Forsøk	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Mengde TEOS (ml)	Reaksjonstid (timer)	Diameter begerglass (cm)	Filmtykkelse (nm)
13	40	0,5	1	23	4	17,4
14	40	0,5	1	24	4	16,7
15	40	0,5	2	24	4	21,2

Fukteeegenskapene til en SiO₂ film basert på reaksjonen i Tabell 9 (1 ml TEOS) ble undersøkt. Rett etter reaksjonen ble det målt en kontaktvinkel = 33°. Etter to dager ble kontaktvinkelen målt igjen og det ble observert en økning til 54°. Dette kommer trolig av urenheter på overflaten. Lignende egenskaper ble observert for TiO₂ overflater som vil bli representert i neste kapittel.

4.2 ALD for dannelse av TiO₂

TiO₂ er transparent og fotokatalytisk, noe som gjør det interessant med tanke på fukteeegenskapene til materialet. TiO₂ ble deponert på silisium og glass for å teste fukteeegenskapene til TiO₂. Endringen i transmittans mellom vanlig glass og glass deponert med TiO₂ ble også undersøkt for å se hvordan det ville påvirke de transparente egenskapene til glasset. Det ble i tillegg utført GIXRD analyse av TiO₂ filmen for å bestemme om den var rutil eller anatas. ALD prosess 2, beskrevet i Tabell 4 i kapittel 3.3.2, ble brukt med TiCl₄ og H₂O som forløpere. Dannelse av TiO₂ tynnfilm med ALD er en kjent prosess og det ble derfor ikke gjort like mange forsøk med TiO₂ som med SiO₂.

Etter deponering av TiO₂ ble filmtykkelsen målt. Foran i reaksjonskammeret ble det observert en filmtykkelse på 67,2 nm og bak i kammeret ble det observert en filmtykkelse på 58,8 nm. Det var 5 cm mellom substratet foran og bak i reaksjonskammeret.

Fukteeegenskapene til TiO₂ ble undersøkt ved forskjellige tidspunkt etter deponering. Ut ifra resultatene vist i Tabell 10 blir det observert at fukteeegenskapene til TiO₂ endrer seg drastisk allerede etter ett døgn. En mulig forklaring kan være at hydrofobe urenheter fester seg til overflaten etter tid.

I introduksjonen, kapittel 1.2, ble det nevnt at TiO₂ ville vise superhydrofile egenskaper ved belysning av UV lys. Lignende forsøk ble utført for å undersøke om materialet som ble deponert i denne oppgaven ville vise superhydrofile egenskaper. 48 timer etter deponering ble TiO₂ filmene på glass og silisium belyst med UV-stråling med 365 nm bølgelengde i 30 min. Kontaktvinkelen målt på TiO₂ på silisium var 50° og kontaktvinkelen målt på TiO₂ på glass var 49°, vist i Tabell 10. Siden dette nesten samsvarer med verdiene før UV-belysning betyr det at UV-lys ved 365 nm bølgelengde ikke påvirker TiO₂ fotokatalytisk. Det ble utført en ny UV-bestråling ved 254 nm bølgelengde i 30 min. Kontaktvinkelen målt for TiO₂ på silisium var 15° og på glass ble kontaktvinkelen målt til 17°. Disse kontaktvinklene samsvarer med

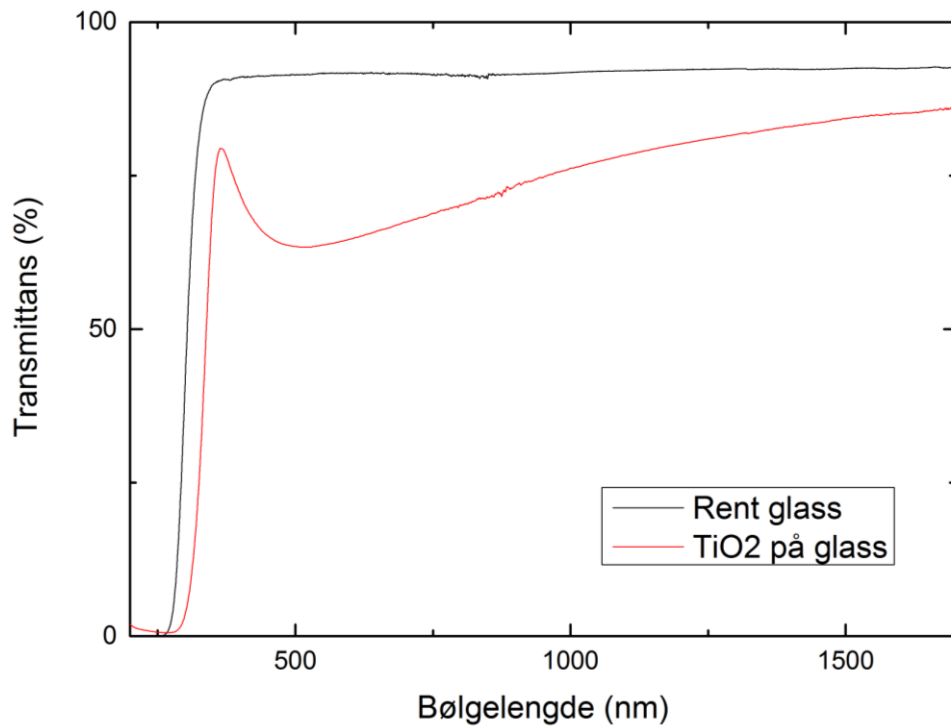
kontaktvinklene som ble målt rett etter deponering. Det kan derfor tyde på at UV-belysning av prøven fører til at de hydrofobe urenheterne på overflaten blir dekomponert. De katalytiske egenskapene til TiO₂ vil da ha en rensende effekt. Eventuelt oppstår det en lignende effekt etter oppvarmingen fra reaksjonskammeret som ved UV-bestråling, noe som resulterte i at overflaten ble veldig hydrofil. Dette vil bli nærmere diskutert i kapittel 5.2.

Ingen standardfeil er beregnet på disse kontaktvinklene da kun en måling ble gjort. For de lave kontaktvinklene ($\theta \leq 17^\circ$) blir det estimert en standardfeil på $\pm 2,4^\circ$ tatt fra kontaktvinklene målt på glass etter vask med kromsvovelsyre i kapittel 4.4.1 (Tabell 11). Kontaktvinklene målt etter 24 og 48 timer viser ganske like vinkler og en standardfeil $< 1^\circ$ blir derfor antatt.

Tabell 10: Kontaktvinkler for TiO₂ ~60 nm tynnfilm på glass og silisium ved forskjellige tider etter deponering.

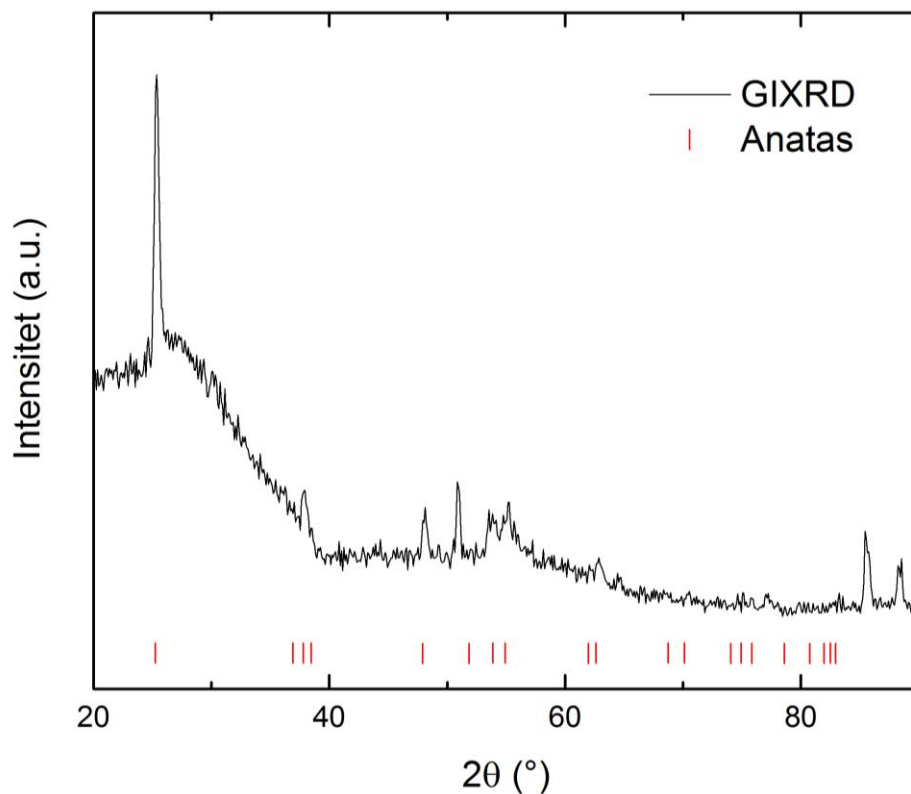
Tid etter deponering	Kontaktvinkel TiO₂ på silisium (°)	Kontaktvinkel TiO₂ på glass (°)
Rett etter	14	15
24t	57	50
48t	56	50
Belyst med 365 nm UV-lys	50	49
Belyst med 254 nm UV-lys	15	17

UV-Vis spektroskopi ble brukt for å måle transmittansen etter deponering av TiO₂ på glass. Ut ifra spekteret vist i Figur 24 fører TiO₂ filmen til mer absorpsjon av synlig lys enn en glassbit uten film. Den slake minskningen i transmittans fra 1700 til 500 nm skyldes interferens mellom luft/film grenseflaten og film/substrat grenseflaten.



Figur 24: Transmisjonsspekter av TiO₂ film på glass og vanlig glass uten film.

GIXRD ble utført for å undersøke hvilken krystallstruktur TiO₂ inntar på silisiumsubstratet. Figur 25 viser diffraktogrammet til TiO₂ filmen i tillegg til de mest intense toppene til anatas (markert med røde streker). Basert på diffraktogrammet i figuren kan det observeres at filmen ikke bare er krystallinsk, men det er nok informasjon til å konstatere at anatas er hovedfasen til TiO₂ filmen.



Figur 25: GIXRD diffraktogram av TiO_2 tynnfilm på ca. 60 nm. Filmen ble laget med prosess 2. Diffraktogrammet er sammenlignet med kjente høyintensitetsverdier for anatas hentet fra [46].

4.3 Strukturering av overflater

Strukturering av overflater kan påvirke fukteeenskapene til en overflate. For å lage en superhydrofob overflate er det vist at to lengdeskalaer med ruhet i mikro- og nanoregimet er nødvendig [47]. Med en lav overflateenergi vil mikroporene bidra til en høy kontaktvinkel ved at dråpen inntar en Cassie tilstand på overflaten. Nanoporene sørger for at kontaktvinkelhysteresen blir såpass lav at dråpen vil rulle av overflaten ved en vinkling på under 5° . Det har blitt vist at sot kan konstruere en slik ru overflate med både mikro- og nanoskalaruhet [1]. I dette kapittelet vil slike overflater bli karakterisert og det vil bli gjort et forsøk på å kontrollere deponeringen av sot på substratene. I tillegg vil karbontempletene bli belagt med SiO_2 og TiO_2 tynnfilmer.

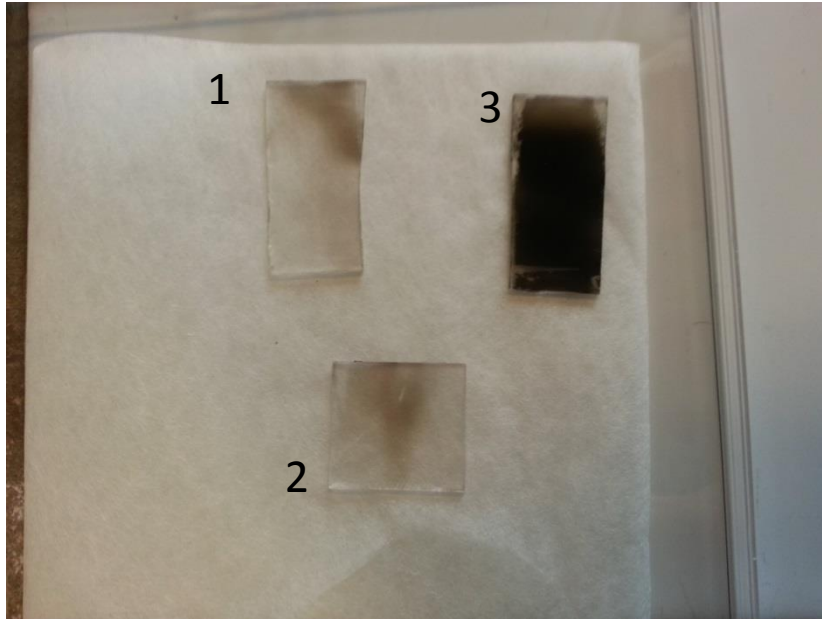
4.3.1 Sot som templat for en ru overflate

For å strukturere røe overflater ble det påført et lag med sot på glass og silisiumsubstrat ved bruk av stearinlys. Substratet ble holdt over et stearinlys til det var et synelig svart lag av sot på overflaten. Denne prosessen er illustrert i Figur 26.



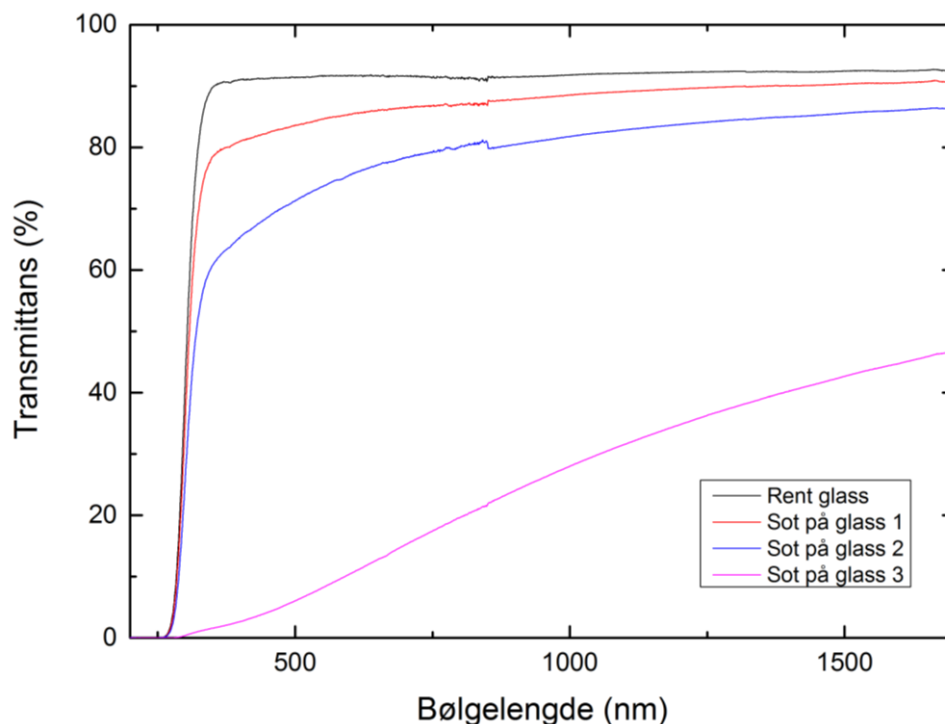
Figur 26: Påføring av karbontemplat på en glassplate ved bruk av stearinlys.

For å prøve å kontrollere prosessen ble substratet plassert i forskjellige høyder over flammen. Det viste seg at flammen måtte være i kontakt med prøven for å avlegge et synlig lag med sot. Dermed ble en høyde bestemt der flammen var i kontakt med substratet som vist i Figur 26. 3 forskjellige deponeringstider ble prøvd ut ved denne høyden. Siden flammen var ganske uforutsigbar ble ikke tiden for deponering målt men heller visuelt observert ettersom glassbiten fikk ett synlig lag med sot. Glass ble derfor deponert først slik at det kunne gi et grunnlag for deponeringstiden. I første forsøk med glass ble lyset raskt ført rundt under prøven for så å bli fjernet når soten var synlig. Dette ble observert etter kort tid (ca. 10 sekunder). I det andre tilfelle ble det samme gjort ved litt lenger tid (15 - 20 sekunder). I tilfelle tre var deponeringstiden relativt lang i forhold til de to foregående (ca. 30 sekunder). Figur 27 viser tre substrat etter deponering av sot.



Figur 27: Tre deponeringer av sot på glass ved tre deponeringstider. Tiden øker med økende tall i figuren. Det ble deponert ved ca. 10, 15 og 30 sek henholdsvis.

Det var ikke lett å se noen stor forskjell mellom prøve 1 og 2 med det blotte øyet. Spesielt fordi flammen plutselig fikk god kontakt oppe i høyre hjørne på prøve nr.1. Dette viser hvor uforutsigbar denne deponeringsmetoden var. Det ble derimot bekreftet en forskjell ved bruk av UV-Vis spektrometer. Ved å måle transmittansen til glassbitene kunne en forskjell på karbonlagene observeres ut i fra grafen presentert i Figur 28.

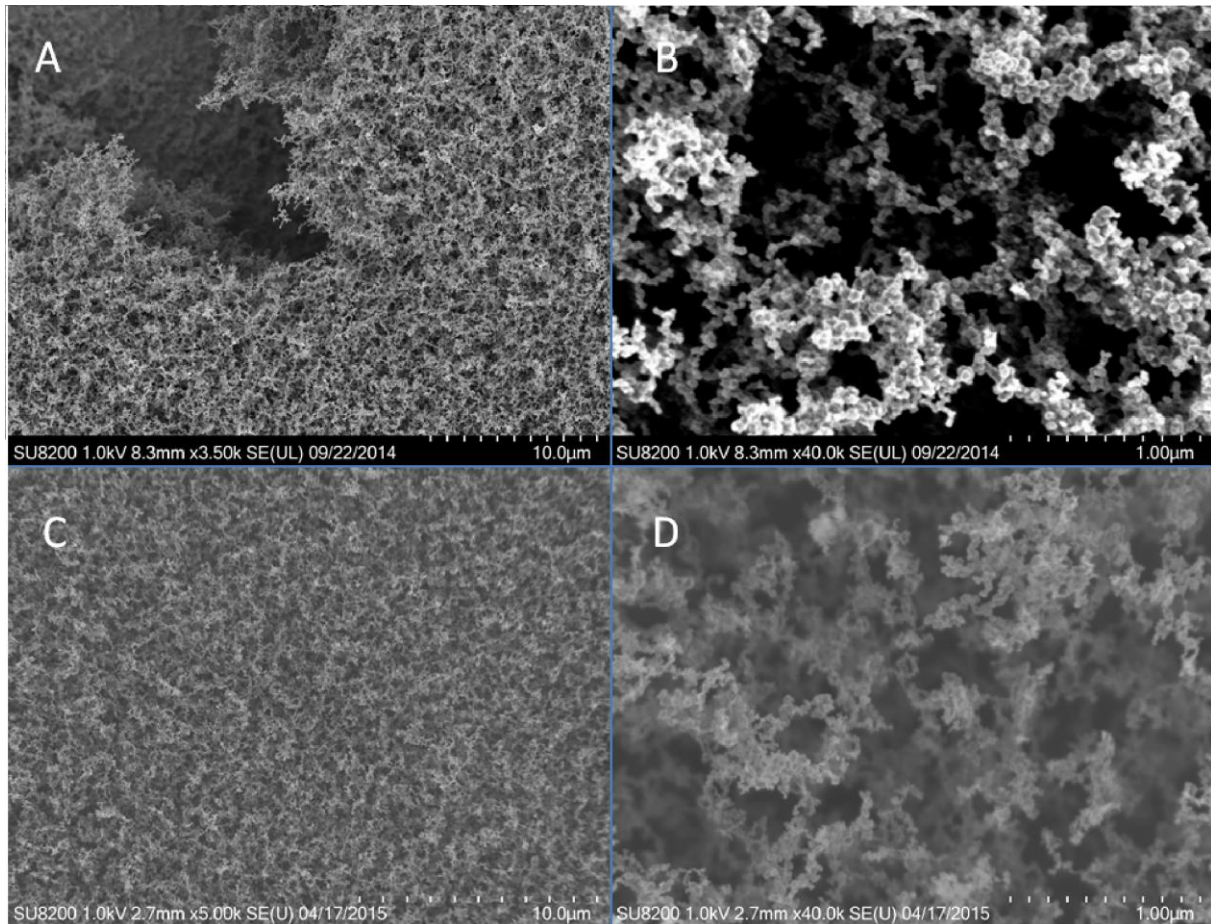


Figur 28: Transmisjonsspekter for rent glass og glass deponert med sot. Glass 1 har kortest deponeringstid og glass 3 har lengst deponeringstid.

Fukteeenskapene til sot på glass 1, 2 og 3 ble bestemt ved å måle kontaktvinkelen med et goniometer. Det ble observert full spredning av vandrdåpen på overflaten i alle tilfeller.

SEM ble brukt for å se på karbonstrukturen til sot deponert på silisium. Et av målene var å se om strukturen til karbonlaget ville endre seg mellom kort og lang deponeringstid. Det ble derfor gjort to forsøk der en silisiumbit ble utsatt for en kort karbondeponering som i sot på glass 1 fra Figur 28. Den andre prøven fikk en lenger deponering som førte til et karbonlag som var tykkere enn sot på glass 3 fra Figur 28, som tilsvarte en deponeringstid på ca. 40 – 50 sekunder. Figur 29 viser SEM bildene for lang deponering av sot (A og B) og for kort deponering av sot (C og D). Det kan observeres at karbonstrukturen er den samme for kort og lang deponering, som samsvarer med resultatene fra kontaktvinkelmålingene. Den røe strukturen fører til en hydrofil karakter som følge av kapillæreffekten.

Oppe i venstre hjørne på bilde A i Figur 29 kan det observeres at noe av karbonstrukturen har falt av. Det ble også observert at sotet gradvis ble vasket bort etter flere kontaktvinkelmålinger. Siden karbonet i seg selv ikke var stabilt nok som grunnlag, ble det kun brukt som templat for å oppnå den røe strukturen.



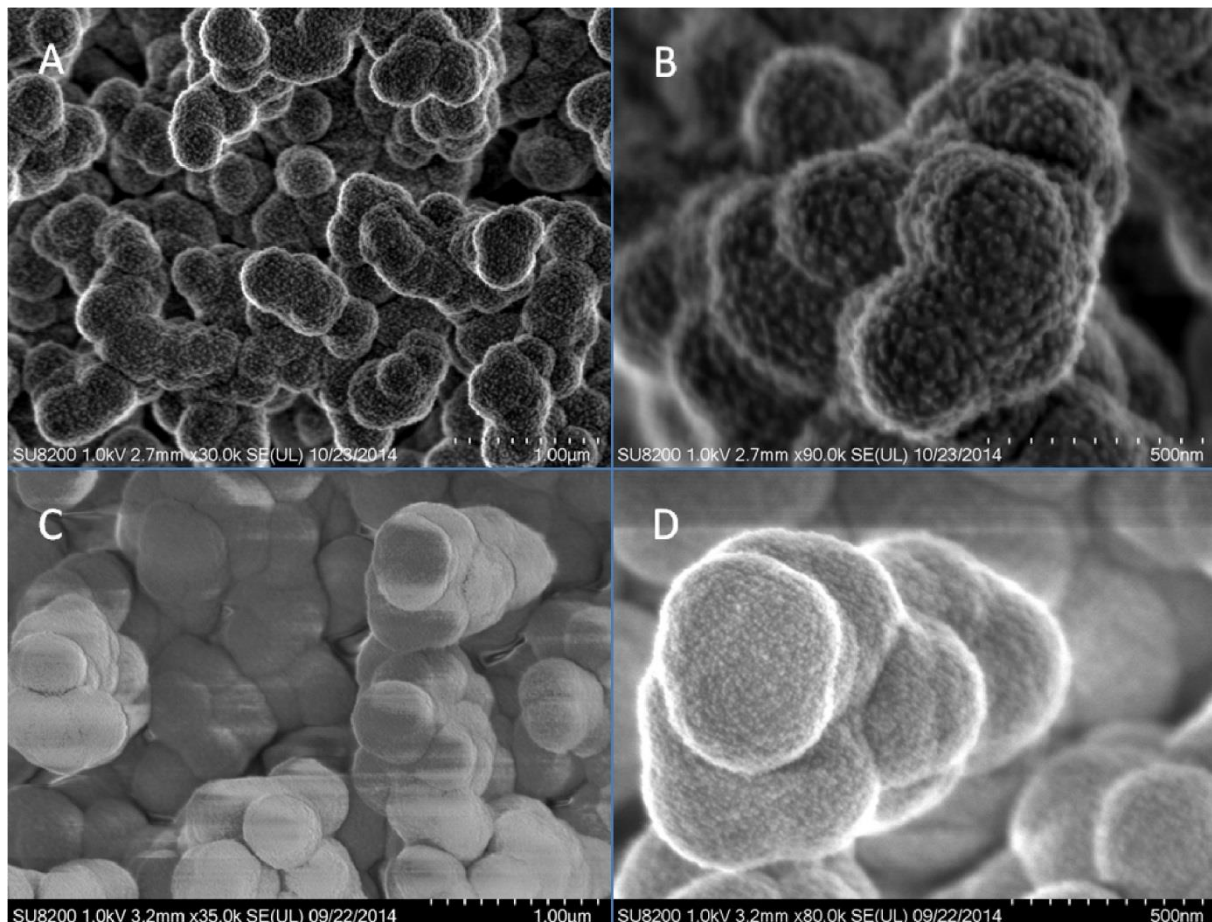
Figur 29: SEM bilder av karbonstrukturen etter deponering av sot på silisium. A viser et oversiktsbilde etter lang deponeringstid. B viser detaljert bilde etter lang deponeringstid. C viser et oversiktsbilde etter kort deponeringstid. D viser detaljert bilde etter kort deponeringstid.

4.3.2 SiO₂ belagt på karbon med CVD

For å oppnå en mer solid overflate ble det deponert SiO₂ over karbonlaget. Figur 30 (A og B) viser SEM bilde av overflaten etter at SiO₂ har blitt belagt på sot. I kapittel 4.1 ble det vist at konstant temperatur for CVD reaksjonen ga høy reproduserbarhet for tykkelsen til SiO₂ tynnfilmene. Prosessen beskrevet i Tabell 9 ble derfor brukt med 1 ml TEOS som gir en SiO₂ film på ca. 17 nm. Ut ifra SEM bildene kan det se ut som at SiO₂ filmen er tykkere enn 17 nm etter deponering på karbon. Det ble definert en naturlig spredning på 4 nm i kapittel 4.1, hvilket betyr at CVD prosessen kan ha gitt en film på 21 nm. En annen grunn kan være at vekstraten av SiO₂ på ru karbon skiller seg fra veksten på flat SiO₂.

De transparente egenskapene til glass blir borte idet sot blir belagt på overflaten. Siden det i mange tilfeller er gunstig og beholde de transparente egenskapene ble det gjort et forsøk på å fjerne karbonet etter deponering av SiO₂. En rapportert måte er å brenne bort karbonet ved

600 °C [1]. Vanlig glass som ellers har blitt brukt i oppgaven (borosilikat) kunne ikke brukes fordi smeltepunktet var for lavt. Sot og SiO₂ ble derfor belagt på krystallinsk kvarts og brent i en ovn ved 600 °C i to timer. Figur 30 (C og D) viser SEM bilde av overflaten til SiO₂ etter kalsinering.



Figur 30: SEM bilder av SiO₂ film deponert på templat av sot. A viser strukturen før kalsinering. B er et utsnitt fra A som viser partiklene mer detaljert. C viser strukturen etter kalsinering. D er et utsnitt fra C som viser partiklene mer detaljert.

4.3.3 TiO₂ belagt på karbon med ALD

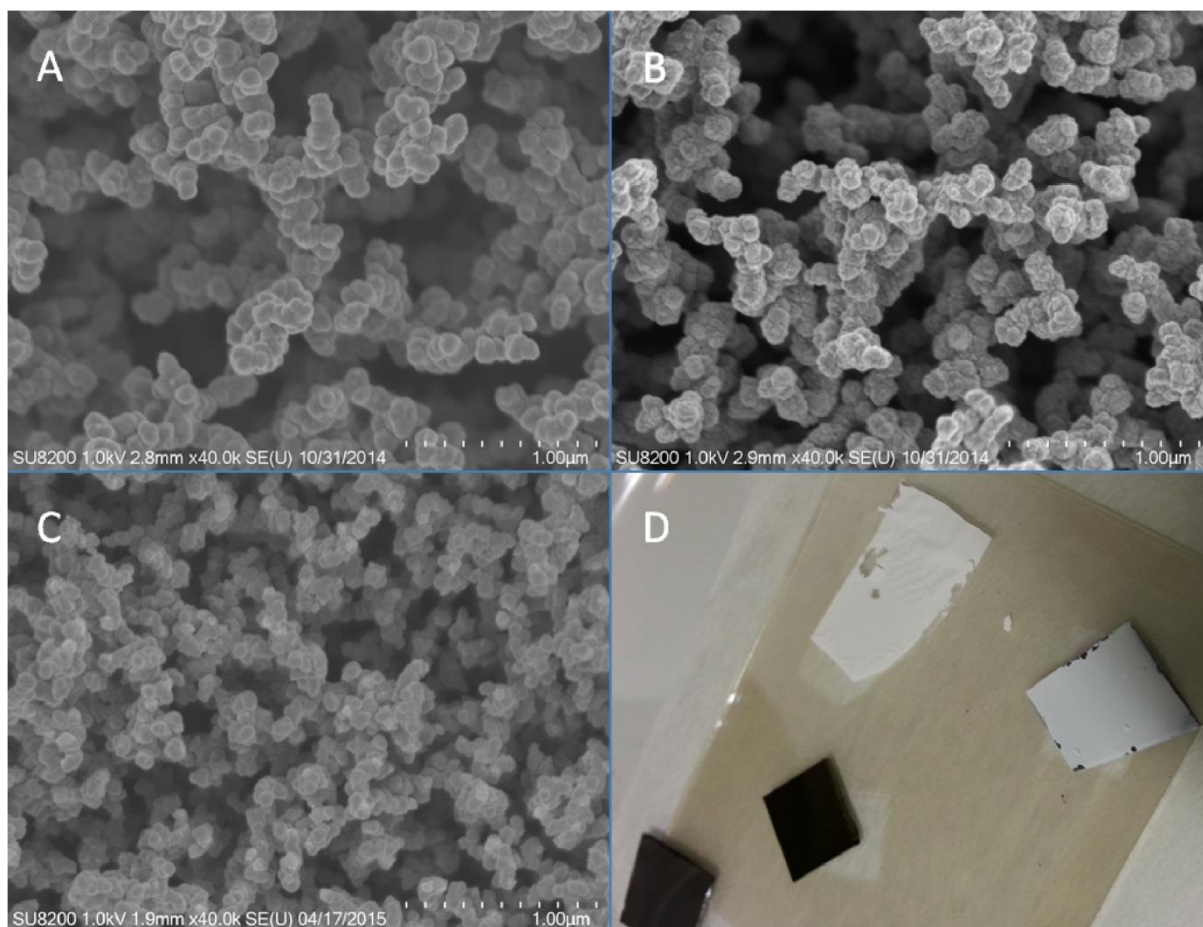
Det ble deponert TiO₂ på laget med sot for å strukturere laget i lik grad som for SiO₂ i forrige kapittel. Både prosess 1 og 2 beskrevet i Tabell 4 ble utført på karbonlaget. Begge prosessene skal gi anatas ifølge Ritala og Leskelä [48]. For prosess 1 med TTIP og vann ble det, ved hjelp av ellipsometer, observert en TiO₂ filmtykkelse på 31,7 nm for film deponert på referanseplate av silisium. For prosess 2 ble det observert en filmtykkelse på omtrent det dobbelte, 67,2 nm foran og 58,8 nm bak i reaksjonskammeret, som beskrevet i kapittel 4.2. Figur 31 (A) viser SEM bilde fra TiO₂ filmen laget med prosess 1 på en ru karbonoverflate.

Det er tydelig forskjell fra SiO₂ deponeringen med CVD som ga store runde partikler. I tilfellet med ALD blir det observert en jevnere dekningsgrad. Sammenlignet med SEM-bildet av karbon alene observeres det at filmen med TiO₂ har lik struktur bare litt større partikler. Partiklene er ca. 60 nm lenger i diameter sammenlignet med karbonpartiklene alene som vist i Figur 29. Det betyr at dekningsgraden av TiO₂ på den røe karbonstrukturen er tilnærmet perfekt.

Ved å belegge glass med sot vil den transparente egenskapen bli borte. Det ble derfor gjort et forsøk på å brenne bort karbonet på samme måte som for SiO₂ beskrevet i forrige kapittel. Kvarts belagt med karbon og TiO₂ ble lagt i en ovn ved 600 °C i to timer. Det resulterte i en hvit film som vist i Figur 31 (D).

Figur 31 (B) viser SEM bildet tatt etter kalsinering av karbon. Det ble observert at partiklene hadde en liten minskning i størrelse (nanometerskala), og var mer sammenklemt i forhold til Figur 31 (A). Det kan se ut som at partiklene har gjennomgått sintring under kalsineringsprosessen. Det ble også prøvd å kalsinere karbon ved lavere temperaturer da dette har blitt rapportert for TiO₂ på karbon [49]. Etter 2t ved 400 °C ble ingen forskjell på filmen observert. Heller ikke ved 500 °C etter 2t ble noen forskjell observert. Kalsinering av karbon vil bli diskutert i mer detalj i kapittel 5.3. I kapittel 4.5 vil det komme frem at kalsineringen ikke påvirket fukteegenskapene ved sort og hvit film etter deponering av lavenergimolekyler. Det ble derfor ikke utført noen videre studie på kalsineringstemperaturer da det ville oppta mye tid, og fordi fukteegenskapene stod i sentrum i denne oppgaven.

Prosess 2 for deponering av TiO₂ på karbon ble utført for å undersøke om valg av forløper for dannelse av TiO₂, og tykkelsen på TiO₂ filmen ville ha noe effekt på struktur og fukteegenskaper. Fukteegenskapene ble kun testet etter senkning av overflateenergi og er derfor oppgitt senere i kapittel 4.5. Figur 31 (C) viser SEM bilde av strukturen til TiO₂ på karbon etter prosess 2. Ved å sammenligne A og C kan likhetstrekk observeres i strukturene. Det kan også observeres at partiklene i C er mindre enn partiklene i A, noe som er rart siden prosess 2 for dannelse av TiO₂ ga ca. 60 nm tykk film og prosess 1 ga ca. 30 nm. En forklaring kan være at substratene med karbonlag har blitt plassert på forskjellige steder i reaksjonskammeret i forhold til testsubstratene.



Figur 31: SEM bilder av TiO₂ film deponert på templat av sot i to prosesser og bilde av substratene med film. A viser strukturen etter prosess 1 før kalsinering. B viser strukturen til A etter kalsinering. C viser strukturen etter prosess 2 før kalsinering. D viser bilde av substratene før (nede til venstre) og etter (oppe til høyre) kalsinering.

4.4 Modifisering av overflateenergi

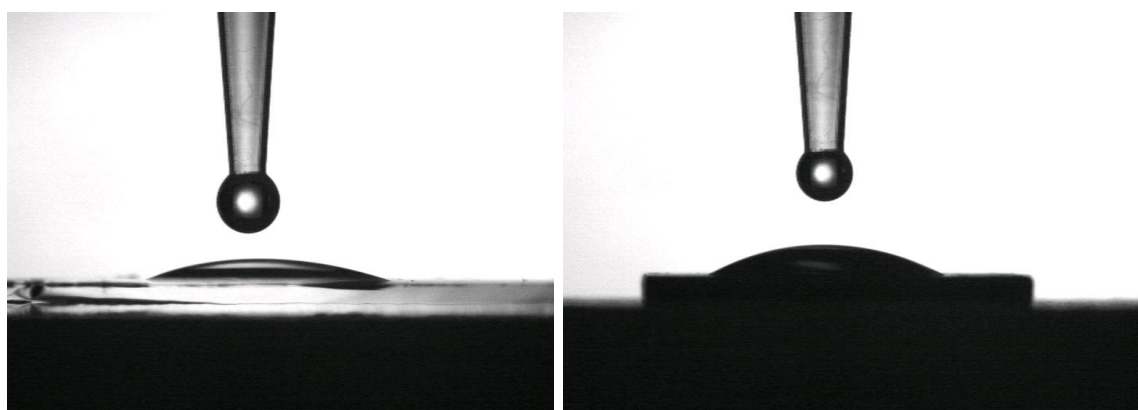
I tillegg til strukturen til en overflate er overflateenergien viktig med tanke på fukteeegenskapene. En overflate med høy overflateenergi vil vise hydrofil karakter, mens en overflate med lav overflateenergi vil vise hydrofob karakter. For å oppnå en superhydrofob overflate må det utføres en kombinasjon av ru overflatestruktur og lav overflateenergi. For å senke overflateenergien har diverse lavenergimolekyler blitt deponert på overflaten til silisium og glass. Før deponering av de overflateaktive molekylerne måtte flere vaskeprosedyrer testes ut i forsøk på å funksjonalisere overflaten for bedre reaksjon mellom molekylerne og overflaten. I tillegg er vaskeprosedyren viktig for å danne en mest mulig kjemisk homogen overflate som øker reproduserbarheten til forsøkene.

4.4.1 Vaskeprosedyre

For å preparere en ren, kjemisk homogen og en funksjonell overflate ble det prøvd ut flere vaskeprosedyrer. Den første vaskemetoden var basen NaOH. Målet med denne vaskemetoden var å funksjonalisere overflaten med OH grupper som kan reagere med de overflateaktive molekylene. Kontaktvinklene målt etter basevask av silisium og glass er oppgitt i Tabell 11 og vist i Figur 32.

Tabell 11: Kontaktvinkler for glass- og Silisiumoverflater ved forskjellige vaskemetoder.

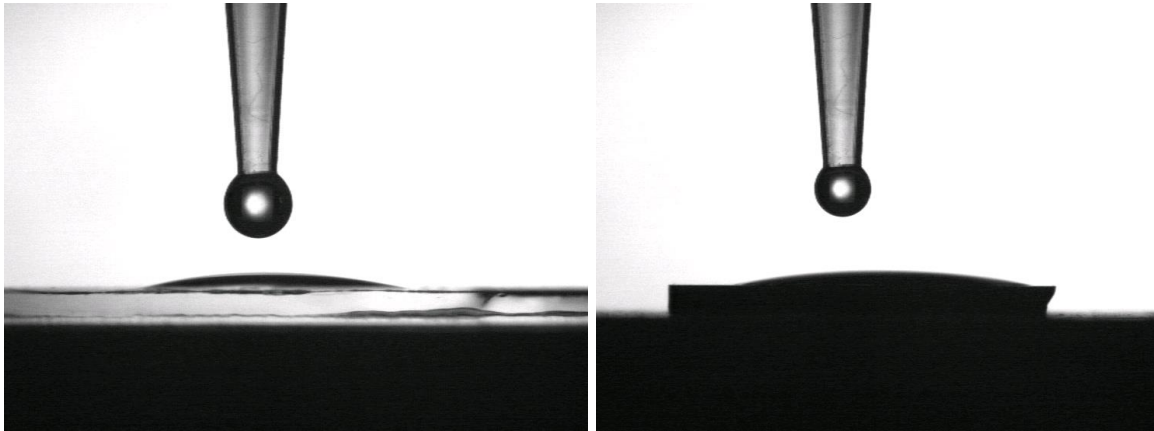
Vaskemetode	Kontaktvinkel Silisium (°)	Kontaktvinkel Glass (°)
Natriumhydroksid	$24,5 \pm 3,2$	$17 \pm 3,5$
Salpetersyre	$20,6 \pm 1,4$	$25,4 \pm 4,6$
Etanol	$42,8 \pm 1,3$	$26,9 \pm 1,1$
Kromsvovelsyre	$16,7 \pm 1,1$	$17 \pm 2,4$



Figur 32: En vanddråpe på glass (venstre) og Silisium (høyre) etter vask av substrat med NaOH.

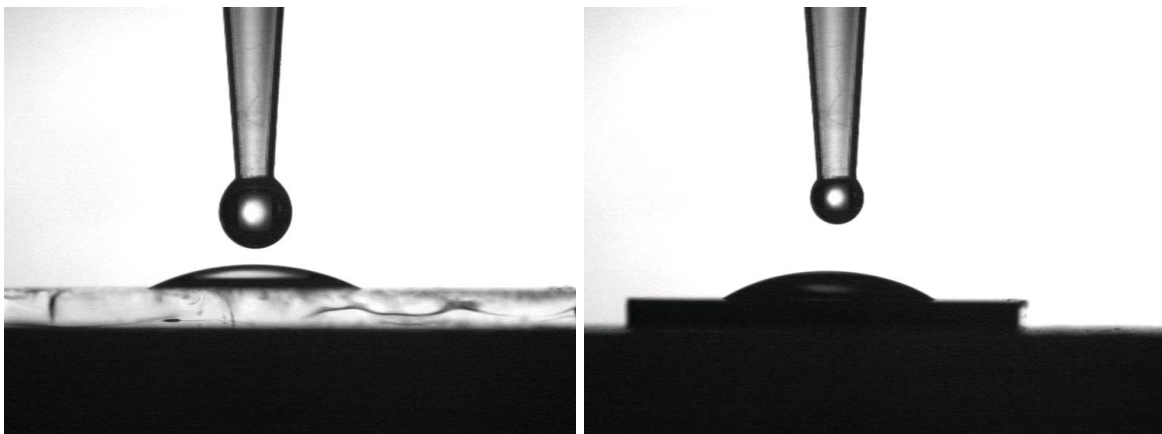
Den neste vaskemetoden som ble prøvd ut var syren HNO_3 (Salpetersyre). Denne syren er sterkt oksiderende og er derfor ofte brukt til rensing av glass. Målet var å oppnå en ren og

funksjonell overflate. Kontaktvinklene målt etter syrevask av silisium og glass er oppgitt i Tabell 11 og vist i Figur 33.



Figur 33: En vandråpe på glass (venstre) og Silisium (høyre) etter vask av substrat med salpetersyre.

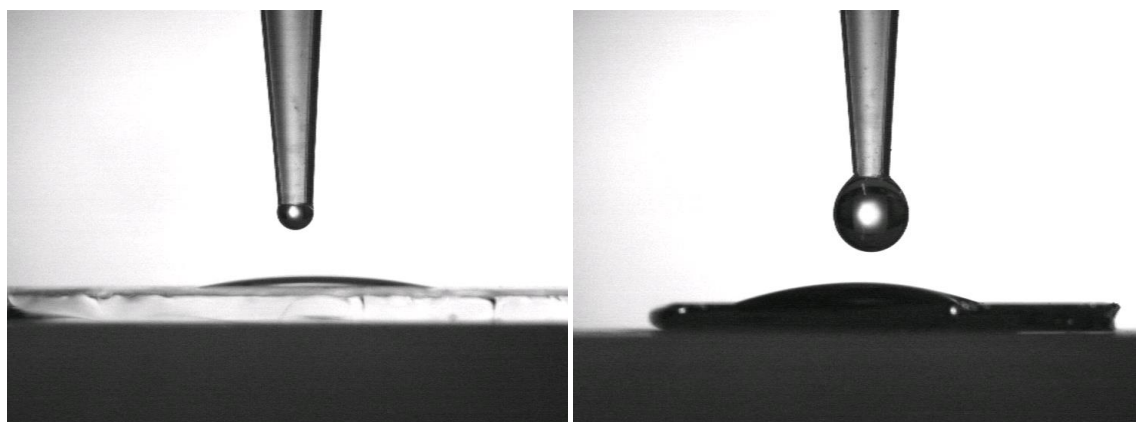
Den tredje vaskesedyren som ble brukt var etanol. En fiberserviett ble fuktet med etanol og sveipet over substratet. Denne vaskemetoden vil ikke funksjonalisere overflaten, men etanol er mye brukt for rens av overflater i gruppen og målet var å se hvordan denne vaskesedyren påvirket fukteegenskapene til silisium og glass. Kontaktvinklene er oppgitt i Tabell 11 og vist i Figur 34.



Figur 34: En vandråpe på glass (venstre) og Silisium (høyre) etter vask av substrat med etanol.

En siste vaskemetode ble prøvd som har vært mye brukt i forbindelse med rensing av glassoverflater. Kromsvovelsyre er sterkt oksiderende og fungerer ypperlig for fjerning av organisk materiale på overflaten. Mekanismen bak funksjonaliseringen av overflater ved hjelp av kromsvovelsyre er fortsatt uklar ifølge Jennissen et al. [50]. Det kan være at syren etser

overflaten, eller at syren oksiderer overflaten, eller en kombinasjon av de sistnevnte. Kontaktvinklene er oppgitt i Tabell 11 og vist i Figur 35.



Figur 35: En vanddråpe på glass (venstre) og Silisium (høyre) etter vask av substrat med kromsvovelsyre.

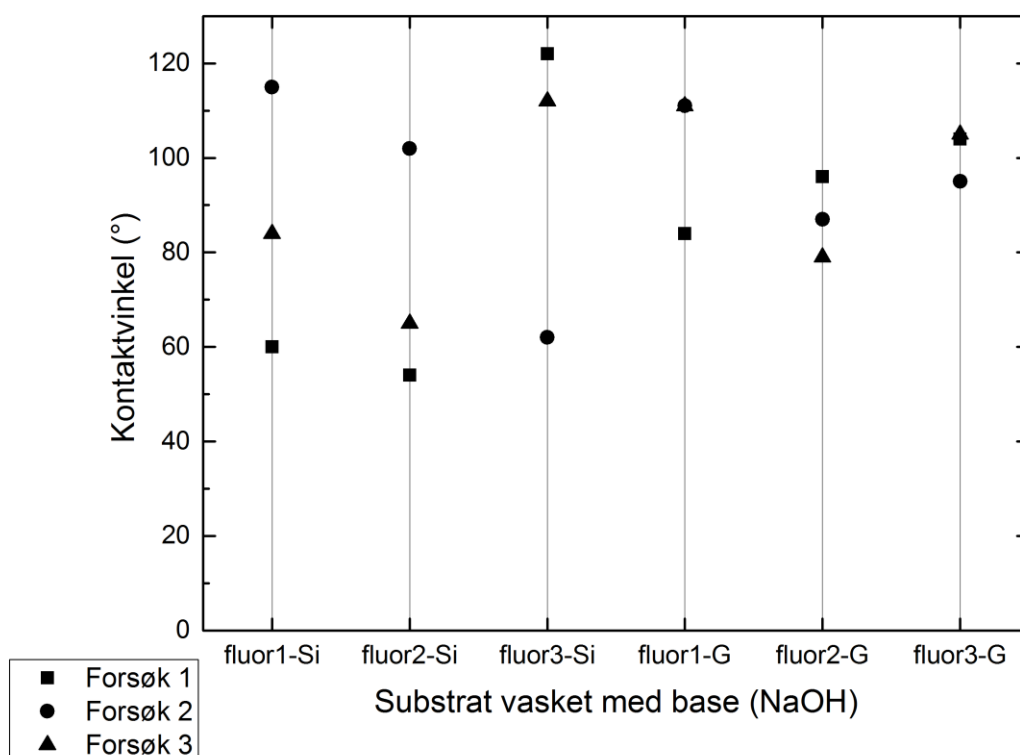
4.4.2 Senkning av overflateenergi med perfluorert silan som forløper for CVD.

For å senke overflateenergien ble det brukt 5 lavenergetiske overflateaktive molekyler oppgitt i Tabell 2 og vist i Figur 1. Ved bruk av gassimpregneringsutstyret forklart i kapittel 3.3.3, ble forløperen ført inn i væskefase fra Forløper1 posisjon og inn til et forløppereservoar vist i figur Figur 23. Deretter ble systemet lukket slik at forløperen kunne fordampe og reagere med substratet i reaksjonskammeret. Reaksjonen skjedde i vakuum ved romtemperatur. Mengden forløper tilført forløppereservoaret var liten, ca. 0,5 ml. Reaksjonstiden ble satt til 4 timer for alle forsøk. Det ble prøvd ut et forsøk med lenger reaksjonstid (24 timer) for Fluor1, men det ble ikke observert noen store forandringer fra forsøkene med reaksjonstid på 4 timer.

Det ble først utført forsøk med Fluor1-3 som forløpere på flat underlag av silisium og glass etter fire vaskeprosedyrer. Deretter ble det deponert Fluor4 og Fluor5 i tre forsøk med den vaskemetoden som fungerte best. Målet med å deponere Fluor4 og Fluor5 var for å sammenligne med de tre første perfluorert silanforbindelsene. Det var et ønske å få innblikk i reaksjonsmekanismen på overflaten, og å avgjøre hvilke forløper som fungerte best til å senke overflateenergien.

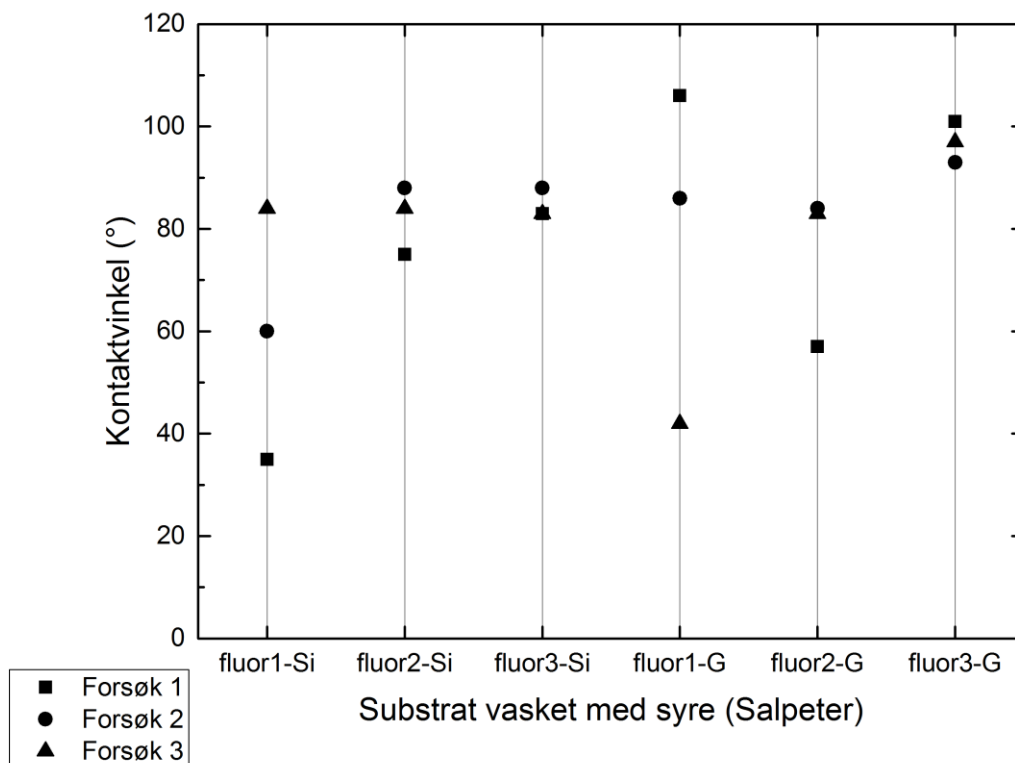
I forsøk 1 ble det deponert Fluor1-3 på glass- og silisiumsubstrater vasket med NaOH som beskrevet under vaskeprosedyre i kapittel 3.3.4. Alle deponeringer ble utført tre ganger for å kartlegge reproduserbarheten til metoden.

Etter deponering ble fukteeegenskapene til den nye overflaten undersøkt ved kontaktvinkelmåling. Ut ifra Figur 36 kan det observeres at forsøkene ikke var veldig reproducerbare med denne vaskemetoden. Spesielt på silisiumsubstratene var det store avvik i kontaktvinkler mellom forsøkene. På glass derimot er kontaktvinklene noe mer samlet for de tre forsøkene. Det ble vanskelig å sammenligne de forskjellige silanforbindelsene med hverandre da forsøkene for hver av forbindelsene viste store avvik. Det ble derfor prøvd ut andre vaskemetoder i håp om å gjøre forsøkene mer reproducerbare.



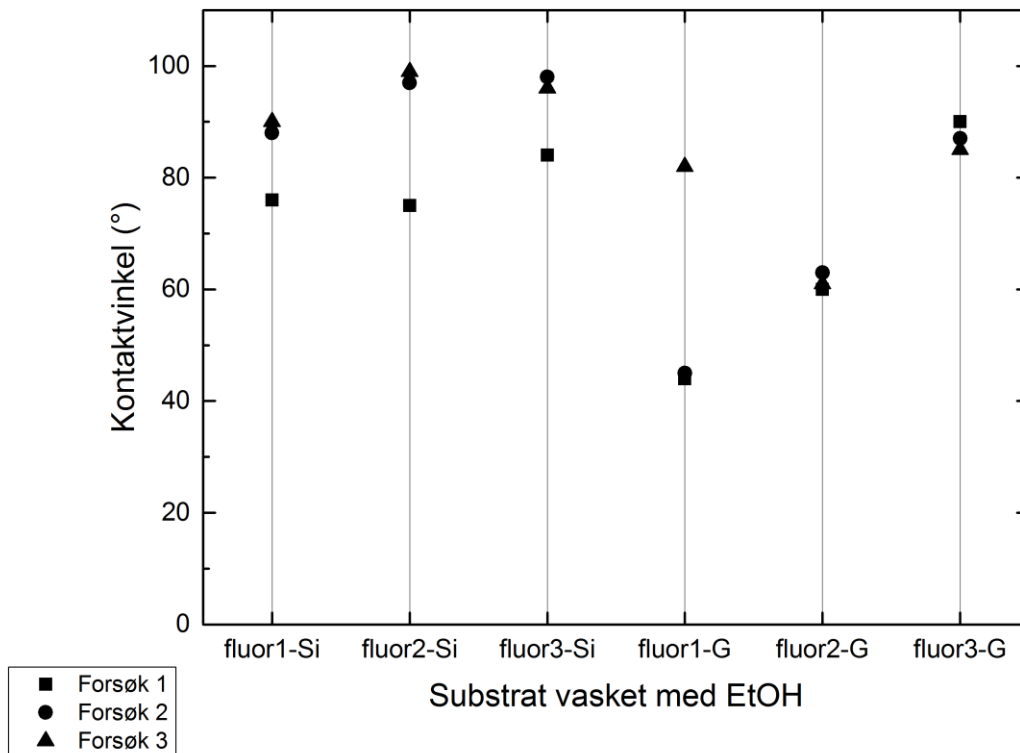
Figur 36: Tre forsøk med deponering av Fluor1-3 gjentatt tre ganger på substrater vasket med base. Si representerer silisium og G representerer glass.

Neste runde med forsøk ble utført på samme måte som beskrevet over med unntak av vaskemetoden. Denne gangen ble silisium og glass vasket med salpetersyre. I Figur 37 er kontaktvinklene etter forsøkene oppgitt. I motsetning til resultatene fra basevasken, der det kunne observeres forskjeller mellom de to substratene, kan det i dette tilfellet observeres forskjeller mellom forløperne. Fluor1 viser ekstreme spredninger i kontaktvinkler både på silisium og glass, noe som ikke er tilfelle for Fluor2 og Fluor3.



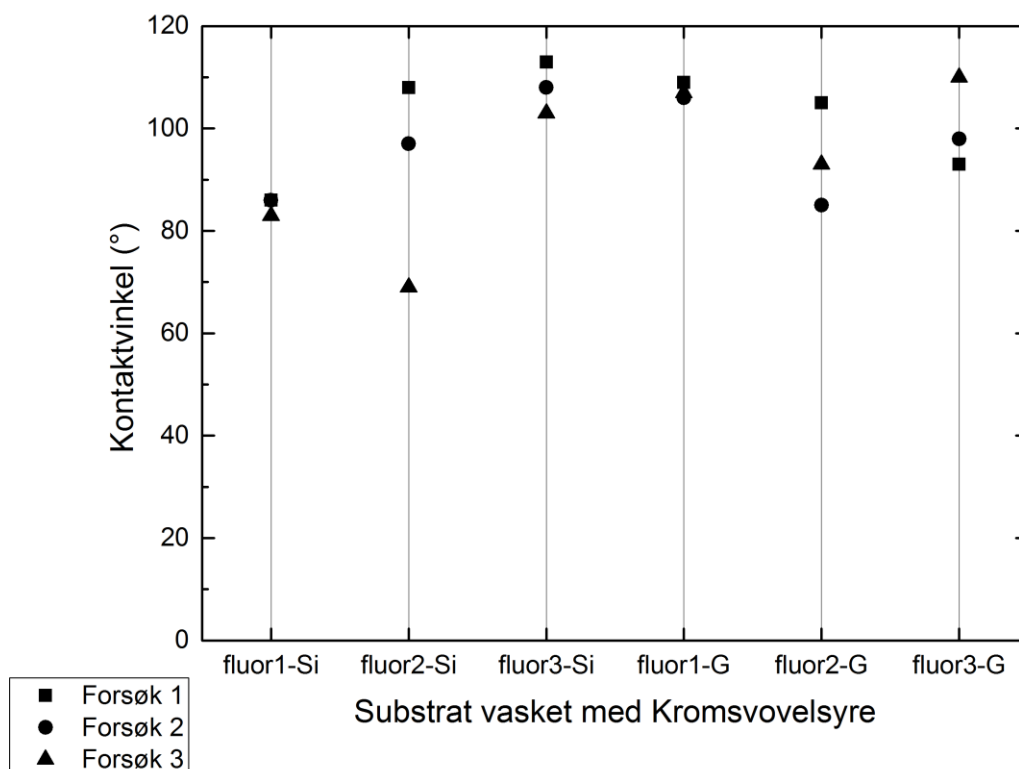
Figur 37: Tre forsøk med deponering av Fluor1-3 gjentatt tre ganger på substrater vasket med syre.

Vasking med etanol er en enkel og rask metode for å få substratene rene. Denne vaskemetoden ble brukt før CVD og ALD deponering av SiO_2 og TiO_2 og ble derfor også prøvd her for å se om det kunne påvirke reproduserbarheten til forsøkene. I Figur 38 er kontaktvinklene etter forsøkene oppgitt etter at substratet ble vasket med etanol. Det kan observeres at forsøkene er mer reproduserbare etter denne vaskemetoden enn de foregående, med unntak av noen få punkter som skiller seg ut.



Figur 38: Tre forsøk med deponering av Fluor1-3 gjentatt tre ganger på substrater vasket med etanol. Si representerer silisium og G representerer glass.

En vaskeprosedyre med bruk av kromsvovelsyre ble utført for å undersøke hvordan den ville påvirke reproduserbarheten til forsøkene. Ifølge Figur 39 gir også denne vaskemetoden reproduserbare resultater med unntak av Fluor2 på silisium. Fra Tabell 11 i forrige kapittel ble det vist at kromsvovelsyre vask gir lav kontaktvinkel for både silisium og glass, noe som beviser dens egenskap til å rense og funksjonalisere overflaten med hydrofile OH grupper. Denne vaskemetoden ble derfor ansett som den optimale for resten av forsøkene. I tillegg kan det observeres at snittet av alle kontaktvinklene i Figur 39 ligger over 90° , mens snittet for kontaktvinklene i Figur 38 ligger under 90° som er enda en argumentasjon for bruk av kromsvovelsyre som vaskemetode.



Figur 39: Tre forsøk med deponering av Fluor1-3 gjentatt tre ganger på substrater vasket med kromsvovelsyre. Si representerer silisium og G representerer glass.

Snittet av kontaktvinklene målt etter deponering av Fluor1-3 med kromsvovelsyre som vaskemetode (Figur 39) er oppgitt i Tabell 12. Den høyeste kontaktvinkelen målt på silisium var 108° for Fluor3 og den høyeste kontaktvinkelen målt på glass var 107° for Fluor1. Fluor1 og Fluor3 har forskjellige funksjonelle grupper og forskjellige lengder på fluorkarbonkjeden (se struktur i Figur 1). Ut ifra disse resultatene var det et ønske å se hvilken rolle lengden på fluorkarbonkjeden spilte. Det ble derfor gjort tre testforsøk med en forløper som hadde samme funksjonelle grupper som Fluor3 og lik Fluorkarbonkjede som Fluor1. Denne forløperen ble kalt Fluor4. Etter tre deponeringer på silisium og glass vasket med kromsvovelsyre ble kontaktvinklene målt. Middelerdien av kontaktvinklene for de tre forsøkene er oppgitt i Tabell 12. På silisium var kontaktvinkelen 103° som var lavere enn Fluor3. På glass derimot var kontaktvinkelen 110° som var høyere enn Fluor1 og Fluor3.

Fluor5 ble også deponert tre ganger på silisium og glass vasket med kromsvovelsyre. Hovedgrunnen til at denne forløperen ble prøvd ut var for å sammenligne med reaksjonsmekanismen oppgitt i litteraturen da klor som funksjonell gruppe på silan ofte blir

brukt. I kapittel 5.5 blir reaksjonsmekanismen mellom forløperne og substratet diskutert i detalj og Fluor5 vil da fungere som en link mellom resultatene i denne oppgaven og resultater tidligere observert i litteraturen. Middelerdien til kontaktvinklene etter tre forsøk på silisium og glass vasket med kromsvovelsyre er oppgitt i Tabell 12.

Tabell 12: Middelerdien av kontaktvinklene til de fem forløperne på glass og silisiumsubstrat. Alle substratene ble vasket med kromsvovelsyre før deponering.

Forløper	Kontaktvinkel på Si (°)	Kontaktvinkel på glass (°)
Fluor1	$84,9 \pm 0,6$	$107,4 \pm 0,9$
Fluor2	$91,5 \pm 9,7$	$94,5 \pm 4,6$
Fluor3	$108 \pm 2,3$	$100,1 \pm 4,1$
Fluor4	$103,2 \pm 5,1$	$110,4 \pm 0,6$
Fluor5	$106,3 \pm 6,4$	$102,8 \pm 2,3$

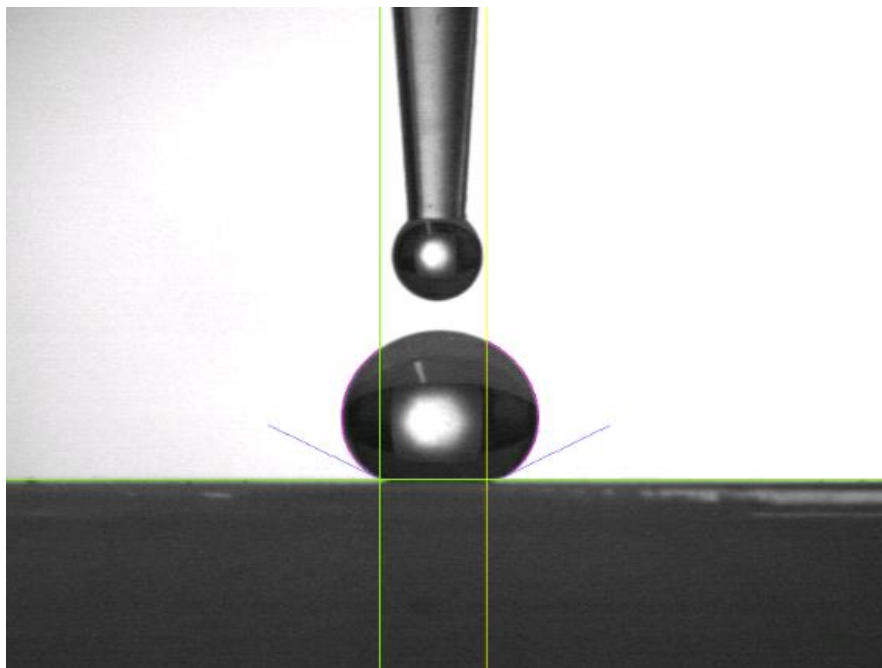
Fluor3 viste størst kontaktvinkel på silisium. Selv om Fluor1 hadde større kontaktvinkel på glass ble Fluor3 valgt som forløper for videre reaksjoner siden Fluor1 hadde for lav kontaktvinkel på silisium. Det kan argumenteres for at Fluor4 ville passet best for videre bruk, men da det ikke var noen betydelig forskjell mellom Fluor3 og Fluor4, og fordi Fluor4 hovedsakelig ble brukt for sammenligning, ble Fluor3 valgt til videre bruk.

4.5 Kombinasjon av overflatestrukturering og senkning av overflateenergi med perfluorert silan

I kapittel 4.3.1 ble fukteegenskapene til flere karbonlag testet ut og alle var hydrofile. Med en lav overflateenergi som resulterer i en kontaktvinkel $\geq 90^\circ$ på en flat overflate, vil en slik ru overflate gi en enda større kontaktvinkel ifølge Wenzel [16]. Hvis det i tillegg dannes luftputer i porene slik at dråpen er i kontakt med både luft og underlaget kan det observeres at kontaktvinkelen øker betraktelig ifølge Cassie og Baxter [29]. Et av målene var å se hvor mye karbon som trengtes i kombinasjon med lav overflateenergi for å oppnå Cassie tilstand for

vanddråpen på underlaget. Prøvene vist i Figur 27 i kapittel 4.3.1 ble deponert med Fluor3. Deretter ble kontaktvinklene målt. Det ble observert en kontaktvinkel på 107° for prøve 1, 104° for prøve 2 og 125° for prøve 3. Siden ingen av kontaktvinklene var over 150° ble det fastslått at ingen viste superhydrofob effekt. Siden ingen av dråpene lett kunne rulle av, dvs. høy hysteresis, ble det konkludert med at dråpen inntok en Wenzel tilstand på prøven. Da prøve 1 og prøve 2 var relativt like og hadde ujevne karbonlag (observert i Figur 27), var det ingen overraskelse at kontaktvinklene var relativt like.

I Figur 29 i kapittel 4.3.1 ble det med SEM observert et tykt og et tynt karbonlag på silisium. Fluor3 ble deponert på det tykke karbonlaget for å se om et tykkere karbonlag ville følge trenden mellom prøve 2 og prøve 3 og gi en enda høyere kontaktvinkel. Kontaktvinkelen for prøven med tykt karbonlag og lav overflateenergi var på 154° , bilde av målingen er vist i Figur 40. I tillegg rullet dråpen veldig lett av overflaten, noe som tydet på at dråpen inntok en Cassie tilstand på overflaten. Det måtte altså et tykt karbonlag til for å oppnå en superhydrofob overflate selv om SEM bildene diskutert i kapittel 4.3 viste lik struktur for tykke og tynne karbonlag.



Figur 40: Måling av kontaktvinkel på ru SiO_2 struktur med CVD deponering av fluorkarbonsilan-forbindelse. Kontaktvinkel = 154° .

Det ble observert at karbonlaget ble vasket vekk ved stadig utsettelse for vann. Det ble derfor deponert SiO_2 og TiO_2 på karbonoverflaten som nevnt i kapittel 4.3.2 og 4.3.3. Etter deponering av SiO_2 og TiO_2 på karbonlaget ble Fluor3 deponert på overflaten. Siden

fukteeegenskapene skulle bli sammenlignet før og etter kalsinering av karbonlaget, ble kvarts brukt som substrat. Grunnen til at kvarts og ikke silisium ble brukt var for å måle transmittansen etter kalsinering. Kontaktvinkler målt før og etter kalsinering av karbonlag er oppgitt i Tabell 13.

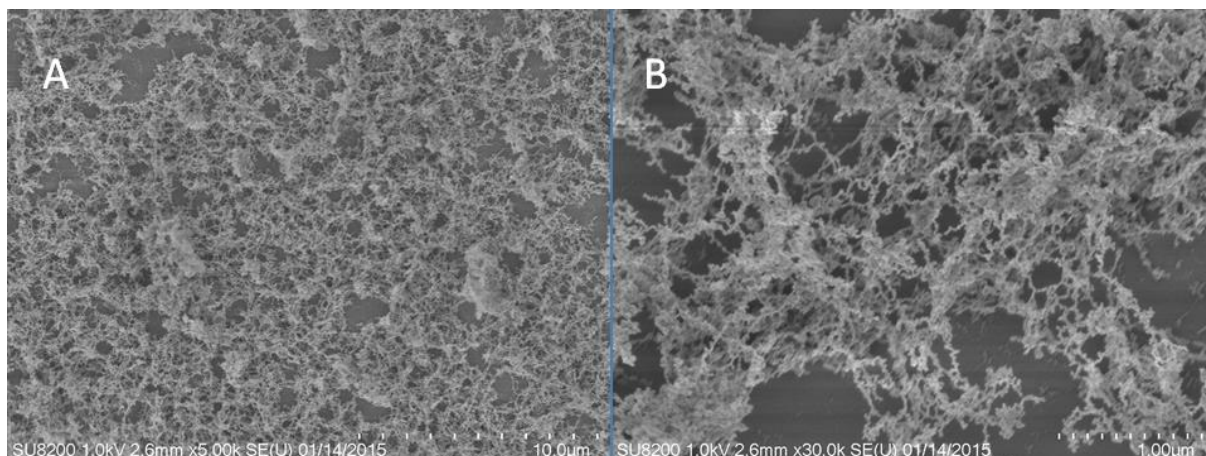
Tabell 13: Kontaktvinkelmålinger av strukturerte kvartsoverflater med senket overflateenergi.

Behandling av kvarts der overflateenergien har blitt senket	Kontaktvinkel (°)
Lag med karbon	154
Karbon med SiO ₂ lag	155
Karbon med SiO ₂ lag etter kalsinering	156
Karbon med TiO ₂ lag	156
Karbon med TiO ₂ lag etter kalsinering	141

Alle prøvene viste superhydrofob karakter med unntak av TiO₂ etter kalsinering. Det var fordi det hvite laget observert etter kalsinering ble fjernet for TiO₂, vist i Figur 41. Det betyr at mesteparten av strukturen var i det hvite laget, men at noe fortsatt satt igjen på glasset siden det ble observert en såpass høy kontaktvinkel. Prøven ble observert i SEM for å se hvordan den resterende strukturen på glasset så ut. Ut ifra SEM bildene vist i Figur 42 kan det observeres at et tynt lag av strukturen fortsatt sitter igjen på substratet.

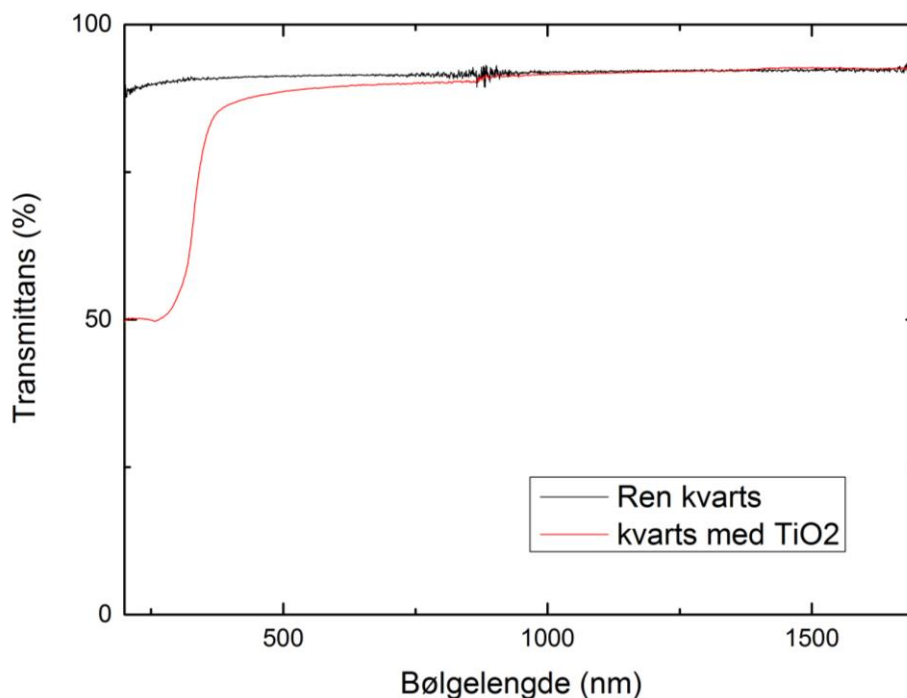


Figur 41: Glass dekket av TiO₂ med ALD over karbonsubstrat etter kalsinering (til venstre). Samme glassbit etter senkning av overflateenergi og fjerning av hvit film (til høyre).



Figur 42: SEM bilde av TiO₂ lag på karbon etter kalsinering og fjerning av det hvite laget som vist i Figur 41.

Transmittansen ble målt for prøven fra Figur 41, etter at det hvite laget var fjernet. Fra transmisjonsspekteret vist i Figur 43 kan det observeres at prøven med TiO₂ på karbon etter kalsinering har en helt lik transmittans som kvarts uten film for lys med høy bølgelengde. Det forekommer mest sannsynlig fordi filmen er ujevn, noe som kan observeres i SEM bildene vist i Figur 42. Det blir da ingen interferens mellom den resterende tynnfilm og substratet slik som med TiO₂ filmen vist i Figur 24. Filmene er også veldig tynn, noe som kan være en annen grunn til at det ikke oppstår interferens. Når bølgelengden på lyset når rundt 400 nm faller transmisjonskurven og ved $\lambda = 270$ nm blir det observert 50 % transmittans. Absorpsjonen skjer mest sannsynlig fordi ca. 50 % av arealet målt er dekket av film og de resterende 50 % er kun kvarts, som ikke absorberer UV-lys. Det kan observeres i Figur 42 at noen områder ikke er dekket av film (spesielt i B).



Figur 43: transmisjonsspekter for TiO₂ på karbon etter kalsinering (rød) og rent kvarts (svart).

Prosess 1 ble også brukt for å belegge TiO₂ på karbon som nevnt i kapittel 4.3.3. Fluor3 ble deponert på prøven for å sammenligne med TiO₂ prøven fra prosess 1. Etter deponering ble den høyeste kontaktvinkelen hittil målt til 162°. Grunnen til at denne kontaktvinkelen er høyere enn den målt for TiO₂ på karbon med prosess 2 kan ikke skyldes strukturen da det ble argumentert for at den var ganske lik for prosess 1 og 2 i kapittel 4.3.3. En mer sannsynlig forklaring er at det ble oppnådd en bedre dekningsgrad av Fluor3 på overflaten for prosess 1 enn for prosess 2.

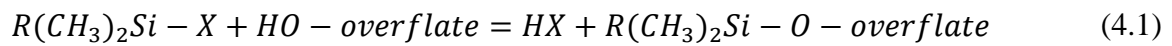
4.6 DFT beregninger på SiO₂ og TiO₂ overflater i reaksjon med perfluorert silan

Materials studio ble brukt for å undersøke reaksjonen mellom substrat og forløper i detalj. En eksempelstruktur av α -quarts ble brukt for å lage en (1 0 0) overflate. Da SiO₂ egentlig er amorft spilte det ingen rolle hvilken overflate som ble brukt. Resultatet vil ikke bli helt optimalt, men det vil fortsatt kunne gi et bilde av hvordan forløperne binder seg til overflaten.

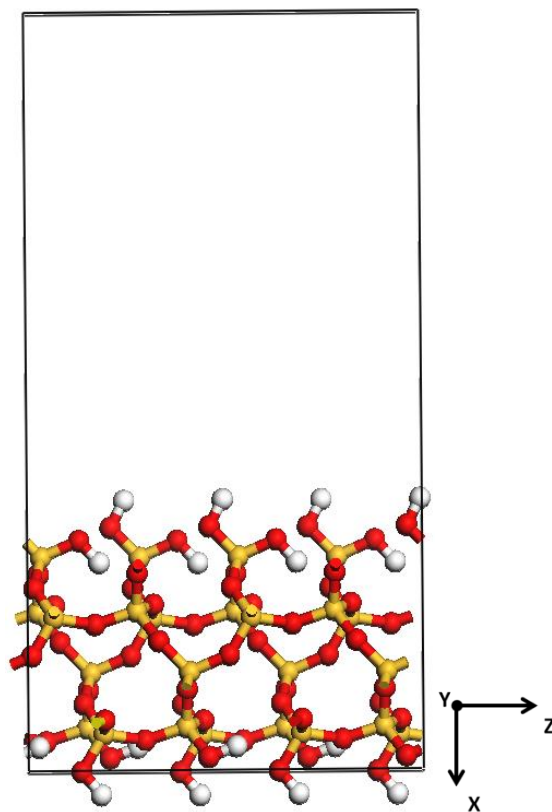
Geometrisk optimering ble utført på overflater og molekyler med modulen DMol3 i Materials Studio. Figur 44 viser SiO₂ substratet α -quarts (1 0 0) der en supercelle av 4 enhetsceller har

blitt brukt for å oppnå et optimalt overflateareal. Figur 45 viser de geometrisk optimerte strukturene til de tre forløperne Fluor1, Fluor2 og Fluor3. Det ble ikke gjort beregninger på Fluor4 eller Fluor5.

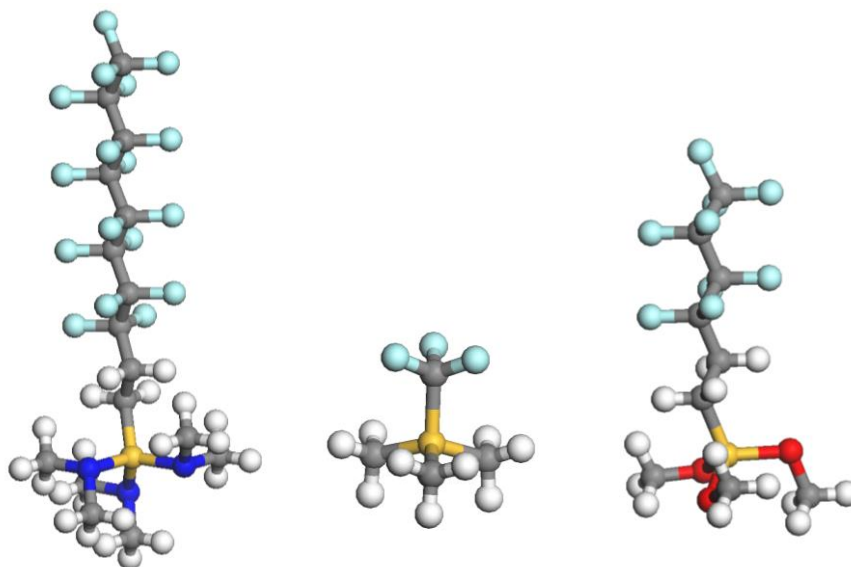
For å beregne reaksjonsenergien ble tatt utgangspunkt i den generelle ligningen for reaksjoner mellom silaner og hydroksylgrupper på SiO₂ overflater som er oppgitt i ligning 4.1 [51].



Der X = Halogen, NR₂, OH, OR eller lignende.



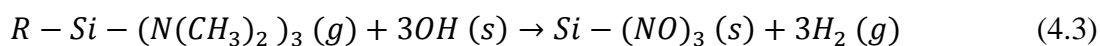
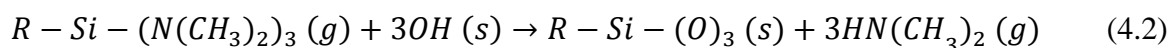
Figur 44: Supercelle av 4 enhetsceller α -quartz (1 0 0) geometrisk optimert med modulen DMol3 i Materials Studio.



Figur 45: Geometrisk optimering av Fluor1, Fluor2 og Fluor3 (fra venstre) med modulen DMol3 i Materials Studio.

4.6.1 Fluor1

To reaksjonsmekanismer ble foreslått for Fluor1 på SiO₂. Ligning 4.2 og ligning 4.3 beskriver reaksjonsmekanismene. Siden Oksygenatomene på SiO₂ overflaten har blitt mettet med hydrogen vil alle reaksjonene skje mellom de funksjonelle gruppene til silan forløperen og OH gruppene på substratet. Ligning 4.2 følger reaksjonsmekanismen som har blitt foreslått i litteraturen (se ligning 4.1). Grunnen til at ligning 4.3 ble prøvd ut var for å se om en annen reaksjon kunne finne sted på overflaten.



DFT beregningene som ble gjort basert på ligning 4.3 fant aldri en hvileenergi. Det betyr at denne reaksjonen mest sannsynlig ikke vil skje.

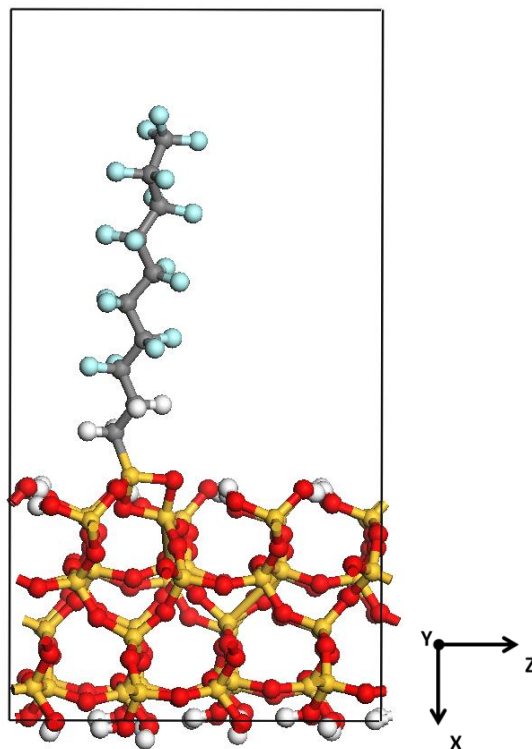
Figur 46 viser produktet etter reaksjon mellom Fluor1 og substratet basert på ligning 4.2. Etter at DFT-beregninger ble gjort på produkt og biprodukt kunne energidifferansen mellom produktene og reaktantene gi reaksjonsenergien. I Tabell 14 er energiene til overflaten før reaksjon, Fluor1, overflaten etter reaksjon og biprodukt oppgitt.

$$\text{Reaksjonsenergi for ligning 4.2} = (-24706.9584378 + 3(-135.0290567)) - (-22339.63232 + (-2772.4566854)) = 0.0433975Ha = 1.181 eV$$

$\Delta H_{\text{reaksjon}} = 1,181 eV$ som tilsvarer 114 kJ/mol for ligning 4.2. En positiv reaksjonsenergi betyr at denne reaksjonen mest sannsynlig ikke vil skje spontant, men hvis den totale formeringsenergien blir ansett kan det argumenteres for at reaksjonen likevel finner sted. Ifølge ligningen for Gibbs energi, oppgitt i ligning 4.4, må entropien til reaksjonen også bli tatt høyde for.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

Siden entropien øker med graden av uorden i systemet vil produktsiden av reaksjonsligning 4.2 ha en høyere entropi enn reaktantsiden da flere molekyler befinner seg i gassfase. Som følge av positiv ΔS kan ΔG potensielt bli negativ. Det har ikke blitt beregnet eksakt verdi på ΔS så ingen endelig konklusjon kan bli nådd angående denne reaksjonen.



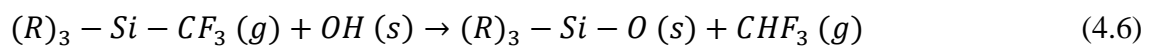
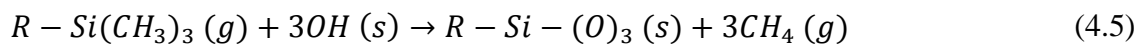
Figur 46: SiO₂ overflate med deponert Fluor1 basert på reaksjonsmekanisme foreslått i ligning 4.2.

Tabell 14: Energier til reaktanter, produkter og biprodukter beregnet med DFT basert på ligning 4.2.

Struktur	Energi (Ha)	Antall atomer
SiO ₂ overflate	-22339.63232	192
Fluor1	-2772.4566854	59
SiO ₂ + Fluor1	-24706.9584378	221
HN(CH ₃) ₂	-135.0290567	10

4.6.2 Fluor2

To reaksjonsmekanismer ble foreslått for fluor2. Reaksjonsligningene er oppført som ligning 4.5 og ligning 4.6 under. Fluor2 viste mest spredte kontaktvinkler på substrat vasket med kromsvovelsyre. Reaksjonsmekanismen kan ha noe å si på utfallet og derfor har disse to reaksjonene blitt valgt:



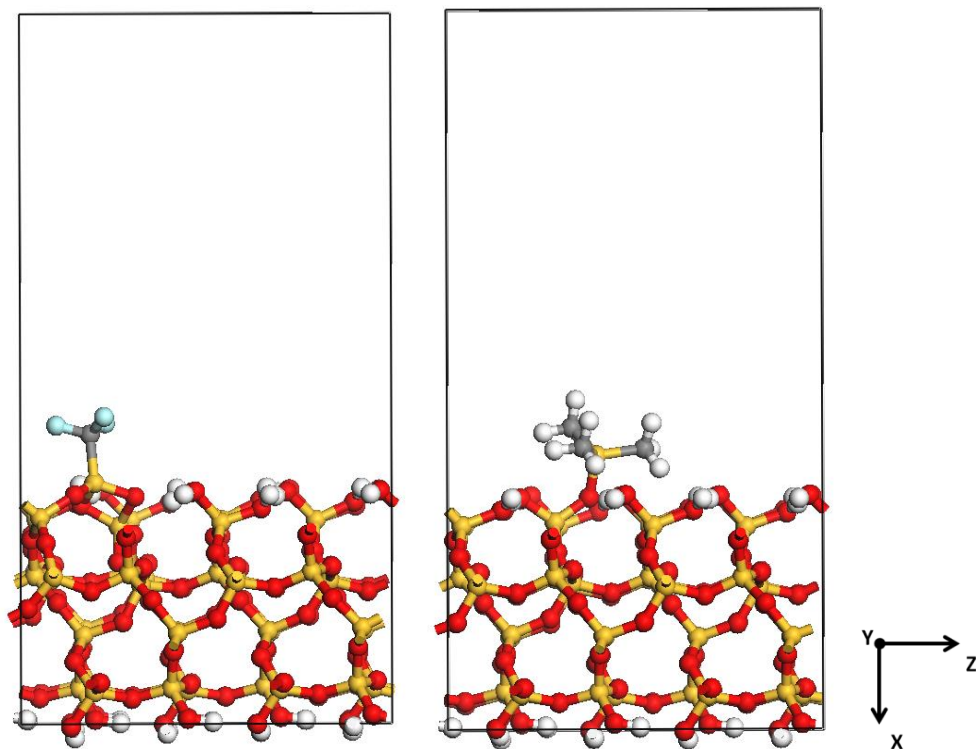
I Tabell 15 er energiene oppgitt basert på reaksjonsligning 4.5 og i Tabell 16 er energiene oppgitt basert på reaksjonsligning 4.6. Reaksjonsenergiene for ligning 4.5 og 4.6 er da gitt:

$$\begin{aligned} \text{Reaksjonsenergi for ligning 4.5} &= (-22964.7409571 + 3(-40.4644938)) - \\ &(-22339.63232 + (-746.4906754)) = -0.0114385Ha = -0.311 eV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Reaksjonsenergi for ligning 4.6} &= (-22748.0834122 + (-338.0755457)) - \\ &-22339.63232 + (-746.4906754) = -0.0359579Ha = -0.978 eV \end{aligned}$$

Her viser ligning 4.6 høyest $\Delta H_{\text{reaksjon}} = -0,978$ eV som tilsvarer -94 kJ/mol. Denne reaksjonen er derfor eksoterm og vil skje spontant. For ligning 4.5 er $\Delta H_{\text{reaksjon}} = -0,311$ eV som tilsvarer -30 kJ/mol. Denne reaksjonen er også eksoterm, bare ikke i like stor grad som i ligning 4.6. ΔS for ligning 4.5 vil derimot bli høyere enn ΔS for ligning 4.6 da det produseres flere gassmolekyler på produktsiden enn på reaktantsiden. Det kan derfor ikke avgjøres hvilke

reaksjon som er mest energetisk gunstig. Siden begge reaksjoner gir negativ reaksjonsenergi kan begge reaksjonene finne sted på overflaten.



Figur 47: SiO₂ overflate med deponert Fluor2 basert på reaksjonsmekanisme foreslått i ligning 4.5 (til venstre) og ligning 4.6 (til høyre).

Tabell 15: Energier til reaktanter, produkter og biprodukter beregnet med DFT basert på ligning 4.5.

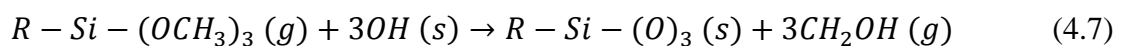
Struktur	Energi (Ha)	Antall atomer
SiO ₂ overflate	-22339.63232	192
Fluor2	-746.4906754	17
SiO ₂ + Fluor2	-22964.7409571	194
CH ₄	-40.4644938	5

Tabell 16: Energier til reaktanter, produkter og biprodukter beregnet med DFT basert på ligning 4.6.

Struktur	Energi (Ha)	Antall atomer
SiO ₂ overflate	-22339.63232	192
Fluor2	-746.4906754	17
SiO ₂ + Fluor2	-22748.0834122	204
CHF ₃	-338.0755457	5

4.6.3 Fluor3

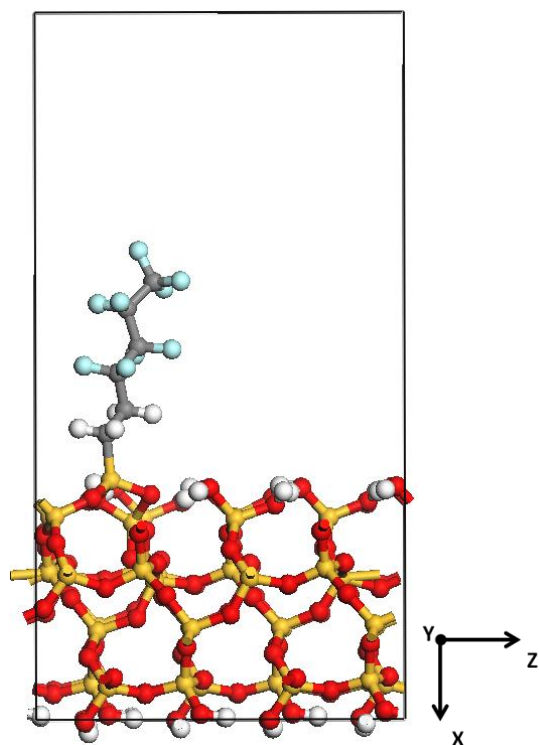
Det er bare en reaksjonsmekanisme som er sannsynlig for Fluor3. Denne reaksjonen er oppgitt i ligning 4.7.



Produktet er vist i Figur 48 og energiene er oppgitt i Tabell 17. Reaksjonsenergien er beregnet under:

$$\begin{aligned} \text{Reaksjonsenergi for ligning 4.7} &= (-23756.3067807 + 3(-115.6332239)) - \\ &(-22339.63232 + (-1763.6655460)) = 0.0914136\text{Ha} = 2.487 \text{ eV} \end{aligned}$$

Her viser ligning 4.7 en reaksjonsenergi på $\Delta H_{\text{reaksjon}} = 2.487 \text{ eV}$ som tilsvarer 240 kJ/mol. Selv om reaksjonen vil være entropidrevet er det lite sannsynlig at denne reaksjonen vil skje med mindre oppvarming eller en katalysator er til stede. Et lignende tilfelle ble observert med Fluor1, bare med mye lavere reaksjonsenergi.



Figur 48: SiO₂ overflate med deponert Fluor3 basert på reaksjonsmekanisme foreslått i ligning 4.7.

Tabell 17: Energier til reaktanter, produkter og biprodukter beregnet med DFT basert på ligning 4.7.

Struktur	Energi (Ha)	Antall atomer
SiO ₂ overflate	-22339.63232	192
Fluor3	-1763.6655460	35
SiO ₂ + Fluor3	-23756.3067807	209
CH ₃ OH	-115.6332239	6

5 Diskusjon

Dette kapitlet vil ta for seg diskusjonen rundt de oppnådde resultatene. Diskusjonen deles inn i 7 temaer fordelt på 7 delkapitler. Det første temaet tar for seg vekst av SiO₂-tynnfilmer produsert med CVD. Deretter vil fukteeegenskapene til TiO₂ bli diskutert med påvirkning av UV-lys. Det tredje delkapitlet vil ta for seg hva strukturen har å si for fukteeegenskapene. Det fjerde delkapitlet tar for seg rollen til vaskeprosedyrene utført på substratene. Deretter vil en mer detaljert diskusjon rundt selve reaksjonsmekanismen til perfluorert silan på overflaten til SiO₂ bli diskutert. Knyttet opp mot reaksjonsmekanismen vil DFT beregningene bli diskutert hvorvidt de er til å stole på, samt om det kan trekkes noen konklusjoner fra disse resultatene. Til slutt vil det bli diskutert hvorvidt resultatene og metodene kan kommersialiseres til masseproduksjon i en industriell sammenheng.

5.1 Kontroll av SiO₂ vekst med CVD

Vekst av SiO₂ filmer kan kontrolleres av flere parametere. I dette arbeidet ble det gjennomført flere forsøk med forskjellige parametere for å se utfallet av forandringene. Tabell 6 viser at selv om alle parametere holdes likt i romtemperatur, er ikke resultatene reproducerbare. Den eneste logiske forklaringen på de ulike resultatene er at romtemperaturen ikke var lik da de forskjellige prøvene ble utført. Viktigheten av konstant temperatur kommer frem i Tabell 9 der to filmtykkelser er så å si helt like. Det siste forsøket i denne tabellen viser en litt tykkere film, men der er mengden TEOS doblet. Tabell 7 viser reaksjonstidens påvirkning på filmtykkelsen. Ved å øke tidsrammen vil dette gi flere molekyler muligheten til å dekomponere og reagere på overflaten til substratet, som igjen vil resultere i en tykkere film. Det som er mest interessant med resultatene fra Tabell 7 er at det kun har vokst 8 nm SiO₂ film etter 15 timer. Etter 17,5 timer er filmen på 21 nm og etter 24 timer er filmen 25 nm tykk. Dette viser at prosessen er treg innledningsvis, men øker ettersom filmen deponeres. Dette skyldes mest sannsynlig en tidskrevende nukleeringsprosess. Når reaksjonen har fått et fotfeste og får startet går det forttere. Det må også nevnes at resultatene er usikre med tanke på at forsøkene ble utført i romtemperatur. Tabell 8 viser konsekvensene av å øke diameteren på begerglasset. Det var forventet at dette ville føre til en økt filmtykkelse, men ut ifra resultatene i Tabell 6 er ingen stor forskjell observert. Tykkelsene varierer, men de varierer i samme størrelsesorden som ved bruk av mindre begerglass. Dette kan skyldes at det er en

konkurrerende reaksjon nede i begerglasset samtidig som overalt ellers i reaksjonskammeret. Ved å øke overflatearealet til TEOS med et større begerglass så vil både reaksjonen i begerglasset og rundt om i reaksjonskammeret øke like mye, hvilket fører til liten påvirkning på filmtykkelsen.

Det kan alltid diskuteres om flere parametere kunne blitt testet ut for mere vekst av SiO₂. En teori om at kaldere temperaturer ville gi høyere vekst kan observeres ved at filmene ble tykkere etter CVD i romtemperatur enn ved 40 °C. En CVD reaksjon ble utført over natten utendørs for å teste denne teorien. Det ble observert en film på rundt 60 nm. Resultatet er ikke tatt med i oppgaven på grunn av all usikkerheten rundt temperaturendringene utendørs. Reaksjonen vil ha opplevd flere temperaturgradienter over tidsforløpet. Uavhengig av usikkerheten rundt temperaturgradienten, var det klart at temperaturen for reaksjonen var lavere ute enn ved romtemperatur. Økt filmtykkelse ved lavere temperaturer er lite intuitivt da høyere temperatur vanligvis gir høyere reaksjonshastighet. Den kalde temperaturen vil da, mest sannsynlig, bremse den konkurrerende reaksjonen nede i begerglasset med TEOS som fører til økt reaksjon på substratet. Det var et ønske om å utføre CVD forsøk i kjøleskap for å bekrefte at vekstraten av SiO₂ film ville øke med minkende temperatur, men siden kun kontroll av veksten var målet ble det ikke satt av tid til flere forsøk for dette. 17 nm med SiO₂ film ble ansett som nok og reaksjonen for CVD ved 40 °C ble derfor brukt videre.

5.2 Fukteegenskapene til TiO₂ (anatas)

Flere av forsøkene med fukting utført på TiO₂ i dette arbeidet åpner for spørsmål til tidligere publiserte fukteegenskaper for TiO₂. I introduksjonen nevnes det at fenomenet bak den superhydrofile egenskapen til UV-belyst TiO₂ enda ikke er kjent. Artikkelen til Wang [17] foreslår en mulig grunn til den superhydrofile karakteren til TiO₂ etter belysning. Forklaringen er nevnt i introduksjonen og baserer seg på dissosiativ adsorpsjon av vann som følge av oksygenvakanser etter UV-belysning. Oksygenvakansene vil føre til en endring i oksidasjonstall for Ti fra +4 til +3. I artikkelen til Wang er det gjort målinger på både rutil og anatas, men forklaringen på fenomenet bak UV-belysning er kun forklart for rutil [18, 52]. I denne oppgaven ble det observert at anatas var hovedfasen til TiO₂ tynnfilmene. Noe rutil kan ha oppstått, og noen amorfe områder ble antatt, men hovedfasen var anatas. Det er derfor usikkert om forklaringen for rutil også gjelder for anatas.

Kontaktvinkelen til TiO₂ på Si-substrat rett etter deponering ble målt til 14°. Denne prøven vil være så ren som mulig rett etter deponering i vakuum. Etter bare en dag ble kontaktvinkelen målt til 57° og endret seg ikke de neste dagene. Da prøven ble belyst med UV-lys ble kontaktvinkelen målt til 15° som var så å si det samme som da filmen var nylaget. Det er da sannsynlig at UV-bestrålingen renses overflaten fremfor å skape oksygenvakanser. Wang et al. rapporterte en kontaktvinkel på 72° før UV-belysning, noe som virker ekstremt høyt i forhold til resultatene observert i denne oppgaven. Da vaskeprosedyren for substratene ikke var oppgitt i Wangs artikkel var det vanskelig å beslutte hva som virkelig skjedde på TiO₂ overflaten i det forsøket. Det er vanskelig å få en nøyaktig måling av overflateenergien til TiO₂ eksperimentelt nettopp på grunn av urenheter. Overflateenergien har for øvrig blitt beregnet med modellering basert på DFT [53]. Med GGA funksjonale (versjon PBE) ble overflateenergien til en (1 0 1) overflate av anatas målt til 0,49 J/m². (1 0 1) overflaten viste lavest energi og det ble derfor antatt at denne overflaten forekommer mest. Basert på overflateenergien kan det antas spredning av vann på overflaten ved å se på spredningskoeffisienten fra ligning 2.3: $S = 490 \text{ mN/m} - 72,8 \text{ mN/m} - \gamma_{12}$, der 72,8 mN/m tilsvarer overflatespenningen til vann og γ_{12} tilsvarer grenseflatespenningen mellom TiO₂ og vann som er ukjent. For å oppnå fullstendig spredning av vann på overflaten må $490 \text{ mN/m} \geq 72,8 \text{ mN/m} - \gamma_{12}$ som vil være tilfellet uansett verdi for γ_{12} .

Wangs forslag kan ikke forkastes helt. Det ble også foreslått i kapittel 4.2 at TiO₂ filmen rett etter deponering kunne være påvirket fra reaksjonskammeret i lik grad som UV-bestråling påvirker materialet. Det kan være at filmen ikke blir laget fullstendig støkiometrisk med tanke på oksygenatomer, hvilket fører til at filmen kommer ut med oksygenvakanser i strukturen. Grunnen til økning av kontaktvinkelen etter en dag kan skyldes at strukturen tar inn oksygen fra luften og ordner opp i strukturen på egenhånd. Det kan også være en delt løsning ved at prøven er ren og inneholder oksygenvakanser etter reaksjon og UV-belysning, der begge effektene fremhever hydrofil karakter.

5.3 Strukturering av overflater med sot som templat

For å konstruere røe overflater ble sot brukt som templat. SEM bildene diskutert i kapittel 4.3 viser at overflaten ble ru, i mikro- og nanoregimet, som følger av deponering med sot. Det ble observert at deponering ved hjelp av et stearinlys var vanskelig å kontrollere da flammen beveger seg kaotisk i kontakt med overflaten. Strukturen til karbon ved rask og lang

deponering ble karakterisert og ble observert som lik for begge prøvene. Strukturen viste «grener» av karbonpartikler med en diameter på rundt 60 nm. Det ble videre observert at prøvene med tykke og tynne karbonlag viste like fukteegenskaper. Dette var forventet ut ifra strukturen. Når et underlag har mikroporer og høy overflateenergi, vil vannet kunne trenge inn i porene og holdes der ved hjelp av kapillærkreftene mellom veggene i poren. Det er den samme effekten som kan bli observert i et tynt kapillær når vannet stiger og bryter tyngdekraftene. Det er overflateenergien til disse veggene som virker på væsken og som får den til å stige. I tilfeller der overflateenergien er lav vil det virke en motsatt effekt. Vannet vil frastøte den lave overflateenergien i poreveggene og det vil dannes luftlommer i porene. I kapittel 2.2 ble dette forklart i form av Cassie ligningningen (ligning 2.7).

Da de røe karbonoverflatene ble belagt med lavenergetiske molekyler (Fluor3) var det forventet at en høyere kontaktvinkel skulle bli oppnådd enn for en flat overflate. Ved deponering av Fluor3 på glass ble det observert en kontaktvinkel på 100° (fra Tabell 12). Kontaktvinkelen til et tynt karbonlag på glass belagt med Fluor3 hadde en kontaktvinkel på 104° og 107° . Selv om kontaktvinkelen ble noe høyere etter strukturering, var det forventet en enda høyere kontaktvinkel. Etter gjentatt utsettelse for vann ble det observert at karbonstrukturen ble vasket bort. Med et tynt lag av karbon kan denne strukturen ha blitt vasket bort med en gang og kun en flat lavenergetisk overflate står igjen. Det ville stemt overens med de målte kontaktvinklene. En annen grunn kan være at Fluor3 ikke binder seg like lett til karbon som til silisium. Karbonstrukturen ble ikke vasket med kromsvovelsyre og overflaten var mest sannsynlig ikke like funksjonell som SiO_2 overflaten.

Prøve 3 fra Figur 27 hadde en tykkere karbonstruktur. Etter deponering med Fluor3 ble det målt en kontaktvinkel på 125° . I følge Wenzel stemmer dette, men det var forventet at strukturen skulle sørge for at dråpen inntok en Cassie tilstand på overflaten. Dette ble observert for et enda tykkere karbonlag (se Tabell 13) med en kontaktvinkel på 154° . Det kan se ut som kontaktvinkelen øker med økende tykkelse på karbonlaget. En mer logisk forklaring vil være at prøve 3 ikke oppnådde en bra nok dekningsgrad av Fluor3 på overflaten. Det resulterte i at vannet noen steder kunne penetrere porene og en Wenzel tilstand ble oppnådd fremfor Cassie.

Den tykke karbonstrukturen viste superhydrofobe egenskaper etter deponering av Fluor3. For å oppnå en superhydrofob karakter sier litteraturen at to lengdeskalaer topografi er nødvendig [47]. Mikroporene danner luftlommer som fører til en høy kontaktvinkel og nanoporene fører

til en lav hysteresis ved å øke den tilbaketrekkende vinkelen til nesten lik verdi som den fremrykkende vinkelen. Det ble observert at dråpen lett trillet av substratet, noe som tydet på at det var lav hysteresis og at overflaten faktisk var superhydrofob. Fra SEM bildet vist i Figur 29 kan det observeres at det er ruhet i både mikro- og nano-området. Det stemmer derfor med teorien at denne overflaten vil bli superhydrofob etter senkning av overflateenergien.

Både SiO_2 og TiO_2 ble belagt på den røe karbonstrukturen av to grunner. For det første ble karbonet vasket bort etter mye utsettelse for vann. Med en tynnfilm av SiO_2 og TiO_2 som et beskyttende lag over karbonet kan dette problemet unngås. En annen mulighet var å brenne bort karbonet etter deponering av SiO_2 og TiO_2 slik at den røe filmen skulle holde seg transparent. Både SiO_2 og TiO_2 belagt karbon ble karakterisert i SEM. Figur 30 viser strukturen til SiO_2 belagt på karbon og Figur 31 viser strukturen til TiO_2 belagt på karbon. Det kan observeres en tydelig forskjell på disse to strukturene, trolig som følge av deponeringsteknikken. SiO_2 ble deponert med CVD og danner store partikler med diameter på 200-300 nm. ALD metoden brukt for å deponere TiO_2 gir en god kontroll av veksten, atomlag for atomlag, mens CVD brukt for SiO_2 gir en mer kaotisk vekst. Likevel kan konturen til den tidligere karbonstrukturen gjenkjennes. Det er fordi SiO_2 vil vokse over «grenene» til karbonstrukturen og dekke klynger av karbonpartikler. Strukturen vil derfor ha noenlunde samme ruhet, men det vil forekomme færre og større partikler i forhold til karbonstrukturen. TiO_2 belagt karbon viste også større partikler enn karbonstrukturen som er et bevis på at vekst har funnet sted. Strukturen til TiO_2 viser i tillegg en nær identisk struktur som karbonstrukturen, noe som tyder på at veksten er veldig kontrollert og dekker alle karbonpartiklene. For prosess 1 økte partiklene med nøyaktig lik størrelse som det beregnede TiO_2 laget, noe som viser en ekstremt godt kontrollert vekst på nanometerskala. Prosess 2 derimot viste ikke nanometerskalapresisjon, men likevel en akseptabel vekst og dekningsgrad. Figur 31 viser strukturen til TiO_2 fra prosess 2 på karbon som er nesten identisk med strukturen observert for prosess 1. Ifølge teorien skal ALD gi en mer kontrollert vekst enn CVD, og her blir det observert i praksis.

Strukturforskjellene observert før og etter CVD viser at superhydrofobe overflater ikke er begrenset til en type struktur eller ruhet, men snarere et generelt prinsipp om at ruheten burde befinne seg i mikro- og nanometerområdet. Det er rapportert mange forskjellige metoder med mange forskjellige ruheter for å lage en superhydrofob overflate [9, 12, 13]. Selv om det bare er brukt en metode for å strukturere overflaten i denne oppgaven finnes det flere andre

muligheter. Det var planlagt å utføre dekomponering av hybridmaterialer og elektrospinning av polymerer for å lage røe overflater, men det viste seg at mange av prosessene i de forskjellige stegene utført i denne oppgaven var tidskrevende i seg selv. Fokuset ble da satt på å kontrollere og forstå alle stegene grundig og heller bruke kun en struktureringsmetode. Når alle prosessene er forstått kan de lett overføres til andre metoder for strukturering av overflater. Noen av metodene som var tenkt til denne oppgaven vil bli nevnt i kapittel 7 om videre arbeid.

Det ble gjort forsøk på å brenne bort karbonet etter belegning av SiO_2 og TiO_2 . Det ble først prøvd ut ved $600\text{ }^\circ\text{C}$ basert på [1]. Det ble videre prøvd ut kalsinering ved lavere temperaturer etter at det ble rapportert at metalloksider kan senke oksideringstemperaturen til karbon ved kalsinering [49]. Dette avhenger av tykkelse på filmen deponert på karbonet og hvor uniformt metalloksidtynnfilmen er dannet rundt karbontemplet. I artikkelen har de brukt karbonnanorør som karbontemplet og deponert tynne lag (2-3 nm) med TiO_2 over rørene. Oksideringstemperaturen til karbonnanorørene var $500\text{ }^\circ\text{C}$ før deponering av TiO_2 og sank til rundt $425\text{ }^\circ\text{C}$ etter deponering av TiO_2 . Det ble derfor prøvd ut kalsinering ved lavere temperaturer for TiO_2 tynnfilm på laget med sot. Etter 2 timer ved $400\text{ }^\circ\text{C}$ ble ingen forskjell på filmen observert. Det ble heller ikke observert noen forskjell etter 2 timer ved $500\text{ }^\circ\text{C}$. Kun ved $600\text{ }^\circ\text{C}$ ble det gradvis observert en endring fra sort film til hvit film. Grunnen til forskjellene på oksideringstemperaturen i denne oppgaven og den rapporterte temperaturen kan være at TiO_2 laget her er ca. 30 nm. Det ble observert i artikkelen at en tykkere film ville føre til høyere oksideringstemperaturer. I tillegg er karbontemplet i denne oppgaven laget av ett tykt lag med sot, mens det i artikkelen kun var et tynt karbonnanorør. Det kan være at karbonet ville blitt oksidert ved lenger reaksjonstid, men det ble ikke gjort noen videre forskning på kalsineringsprosessen til karbontemplet i denne oppgaven.

5.4 Påvirkning av Vaskeprosedyrer

De brukte vaskeprosedyrene ble valgt på grunnlag av hypoteser om hva som kunne gi en kjemisk homogen og kjemisk aktiv overflate. Målet var å få så mange OH grupper som mulig på overflaten til substratet slik at mest mulig perfluorert silan kunne reagere og gi en høy dekningsgrad på overflaten. I Tabell 11 er kontaktvinklene for glass og silisium oppgitt etter fire forskjellige vaskemetoder. De laveste kontaktvinklene svarer til best rensing av hydrofobe urenheter og mest produksjon av OH grupper på overflaten. Det var vask med base og

kromsvovelsyre som ga de laveste kontaktvinklene (17°) på glass. Det var antatt at basevask ville resultere i høy OH produksjon på overflaten. Kromsvovelsyre ga lavest kontaktvinkel på silisium 17° . Denne vaskemetoden er kjent for å være god til å fjerne organiske stoffer og rense glass, og det var derfor ingen overraskelse at denne vaskemetoden ga lave kontaktvinkler. Etanol ga, som forventet, høyest kontaktvinkel etter vask av silisium og glass. Etanol renser overflaten for støv og andre urenheter, men den løser ikke opp organisk materiale. Det var noe uventet at salpetersyre ga neste lik kontaktvinkel som etanol på glass, da salpetersyre er mye brukt for å rense glass på grunn av sin gode evne til å oksidere overflater. Det kan ha vært forskjeller på overflaten av substratene i forkant av vasken som påvirket kontaktvinkelen, eller andre feilkilder. Det ble beregnet en mye høyere standardfeil for kontaktvinklene etter vask med salpetersyre i forhold til etanolvask, noe som kan tyde på at en feilmåling kan ha dratt opp snittet for salpetersyre.

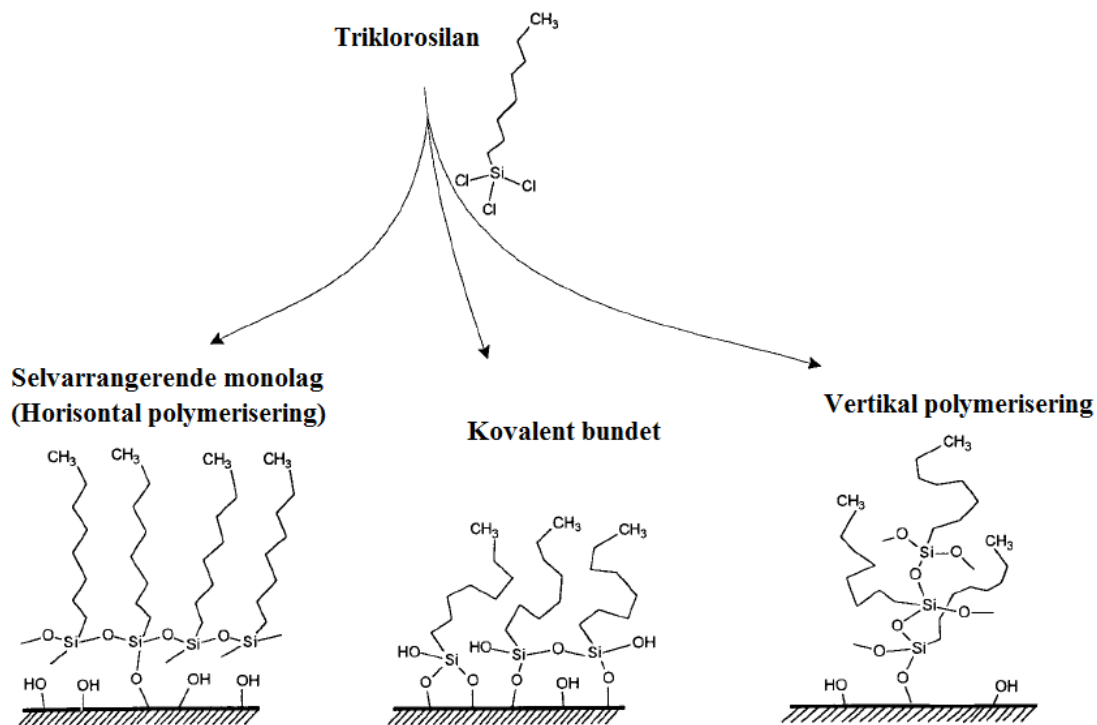
Etter alle vaskemetodene ble det deponert perfluorert silan på substratene. Målet var å se hvilken vaskemetode som ga mest reproducerbare resultater. Ideen var at den mest kjemisk homogene overflaten ville gi mest reproducerbare resultater. Dermed kunne den beste vaskemetoden bestemmes ut ifra hvilke forsøk som ga mest reproducerbare resultater. Kromsvovelsyre ble valgt som beste vaskemetode som følge av lave kontaktvinkler etter vask, høy reproducerbarhet etter deponering med perfluorert silan samt høye kontaktvinkler etter deponering av perfluorert silan, vist i Figur 39. Basevask ga lav kontaktvinkel på glass, samt god reproducerbarhet etter deponering av perfluorert silan på glass, vist i Figur 36. Det ble derimot observert stor spredning for kontaktvinklene målt på silisium etter deponering av perfluorert silan. Da kontaktvinkelen på silisium etter basevask var høyere enn for glass kom ikke dette som noen overraskelse. Vask med salpetersyre viste stor spredning for Fluor1 både på silisium og glass, vist i Figur 37. Det kan skyldes at Fluor1 trenger lenger tid til å reagere ettersom den har lenger fluorkarbonhale enn de andre overflateaktive molekylerne. Fluor1 har også ulik funksjonell gruppe enn de andre overflateaktive molekylerne, aminogrupeer, noe som kan påvirke reaksjonen med overflaten. Fluor1 viste også størst avvik etter basevasken. Etter vask med etanol var det forventet lav reproducerbarhet etter deponering av perfluorert silan siden etanol ikke ansees som det beste vaskemidlet. Resultatene viste derimot stor reproducerbarhet (bedre enn for base og salpetersyre) med unntak av noen få punkter som viste avvik (Fluor1 på glass og Fluor2 på silisium), vist i Figur 38. Kromsvovelsyre viste, som forventet, en høy reproducerbarhet med unntak av et punkt for Fluor2 på silisium, vist i Figur

39. Da kontaktvinklene målt etter vask med kromsvovelsyre var høyere enn for de andre vaskemetodene var det klart at denne vaskemetoden skulle brukes videre.

Det ble kun testet ut fire vaskemetoder i denne oppgaven. Det var ikke et ønske å bruke alt for lang tid på å bestemme den aller beste vaskemetoden, men kun se på påvirkningen av vask og reproducerbare resultater. Det finnes andre vaskemetoder som kan konkurrere med de brukt i dette arbeidet. RCA rens er en kjent vaskemetode som blir brukt til å rense silisiumskiver [54]. Den består av to steg der RCA-2 fjerner metallioner fra overflaten etterfulgt av RCA-1 som oksiderer overflaten. I tillegg til RCA rens kan HF bli brukt til å rense silisiumplater. Fordi RCA-1 oksiderer silisiumskiven vil et tynt oksidlag dannes på overflaten, HF kan da bli brukt for å etse bort dette oksidlaget [55]. Det var ikke noe poeng å bruke HF i denne oppgaven da målet var å oppnå en funksjonell overflate. I tillegg er det knyttet mange HMS regler rundt bruken av HF og den burde derfor unngås med mindre det er helt nødvendig å bruke den. Det var et ønske om å prøve ut Pirhanaløsning som vaskemetode da denne vaskemetoden ligner litt på kromsvovelsyre med tanke på blandingsforholdet, H₂O₂ blandes med svovelsyre i forholdet 1:3 henholdsvis [56]. Det kunne vært spennende å sammenligne effekten av denne vaskemetoden opp mot kromsvovelsyre for å se hvem som fungerer best. Men som sagt var det ikke tid til å gå i dybden med karakterisering av vaskemetoder. I tillegg er pirhanaløsning farlig å bruke, da den er etsende og sterkt oksiderende, så den skal helst ikke tas i bruk med mindre det er nødvendig.

5.5 Reaksjonsmekanisme for perfluorert silan på SiO₂ overflater

Det er flere reaksjonsmekanismer som har blitt foreslått mellom silaner og SiO₂ overflater. De fleste har blitt testet ut via reaksjoner i væskefase. Noen reaksjoner har også blitt utført i gassfase [57]. Både væske og gassfasereaksjoner fra tidligere rapporterte undersøkelser vil bli tatt i betraktning i kombinasjon med egne resultater for å få bedre innsikt i reaksjonsmekanismen mellom de overflateaktive molekylerne brukt i denne oppgaven og SiO₂ overflatene. Den generelle reaksjonsligningen for reaksjoner mellom silaner og hydroksylgrupper på SiO₂ overflater ble oppgitt i ligning 4.1 i kapittel 4.6 [51]. Fadeev og McCarthy har gått dypere inn i reaksjonsmekanismen på overflaten og da særlig for triklorosilan [57]. Figur 49 viser de tre forskjellige reaksjonsmekanismene som har blitt foreslått mellom triklorosilan og hydroksylgrupper på overflaten til SiO₂.



Figur 49: Tre mulige reaksjonsmekanismer for triklorosilan på en hydroxyl-SiO₂ overflate. Modifisert bilde fra [57].

Siden fluorkarboner og hydrokarboner har ganske lik kjemi og siden den hydrofobe «halen» ikke inngår i reaksjonen så har det blitt antatt ganske lik reaksjonsmekanisme for perfluorert silan brukt i denne oppgaven og alkylsilan funnet i litteraturen.

En av reaksjonsmekanismene foreslått over er vertikal polymerisering. I dette tilfellet skjer det en 3D polymerisering som resulterer i vekst i vertikal retning i forhold til substratet. Fadeev og Mcarthy fant ut at reaksjoner i væskefase (toluen) resulterte i monolag, mens reaksjoner i gassfase viste tegn til 3D oligomerisering. Dette ble beregnet ved å se på filmtykkelsen etter deponering med et ellipsometer. Det var kun silaner med kort hydrokarbonkjede som oligomeriserte på overflaten. Ved en kjedelengde på C₁₂H₂₅ stoppet oligomeriseringen og monolag ble dannet. De forklarte det med at større molekyler har et lavere damptrykk, og dermed deltok færre molekyler i reaksjonen med overflaten. I denne oppgaven er den lengste fluorkarbonkjeden C₁₀H₄F₁₇, i tillegg har fluorkarboner høyere damptrykk enn hydrokarboner. Det kan derfor antas at noe oligomerisering av silaner kan ha foregått på SiO₂ overflaten. Det ble nevnt at oligomeriseringen ble induisert av vanndamp på overflaten av prøven. Det var uklart om de hadde tilført vanndamp til reaksjonen eller om det ble antatt at vanndamp var tilstede fra før. I denne oppgaven ble det ikke tilført noe vanndamp

og reaksjonskammeret ble pumpet ned til vakuum før reaksjonen fant sted. Det var flere forskjeller mellom forsøkene utført i denne oppgaven og de utført av Fadeev og Mcarthy, som utførte forsøkene sine over tre dager ved 70 °C. Det er derfor vanskelig å avgjøre om vertikal polymerisering fant sted på overflaten eller ikke da reaksjonsforholdene varierte i så stor grad.

Alternativet til vertikal polymerisering er selvarrangerende monolag og kovalent bundet monolag. Hovedforskjellen mellom disse vil være dekningsgraden på overflaten. Selvarrangerende monolag vil kunne dekke overflaten i større grad enn kovalent bundne monolag (se Figur 49).

For å teste dekningsgraden av de overflateaktive molekylene dannet på overflaten i denne oppgaven ble Israelachvili ligningen brukt [58]:

$$(1 + \cos\theta)^2 = f_1(1 + \cos\theta_1)^2 + f_2(1 + \cos\theta_2)^2 \quad (5.1)$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

Der θ = vinkel målt etter deponering, θ_1 = vinkel målt før deponering og θ_2 er den ideelle kontaktvinkelen ved fullstendig dekning av perfluorert silan.

Denne ligningen er en versjon av Cassie Baxter ligningen som tar for seg nanoskala heterogenitet på overflaten.

For å beregne dekningsgraden av overflaten ble noen antagelser gjort. Første antagelse var at en fullstendig dekkende overflate ville tilsvare den laveste overflateenergien som er observert, som gir en kontaktvinkel på 122° [25]. Denne vinkelen vil da tilsvare θ_2 i ligning 5.1. θ_1 tilsvare kontaktvinkelen målt etter at substratet ble vasket med kromsvovelsyre og θ tilsvare den målte kontaktvinkelen på et flatt underlag etter deponering av perfluorert silan. Ut ifra disse resultatene kunne f_1 og f_2 beregnes som tilsvare fraksjon av SiO₂ og perfluorert siloksan henholdsvis. De beregnede fraksjonsverdiene er oppgitt i Tabell 18 for silisium og Tabell 19 for glass.

Tabell 18: Fraksjon av perfluorert silan (f_2) og ren SiO_2 (f_1) på et silisiumsubstrat

Reaksjon:	f_1	f_2
Fluor1	0,27	0,73
Fluor2	0,20	0,80
Fluor3	0,07	0,93
Fluor4	0,11	0,89
Fluor5	0,08	0,92

Tabell 19: Fraksjon av perfluorert silan (f_2) og ren SiO_2 (f_1) på et glasssubstrat

Reaksjon:	f_1	f_2
Fluor1	0,08	0,92
Fluor2	0,17	0,83
Fluor3	0,13	0,87
Fluor4	0,06	0,94
Fluor5	0,1	0,9

I følge [59] ble det observert en dekningsgrad på rundt $22 \text{ \AA}^2/\text{molekyl}$, litt avhengig av molekylet for selvarrangerende monolag. Hvis det blir antatt at selvarrangerende monolag tilsvarer 100 % dekning kan det ut ifra Tabell 18 og Tabell 19 observeres at de fleste deponeringer ga en dekningsgrad rundt 90 % av dekningsgraden for selvarrangerende monolag. Det blir vanskelig å dra noen endelig konklusjon hvorvidt det blir dannet selvarrangerende monolag eller kovalent bundet monolag på overflaten basert på disse resultatene alene, men det kan gi et bilde av hvilke deponeringer som nærmet seg fullstendig dekning og hvilke som muligens foretrekker kovalent bundet monolag. Det er for øvrig flere feilkilder som må tas i betraktning ved bruk av denne metoden. For det første ble det antatt at den laveste dokumenterte overflateenergien vil gi maksimal dekning på overflaten, noe som ikke nødvendigvis er tilfellet. I tillegg oppstår det mange feil rundt bruken av Israelachvili ligningen. Da kontaktvinklene ble målt etter vaskemetoden bestod overflaten av Si – O – Si samt OH grupper. Etter reaksjon med perfluorert silan vil de fleste OH gruppene ha reagert og de resterende områdene består hovedsakelig av Si – O – Si. Da OH grupper og Si – O – Si vil

gi forskjellige kontaktvinkler vil det oppstå feil ved bruk av ligning 5.1. Det vil også oppstå noen feil ved måling av kontaktvinklene, oppgitt som standardfeil i Tabell 11 og Tabell 12.

Det siste forslaget til reaksjonsmekanisme er kovalente bånd på overflaten. I følge Roumeliotis og Unger så vil både en og to kovalente bånd kunne dannes mellom silan og SiO₂ overflaten, men ikke tre bånd [60]. De hadde brukt revers fase-kromatografi og funnet ut at maksimalt to bånd ble dannet mellom silan og SiO₂ overflaten. Disse forsøkene ble for øvrig gjort i væskefase. Hvorvidt to eller tre bånd blir dannet mellom perfluorert silan og SiO₂ overflaten vil bli diskutert videre i neste kapittel om DFT beregningene.

5.6 DFT beregninger

DFT beregninger baserer seg på Schrödingers ligning som forklart i kapittel 2.12. Siden ligningen ikke kan løses nøyaktig for et mangepartikkelsystem har flere forenklinger blitt gjort. Det oppstår derfor mange feilkilder ved bruk av DFT beregninger. Den samme feilkilden gjelder for alle energier beregnet, slik at en energi i seg selv kan gi feil resultat. Relative energier derimot er mye mer nøyaktig da feilkildene mer eller mindre kansellerer hverandre. Det har blitt rapportert at reaksjonsenergi beregnet med DFT passer med eksperimentelle verdier med standardavvik på kun 2,3 kJ/mol [61]. I denne oppgaven er kun de relative energiene tatt i betraktning i form av reaksjonsenergi mellom forløper og substrat (se kapittel 4.6).

For å beregne reaksjonsenergiene ble det tatt utgangspunkt i ligning 4.1. Det ble også antatt at alle de funksjonelle gruppene ville reagere. Det viste seg at tre bånd ble dannet mellom perfluorert silan og SiO₂ overflaten i alle tre tilfeller der de tre funksjonelle gruppene ble fjernet, noe som strider mot resultatene til Roumeliotis og Unger nevnt i forrige kapittel. Kun for fluor2 ga dette en negativ reaksjonsenergi. Det ble nevnt at Reaksjonen for Fluor1 og Fluor3 kunne være entropidrevet til tross for en positiv reaksjonsenergi. Det er for øvrig tvilsomt i og med at reaksjonsenergiene var såpass høye. Fluor1 hadde den laveste reaksjonsenergi av de to på 114 kJ/mol. Vanligvis vil en slik reaksjon trenge en katalysator eller tilført varme for at reaksjonen skal skje. I forsøkene utført i dette arbeidet ble hverken katalysator eller varme tilført, likevel ble det observert en høy kontaktvinkel etter deponering av Fluor1 og Fluor3 på overflaten som tyder på at en reaksjon må ha funnet sted. I forrige kapittel ble det foreslått flere mulige reaksjoner på overflaten. I DFT beregningene er det ikke

tatt høyde for at molekylene kan reagere med hverandre som i tilfellet med selvarrangerende monolag og vertikal polymerisering, vist i Figur 49. Det kan også være at det kun vil dannes to bånd med overflaten som Roumeliotis og Unger foreslo. Det kan være at DFT beregningene ikke har tatt høyde for sterisk hindring.

I oppsettet for reaksjonene, vist i Figur 23, ble det ikke montert en trykkmåler, hvilket betyr at reaksjonskammeret ikke nødvendigvis ble pumpet ned til vakuum. Dette åpner for muligheten til at noe vanddamp fortsatt kan ha funnet sted inne i kammeret og vært med i et reaksjonssteg som ville gitt en annen reaksjonsenergi enn den beregnet med DFT.

I forrige kapittel ble det nevnt at selvarrangerende monolag har et overflateareal på rundt 22 Å²/molekyl. DFT beregningene ble gjort med ett molekyl på en overflate på 1,46 x 1,46 nm, som tilsvarer 21,3 Å²/molekyl. Dekningsgraden basert på Tabell 18 og Tabell 19 antyder en dårligere dekningsgrad enn 22 Å²/molekyl. Det vil si at reaksjonsenergien fra DFT beregningene kan ha blitt høy på grunn av frastøtninger fra nærliggende atomer. Det kan også forklare hvorfor Fluor2 har negativ reaksjonsenergi da dette er et mye mindre molekyl enn Fluor1 og Fluor3. Det forklarer derimot ikke hvorfor Fluor3 har nesten dobbelt så høy reaksjonsenergi enn Fluor1 selv om Fluor1 er større.

5.7 Fra laboratoriet til industrien

En av motivasjonene for å fullføre en oppgave med temaet selvrensende og vannavstøtende overflater var at det er høy etterspørsel for den type teknologi i industrien. Det ble nevnt flere bruksområder i innledningen, der modifiserte mobilskjermer stod øverst på ønskelisten. Hvis en prosess skal kunne kommersialiseres, stilles mange krav som blant annet kostnad for masseproduksjon, holdbarhet til produkt over tid, fysisk utholdenhet til produkt ved bruk over tid osv. I dette kapittelet har noen av disse temaene blitt tatt opp til diskusjon for å prøve å besvare hvorvidt arbeidet gjort i denne oppgaven kan kommersialiseres.

Første punkt som vil bli diskutert er hvorvidt kostnadene til en masseproduksjon ville være lønnsomt eller ikke. Selve struktureringen med stearinlys er relativt enkelt og billig, men hvorvidt det er en effektiv måte for industrien er en annen sak. Det måtte i så fall bli utviklet en metode der flere substrat kunne belegges med sot samtidig.

Holdbarheten til produktet over tid, ved bruk, blir den største utfordringen ut ifra arbeidet presentert i denne oppgaven. Det ble observert lite heft mellom film og substrat etter strukturering med sot. Hvis laget med sot kunne blitt fjernet på en bedre måte enn ved kalsinering, eller hvis det kunne oppnås en bedre struktur av TiO_2 eller SiO_2 etter kalsinering, kan en mer holdbar tynnfilm dannes som fortsatt viser superhydrofobe egenskaper. I tillegg måtte det bli utført en skrapetest for å se hvor godt strukturen holder seg på overflaten ved fysisk stress. Slike tester ble ikke utført i denne oppgaven.

Kontaktvinklene fra Tabell 12 ble målt igjen etter 3 måneder, oppgitt i Tabell 20 i vedlegg 2. Sammenlignet med verdiene fra Tabell 12 kan det observeres noe minking av kontaktvinklene over tid, med unntak av Fluor2 på silisium og Fluor5 på silisium og glass der kontaktvinkelen øker med tid. Siden kontaktvinklene presentert i vedlegg 2 holder seg høye etter 3 måneder, kan det antas at mesteparten av de overflateaktive molekylene fortsatt sitter på overflaten og deponeringsmetoden for disse monolagene kan da regnes som god for en langsiktig løsning.

Et større problem angående monolag deponert med CVD er kostnadene ved masseproduksjon. Reaksjonen må bli utført i et mye større reaksjonskammer der mange enheter kan belegges med overflateaktive molekyler. Det vil kreve større mengder med forløper som kan føre til ytterligere kostnader. Det samme gjelder vekst av SiO_2 tynnfilm, selv om denne prosessen vil bli mer lønnsom for masseproduksjon enn ALD vekst av TiO_2 med tanke på effektivitet. Det ble observert i denne oppgaven at ALD ga mer kontrollert vekst og høyere kontaktvinkel for sluttproduktet, men til tross for god kvalitet er teknikken for tidskrevende for masseproduksjon.

Utstyret for reaksjonene trenger ikke nødvendigvis være så dyre da eneste krav er inert lukket miljø og konstant temperatur (ingen krav til oppvarming). I tillegg kan SiO_2 vekst og deponering av perfluorert silan skje i samme reaksjonskammer som vil senke kostnadene og øke effektiviteten.

6 Konklusjon

Resultatene fremstilt i denne oppgaven viser at det er mulig å oppnå en viss kontroll over veksten av SiO_2 med CVD ved bestemte reaksjonsbetingelser. Variasjonene i tykkelse av SiO_2 filmene grodd med CVD ble funnet å ha en naturlig spredning på 4 nm.

Fukteegenskapene til rene TiO_2 anatas tynnfilmer ble karakterisert og en kontaktvinkel på 15° ble observert rett etter deponering. Etter en dag økte vinkelen til 50° , men etter UV-belysning sank kontaktvinkelen igjen til 15° . Det ble antatt at TiO_2 filmen oppnådde samme tilstand etter deponering som etter UV-belysning. To forklaringer på dette fenomenet ble foreslått.

- 1) Nylig deponert TiO_2 er uten urenheter på overflaten, men etter en dag festes hydrofobe urenheter på overflaten. UV-belysning av TiO_2 frembringer en rensende effekt ved å bryte ned de hydrofobe urenheter som fører til en lav kontaktvinkel, lik den som ble observert rett etter deponering.
- 2) Oppvarmingen i reaksjonskammeret fører til en oppladning av TiO_2 , eller økt antall oksygenvakanser, som fører til en hydrofil karakter på overflaten. Det samme vil skje etter UV-belysning som foreslått av Wang et al.

Strukturering av overflater med sot førte til en superhydrofil karakter ved at vannet spredde seg fullstendig på overflaten. Overflaten beholdt tilnærmet lik ruhet etter deponering av TiO_2 og en noe reduksjon i ruhet med SiO_2 .

Fire forskjellige vaskemetoder ble prøvd ut før deponering, der kromsvovelsyre viste seg å være den beste med tanke på rensning og funksjonalisering av overflaten. Etter vask av substratene ble fem forskjellige forbindelser av perfluorert silan deponert på overflaten. De overflateaktive molekylerne varierte i fluorkarbonkjede og funksjonelle grupper. Det ble observert hydrofob karakter på overflaten etter deponering av alle molekylerne. Fluor3 viste størst kontaktvinkel på silisium og Fluor4 viste størst kontaktvinkel på glass.

Reaksjonsmekanismen til perfluorert silan på en SiO_2 overflate ble undersøkt med DFT beregninger og sammenlignet med tidligere utført eksperimentelt arbeid. Det ble antatt to mulige reaksjonsmekanismer for perfluorert silan på en SiO_2 overflate. En oligomerisering i vertikal retning kunne finne sted på overflaten, samt dannelse av monolag der silan vil binde

seg kovalent til overflaten. Hvis dannelsen av monolag er tilfellet vil en tett dekning av overflaten oppnås, nær selvarrangerende monolag.

Ved å kombinere strukturering og reduksjon av overflateenergi viste overflaten superhydrofob effekt. Den høyeste kontaktvinkelen, på 162° , ble oppnådd etter å deponere TiO_2 med prosess 2 på et tykt karbonlag og deretter deponere Fluor3 for å senke overflateenergien.

Kalsinering av karbonstrukturen etter deponering av SiO_2 og TiO_2 resulterte i at den svarte karbonfilmen ble hvit. Funksjonalisering av det hvite laget med perfluorert silan viste også superhydrofob karakter. Det hvite laget hadde begrenset heft til substratet, og der hvor det ble fjernet ble det observert en høy kontaktvinkel (141°) samt en høy kontaktvinkelhysterese, som tilsier at dråpen inntok en Wenzel tilstand på overflaten. Det ble observert at noe av den røe strukturen til karbonfilmen fortsatt var igjen på overflaten, men ikke nok til å utøve superhydrofobe egenskaper.

Dersom heften mellom de røe filmene og substratet kan forbedres, er det mulig at metodene brukt i denne oppgaven for å lage superhydrofobe overflater kan kommersialiseres.

7 Videre arbeid

Det ble dessverre ikke tilstrekkelig tid til å gjennomføre alle ideene som var planlagt å utføre i løpet av denne masteroppgaven. En av planene var å dekomponere hybridmaterialer for å lage røe filmer. Tynnfilmgruppen har god erfaring med oppbygging av organisk- uorganisk hybridmaterialer. Disse filmene er amorfe og har liten ruhet, samt at de beholder sin lave ruhet ved rolig dekomponering av filmene. Hva som skjer ved hurtig dekomponering er derimot ukjent, og denne oppgaven hadde som mål å undersøke blant annet dette med tanke på å lage superhydrofobe overflater. En hypotese var at dekomponering ved hurtig oppvarming ville gi nanoskalaruhet, og som nevnt tidligere, trengs både mikro- og nanoskalaruhet for å konstruere en superhydrofob overflate. Det ble gjort noen forsøk på å skrape silisium med finkornet sandpapir, som bestod av SiC partikler med diameter i mikrometerområdet. Målet var å lage en ruhet i mikrometerskala på substratet før deponering av hybridfilm. På den måten kan mikrometerskalaruhet og nanometerskalaruhet oppnås etter dekomponering av filmen. Etter senkning av overflateenergien kan filmen potensielt vise superhydrofob karakter. I vedlegg 2 er SEM bildene fra overflaten til silisium skrapet med sandpapir og sandblåsing vist.

En annen teknikk for strukturering som var planlagt å bruke var elektrospray. Denne teknikken er basert på elektrospinning, som lager fiberstrukturer ved å spinne polymerer på et substrat. Tanken var å bruke unormalt høy spenning som vil føre til at spinning av tråder går over til å bli en spray. På denne måten kunne røe strukturer bli konstruert. Hovedmaterialet for denne prosessen ville vært TEOS som allerede er brukt i oppgaven for å lage SiO₂ overflater. Alkoksider av titan vil også være en mulighet for denne type deponering. Med denne teknikken kunne de overflateaktive molekylene brukt til senkning av overflateenergien blandes inn i løsningen med metallalkoksider og bli implementert i strukturen. På denne måten ville en superhydrofob overflate kunne bli laget i ett steg.

Litteraturliste

1. Deng, X., et al., *Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating*. Science (Washington, DC, U. S.), 2012. **335**(6064): p. 67-70.
2. Vincent, J.F.V., et al., *Biomimetics: its practice and theory*. J R Soc Interface, 2006. **3**(9): p. 471-82.
3. Eadie, L. and T.K. Ghosh, *Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview*. J R Soc Interface, 2011. **8**(59): p. 761-75.
4. Barthlott, W. and C. Neinhuis, *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*. Planta, 1997. **202**(1): p. 1-8.
5. Wagner, T., C. Neinhuis, and W. Barthlott, *Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures*. Acta Zoologica, 1996. **77**(3): p. 213-225.
6. Gao, X. and L. Jiang, *Biophysics: Water-repellent legs of water striders*. Nature (London, U. K.), 2004. **432**(7013): p. 36.
7. Zhang, J. and S.J. Severtson, *Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012. **28**(8-9): p. 751-768.
8. Koch, K. and W. Barthlott, *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials*. Vol. 367. 2009. 1487-1509.
9. Verbanic, S., et al., *A Novel General Chemistry Laboratory: Creation of Biomimetic Superhydrophobic Surfaces through Replica Molding*. J. Chem. Educ., 2014. **91**(9): p. 1477-1480.
10. Wang, T., et al., *A hierarchical and superhydrophobic ZnO/C surface derived from a rice-leaf template*. Monatsh. Chem., 2014. **145**(1): p. 65-69.
11. Feng, L., et al., *Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial*. Advanced Materials, 2002. **14**(24): p. 1857-1860.
12. Xue, C.-H., et al., *Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic textiles for oil-water separation*. Appl. Surf. Sci., 2013. **284**: p. 464-471.
13. Shang, Y., et al., *An in situ polymerization approach for the synthesis of superhydrophobic and superoleophilic nanofibrous membranes for oil-water separation*. Nanoscale, 2012. **4**(24): p. 7847-7854.
14. Hare, E.F., E.G. Shafrin, and W.A. Zisman, *Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids*. The Journal of Physical Chemistry, 1954. **58**(3): p. 236-239.

15. Wong, T.-S., et al., *Interfacial materials with special wettability*. MRS Bulletin, 2013. **38**(05): p. 366-371.
16. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
17. Wang, R., et al., *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature (London), 1997. **388**(6641): p. 431-432.
18. Hugenschmidt, M.B., L. Gamble, and C.T. Campbell, *The interaction of H₂O with a TiO₂(110) surface*. Surface Science, 1994. **302**(3): p. 329-340.
19. Nishimoto, S., et al., *TiO₂-based superhydrophobic-superhydrophilic pattern with an extremely high wettability contrast*. Thin Solid Films, 2014. **558**: p. 221-226.
20. Hunter, R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*. 2003, New York: Oxford University Press Inc.
21. Marchand, A., et al., *Why is surface tension a force parallel to the interface?* Am. J. Phys., 2011. **79**(10): p. 999-1008.
22. Fowkes, F.M., *Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces*. J. Phys. Chem., 1962. **66**: p. 382.
23. London, F., *The general theory of molecular forces*. Transactions of the Faraday Society, 1937. **33**(0): p. 8b-26.
24. Lemal, D.M., *Perspective on Fluorocarbon Chemistry*. J. Org. Chem., 2004. **69**(1): p. 1-11.
25. Nishino, T., et al., *The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4321-4323.
26. Bonn, D., et al., *Wetting and spreading*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(2): p. 739-805.
27. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Phil. Trans. R. Soc. , 1805. **95**(65).
28. Gogolides, E., K. Ellinas, and A. Tserepi, *Hierarchical micro and nano structured, hydrophilic, superhydrophobic and superoleophobic surfaces incorporated in microfluidics, microarrays and lab on chip microsystems*. Microelectronic Engineering, 2015. **132**(0): p. 135-155.
29. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*. Transactions of the Faraday Society, 1944. **40**(0): p. 546-551.
30. *ramé-hart: Information on Contact Angle*. 2015 [cited 2015 30.04]; Available from: <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>.

31. Dettre, R.H. and R.E. Johnson, *Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces I*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(5): p. 1507-1515.
32. Schubert, U. and N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*. Third ed. 2012, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. 370.
33. Yoshino, N., et al., *Plaque-controlling surface modifier containing fluorocarbon chain*. React. Funct. Polym., 1998. **37**(1-3): p. 271-282.
34. Wong, J.X.H. and H.-Z. Yu, *Preparation of Transparent Superhydrophobic Glass Slides: Demonstration of Surface Chemistry Characteristics*. J. Chem. Educ., 2013. **90**(9): p. 1203-1206.
35. Vee, I., *Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting (ALD): Syntese og karakterisering*, in NAFUMA. 2012, University of Oslo: Norway.
36. Fujiwara, H., *Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications*. 2007: John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.
37. Li, B. and X. Liu, *Infrared Spectroscopic Ellipsometry for Ion-Implanted Silicon Wafers*. Crystalline Silicon - Properties and Uses. 2011.
38. Brandon, D. and D. Kaplan, Wayne, *Microstructural Characterization of Materials*. 2nd ed. 2008, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England: John Wiley & Sons Ltd.
39. Kalantar-zadeh, K. and B. Fry, *Nanotechnology- Enabled Sensors*. 2008, 233 Springer Street, New York, NY 10013, USA: Springer US.
40. Workman, J. and A. Springsteen, *Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners*. 1998, 1300 Boylston Street, Chestnut Hill, MA 02167, USA: Academic Press.
41. *Phase identification in thin films*. [cited 2015 31.05]; Available from: <http://www.panalytical.com/Technology-background/Phase-identification-in-thin-films.htm>.
42. Sholl, D.S. and J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. 2009, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
43. Salnikow, K. and A. Zhitkovich, *Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium*. Chemical Research in Toxicology, 2008. **21**(1): p. 28-44.
44. *Buffere og løsninger*. 1998 [cited 2015 12.05]; Available from: <http://folk.uio.no/oddsg/metodebok/Oppskrifter.html>.
45. Krause, R.E., *Preparation of Chromic Acid Cleaning Solution*. Journal of Chemical Education, 1965.

46. Burdett, J.K., et al., *Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K*. Journal of the American Chemical Society, 1987. **109**(12): p. 3639-3646.
47. Gao, L. and T.J. McCarthy, *The "Lotus Effect" Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important*. Langmuir, 2006. **22**(7): p. 2966-2967.
48. Ritala, M., et al., *Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(8): p. 1174-1181.
49. Deng, S., et al., *Porous nanostructured metal oxides synthesized through atomic layer deposition on a carbonaceous template followed by calcination*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(6): p. 2642-2649.
50. Jennissen, H.P., et al., *Biocoating of Implants with Mediator Molecules: Surface Enhancement of Metals by Treatment with Chromosulfuric Acid*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1999. **30**(12): p. 838-845.
51. Fadeev, A.Y. and T.J. McCarthy, *Trialkylsilane Monolayers Covalently Attached to Silicon Surfaces: Wettability Studies Indicating that Molecular Topography Contributes to Contact Angle Hysteresis*. Langmuir, 1999. **15**(11): p. 3759-3766.
52. Shultz, A.N., et al., *Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces*. Surface Science, 1995. **339**(1-2): p. 114-124.
53. Lazzeri, M., A. Vittadini, and A. Selloni, *Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces*. Physical Review B, 2001. **63**(15): p. 155409.
54. Bachman, M. *RCA-2 Silicon wafer cleaning*. 2002 [cited 2015 22.05.]; Available from: <http://www.phas.ubc.ca/~ampel/nanofab/sop/rca-clean-2.pdf>.
55. Vossen, J.L. and K. Werner, *Thin Film Processes*. 1978, 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003: Academic Press, Inc.
56. *Procedure on handling and using Acid Piranha solution*. [cited 2015 22.05]; Available from: <http://www.ch.cam.ac.uk/sites/ch/files/users/meg27/DSO017C%20Acid%20Piranha%20Solution%200911.pdf>.
57. Fadeev, A.Y. 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, 2000. **16**(18): p. 7268-7274.
58. Israelachvili, J.N. and M.L. Gee, *Contact angles on chemically heterogeneous surfaces*. Langmuir, 1989. **5**(1): p. 288-289.

59. Wasserman, S.R., et al., *The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle x-ray reflectivity*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(15): p. 5852-5861.
60. Roumeliotis, P. and K.K. Unger, *Structure and properties of n-alkyldimethylsilyl bonded silica reversed-phase packings*. Journal of Chromatography A, 1978. **149**(0): p. 211-224.
61. Hautier, G., et al., *Accuracy of density functional theory in predicting formation energies of ternary oxides from binary oxides and its implication on phase stability*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2012. **85**(15): p. 155208/1-155208/18.

Vedlegg 1 Beregning av standardavvik ved kontaktvinkelmålinger

Standardfeilen til kontaktvinkelmålingene ble beregnet ved å ta standardavviket og dele på kvadratroten av antall forsøk.

Standardavvik:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Standardfeil:

$$\frac{\sigma}{\sqrt{3}}$$

Vedlegg 2 Endring av kontaktvinkler etter 3 måneder

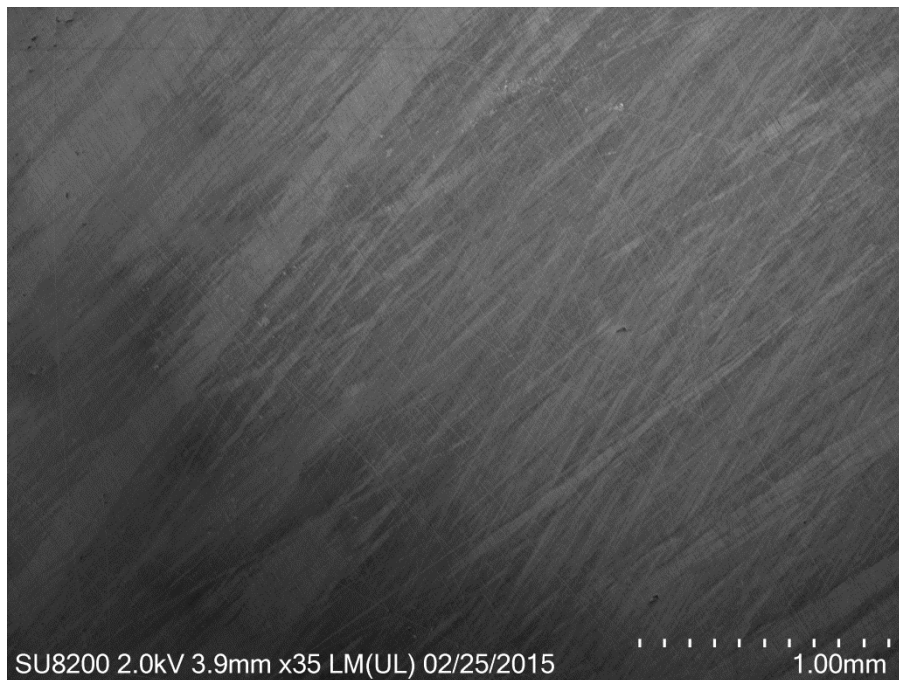
Kontaktvinklene målt etter deponering av Fluor1 – 5 oppgitt i Tabell 12 ble målt igjen etter 3 måneder for å se hvor holdbare overflatene var. Kontaktvinklene er oppgitt i tabellen under:

Tabell 20: Middelerdien av kontaktvinklene til de fem forløperne gitt i Tabell 12 etter 3 måneder.

Forløper	Kontaktvinkel på Si (°)	Kontaktvinkel på glass (°)
Fluor1	$78,2 \pm 5,3$	$91,6 \pm 1,6$
Fluor2	$95,9 \pm 4,6$	$80,3 \pm 4,1$
Fluor3	$104,6 \pm 4,1$	$87,4 \pm 1,8$
Fluor4	$98,8 \pm 2,5$	$98,6 \pm 1,3$
Fluor5	$114,3 \pm 4$	$108,1 \pm 2,9$

Vedlegg 3 SEM bilder av overflater strukturert med sandpapir og sandblåsing

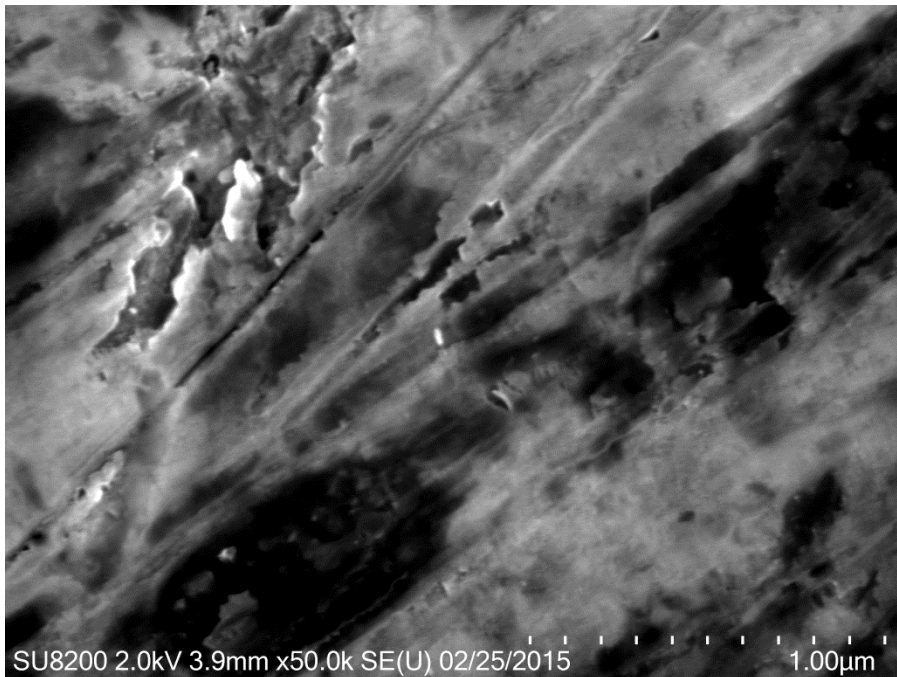
Sandpapir:



Figur 50: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandpapir med ruhet P# 2400 og P# 4000 for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.

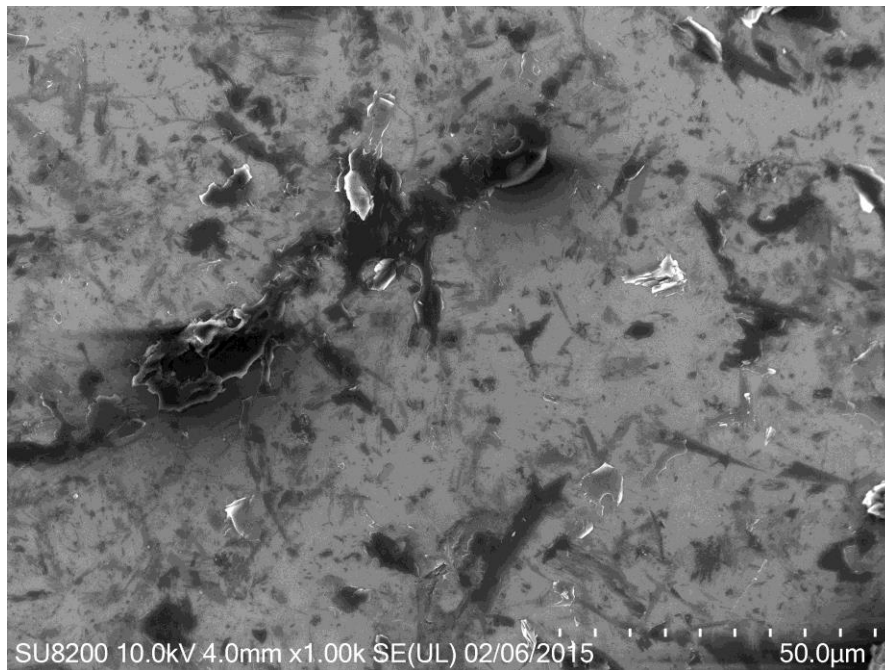


Figur 51: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandpapir med ruhet P# 2400 og P# 4000 for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.

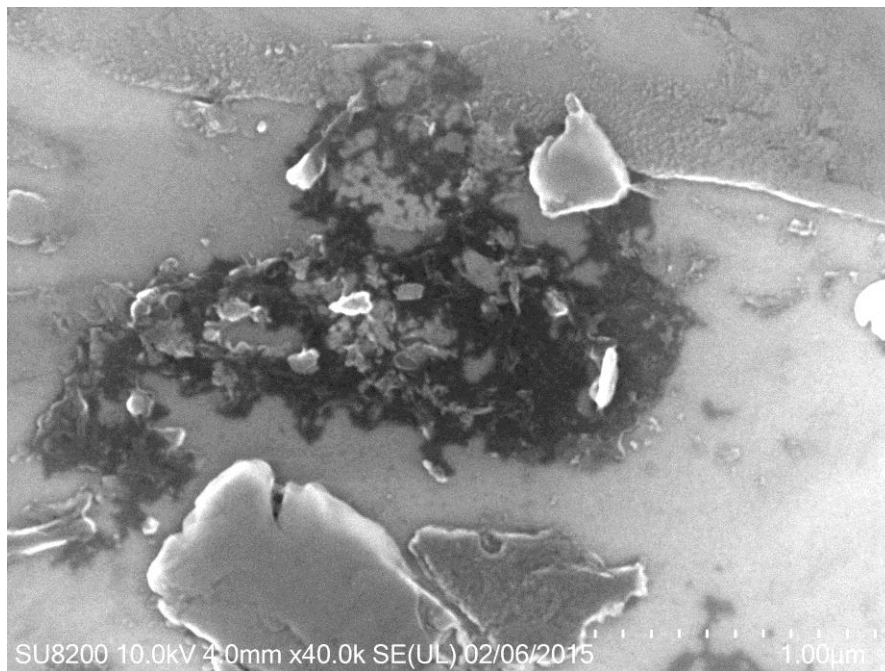


Figur 52: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandpapir med ruhet P# 2400 og P# 4000 for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.

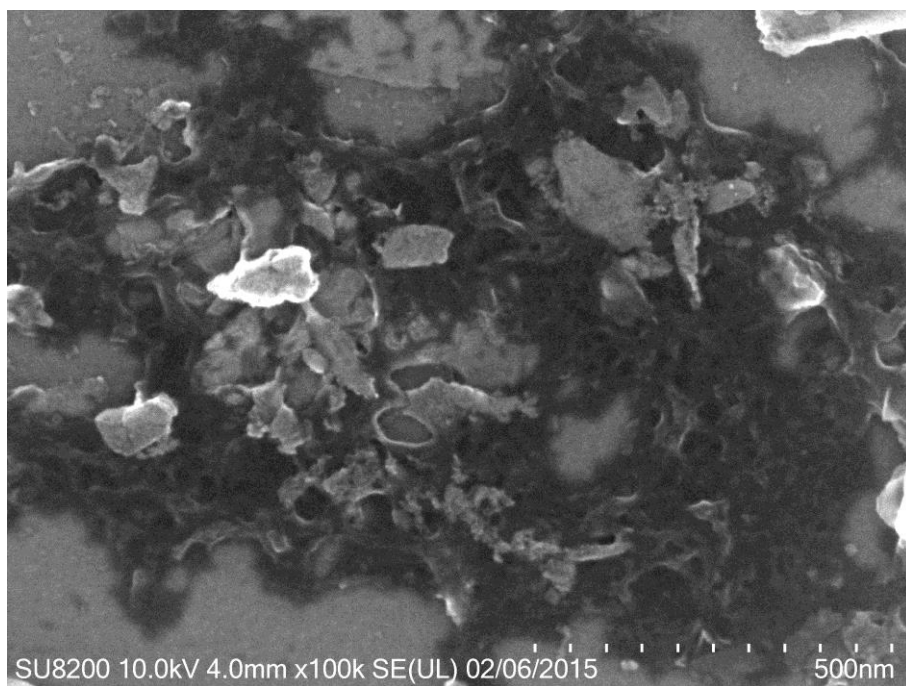
Sandblåsing:



Figur 53: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandblåsing for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.



Figur 54: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandblåsing for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.



Figur 55: SEM bilde av en silisiumskive strukturert med sandblåsing for å oppnå en ruhet i mikrometerskala.

Vedlegg 4 Sikkerhetsdatablad for Fluor1 – 5

Sikkerhetsdatabladene er hentet fra Sigma-Aldrich og Fluorochem ut ifra hvor stoffet er bestilt (se tabell 2). Sikkerhetsdatabladene er basert på ESIS og oversatt av Klima- og forurensningsdirektoratet:

(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrododecyl)tris(dimethylamino)silane - Fluor1

Faresymbol



Faresetninger

H315: Irriterer huden.

H319: Gir alvorlig øyeirritasjon.

H335: Kan forårsake irritasjon av luftveiene.

Sikkerhetssetninger - forebygging

P233: Emballasjen skal holdes tett lukket.

P260: Unngå innånding.

P264: Vask hendene grundig etter håndtering.

P271: Brukes bare utendørs eller i et godt ventilert område.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P302 + P352: VED HUDKONTAKT: Vask med mye såpe og vann.

P304 + P340: VED INNÅNDING: Flytt personen til frisk luft og sørg for at vedkommende hviler i en stilling som letter åndedrettet.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P312: Kontakt et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege ved ubehag.

P332 + P313: Ved hudirritasjon: Søk legehjelp.

P337 + P313: Ved vedvarende øyeirritasjon: Søk legehjelp.

Sikkerhetssetninger – Oppbevaring

P403 + P233: Oppbevares på et godt ventilert sted. Hold beholderen tett lukket.

Sikkerhetssetninger – Disponering

P501: Kast innhold / beholder i henhold til lokale bestemmelser.

Trifluoromethyltrimethylsilane – Fluor2

Faresymbol



Faresetninger

H319: Gir alvorlig øyeirritasjon.

H302: Farlig ved svelging.

H315: Irriterer huden.

H335: Kan forårsake irritasjon av luftveiene.

H225: Meget brannfarlig væske og damp.

Sikkerhetssetninger – forebygging

P210: Holdes vekk fra varme / gnister / åpen flamme / varme overflater. – Røyking forbudt.

P235: Oppbevares kjølig.

P241: Bruk elektrisk materiell / ventilasjonsmateriell / belysningsmateriell som er eksplosjonssikkert.

P242: Bruk bare verktøy som ikke avgir gnister.

P243: Treff tiltak mot statisk elektrisitet.

P260: Unngå innånding.

P264: Vask hendene grundig etter håndtering.

P270: Ikke spis, drikk eller røyk ved bruk av produktet.

P271: Brukes bare utendørs eller i et godt ventilert område.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P301 + P312: VED SVELGING: Kontakt umiddelbart et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege ved ubehag.

P302 + P352: VED HUDKONTAKT: Vask med mye såpe og vann.

P303 + P361 + P353: VED HUDKONTAKT (eller håret): Tilsølte klær må fjernes straks. Skyll / dusj huden med vann..

P304 + P340: VED INNÅNDING: Flytt personen til frisk luft og sørg for at vedkommende hviler i en stilling som letter åndedrettet.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P312: Kontakt et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege ved ubehag.

P332 + P313: Ved hudirritasjon: Søk legehjelp.

P337 + P313: Ved vedvarende øyeirritasjon: Søk legehjelp.

Sikkerhetssetninger – Oppbevaring

P403 + P233: Oppbevares på et godt ventilert sted. Hold beholderen tett lukket.

Sikkerhetssetninger – Disponering

P501: Kast innhold / beholder i henhold til lokale bestemmelser.

Nonafluorohexyltrimethoxysilane – Fluor3

Faresymbol



Faresetninger

H315: Irriterer huden.

H319: Gir alvorlig øyeirritasjon.

H335: Kan forårsake irritasjon av luftveiene.

Sikkerhetssetninger - forebygging

P233: Emballasjen skal holdes tett lukket.

P260: Unngå innånding.

P264: Vask hendene grundig etter håndtering.

P271: Brukes bare utendørs eller i et godt ventilert område.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P302 + P352: VED HUDKONTAKT: Vask med mye såpe og vann.

P304: VED INNÅNDING: Flytt personen til frisk luft og sørg for at vedkommende hviler i en stilling som letter åndedrettet.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P312: Kontakt et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege ved ubehag.

P332 + P313: Ved hudirritasjon: Søk legehjelp.

P337 + P313: Ved vedvarende øyeirritasjon: Søk legehjelp.

Sikkerhetssetninger – Oppbevaring

P403 + P233: Oppbevares på et godt ventilert sted. Hold beholderen tett lukket.

Sikkerhetssetninger – Disponering

P501: Kast innhold / beholder i henhold til lokale bestemmelser.

(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trimethoxysilane – Fluor4

Faresymbol



Faresetninger

H315: Irriterer huden.

H319: Gir alvorlig øyeirritasjon.

H335: Kan forårsake irritasjon av luftveiene.

Sikkerhetssetninger - forebygging

P233: Emballasjen skal holdes tett lukket.

P260: Unngå innånding.

P264: Vask hendene grundig etter håndtering.

P271: Brukes bare utendørs eller i et godt ventilert område.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P302 + P352: VED HUDKONTAKT: Vask med mye såpe og vann.

P304: VED INNÅNDING: Flytt personen til frisk luft og sørg for at vedkommende hviler i en stilling som letter åndedrettet.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P312: Kontakt et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege ved ubehag.

P332 + P313: Ved hudirritasjon: Søk legehjelp.

P337 + P313: Ved vedvarende øyeirritasjon: Søk legehjelp.

Sikkerhetssetninger – Oppbevaring

P403 + P233: Oppbevares på et godt ventilert sted. Hold beholderen tett lukket.

Sikkerhetssetninger – Disponering

P501: Kast innhold / beholder i henhold til lokale bestemmelser.

Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane – Fluor5

Faresymbol



Faresetninger

H314: Gir alvorlige etseskader på hud og øyne.

Sikkerhetssetninger - forebygging

P260: Unngå innånding.

P264: Vask hendene grundig etter håndtering.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P301 + P330 + P331: VED SVELGING: Skyll munnen. IKKE framkall brekning.

P303 + P361 + P353: VED HUDKONTAKT (eller håret): Tilsølte klær må fjernes straks.

Skyll / dusj huden med vann.

P304 + P340: VED INNÅNDING: Flytt personen til frisk luft og sørg for at vedkommende hviler i en stilling som letter åndedrettet.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P310: Kontakt umiddelbart et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege.

Sikkerhetssetninger – Disponering

P501: Kast innhold / beholder i henhold til lokale bestemmelser.

Vedlegg 5 Sikkerhetsdatablad for Kromsvovelsyre:

Faresymbol



Faresetninger

H314: Gir alvorlige etseskader på hud og øyne.

H412: Skadelig, med langtidsvirkning, for liv i vann.

H317: Kan utløse en allergisk hudreaksjon.

H373: Kan forårsake organskader ved langvarig eller gjentatt eksponering.

H350: Kan forårsake kreft.

H360FD: Kan skade forplantningsevnen. Kan gi fosterskader.

H340: Kan gi genetiske skader.

H334: Kan gi allergi eller astmasymptomer eller pustevansker ved innånding.

Sikkerhetssetninger - forebygging

P301 + P330 + P331: VED SVELGING: Skyll munnen. IKKE fremkall brekninger.

P305 + P351 + P338: VED KONTAKT MED ØYNENE: Skyll forsiktig med vann i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser dersom dette enkelt lar seg gjøre. Fortsett skyllingen.

P310: Kontakt umiddelbart et GIFTINFORMASJONSSENTER eller lege.

P280: Benytt vernehansker / verneklær / vernebriller / ansiktsskjerm.

P201: Innhent særskilt instruks før bruk.

P308 + P313: Ved eksponering eller mistanke om eksponering: Søk legehjelp.

P273: Unngå utslipp til miljøet.