

Tribologische Untersuchungen an Mikrosystemen: Einfluss der Benetzbarkeit

Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. Wolfram Hild

Gutachter:

Prof. Dr. M. Scherge, IAVF Antriebstechnik AG
Dr. Bo N. J. Persson, Forschungszentrum Jülich
Prof. Dr. T. Leisner, Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 29. Juni 2005

Tag der öffentlichen Aussprache: 18. Oktober 2005

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2005000183

Kurzfassung

Die Benetzbarkeit von Oberflächen hat einen großen Einfluss auf die Funktionalität von Mikrosystemen. Der negative Einfluss des Wassers auf hydrophilen Oberflächen kann durch Verwendung hydrophober selbstassemblierender Monoschichten (SAMs) oder Immersion in eine Flüssigkeit verringert werden. Die Aufrauung hydrophober Oberflächen führt zu einer weiteren Verringerung der Wechselwirkung mit Wasser, was für mikrofluidische Anwendungen interessant ist. In dieser Arbeit wurde ein Mikrotribometer mit einer Kraftauflösung von 100 nN und Maximalkräften von 200 mN verwendet, um die tribologischen Eigenschaften Reibung, Adhäsion und Langzeitstabilität von hydrophilen und hydrophoben Mikrokontakten an Luft und im Kontakt mit Flüssigkeiten zu untersuchen. Die Benetzbarkeit von Siliziumoberflächen wurde durch Ätzen (Kontaktwinkel [KW] unmessbar klein), SAMs (KW 110°) und durch Aufrauung (KW bis zu 170° damit superhydrophob) variiert. Als Gegenprobe wurde eine Siliziumkugel mit 1 mm Durchmesser verwendet.

Benetzende Proben wiesen an Luft hohe Reibung (Reibungskoeffizient $\mu \approx 0,5$) und Adhäsion ($\approx 200 \mu\text{N}$) durch Kapillarkräfte auf. Beide Größen waren durch die Verwendung hydrophober Schichten (OctadecylTrichloroSilane [OTS]: $\mu \approx 0,05$, PerFlouroDecylTrichloroSilane [FDTS]: $\mu \approx 0,1$) stark reduziert. Während die Reibungskraft mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit aufgrund der Wirkung des Kapillarhalses für die Oxid-bedeckten, hydrophilen Proben sinkt, steigt sie bei den Monoschichten proportional zur Kontaktfläche und zum Logarithmus der Gleitgeschwindigkeit auf etwa das Doppelte an. Mit steigender Rauigkeit sinkt die Reibung für die hydrophilen (um ca. 40%) und FDTS-bedeckten Proben (ca. 20%) an Luft. Im Gegensatz dazu erhöht sie sich für OTS (ca. 60%). Die Linearisierung der Reibungs-Last-Kurven wurde mit einer Veränderung der realen Kontaktfläche erklärt. Bei Untersuchungen zur Lebensdauer zeigte sich, dass OTS mit 140 mN eine höhere kritische Last hat als FDTS mit 30 mN. Auf rauen Oberflächen war die kritische Last auf 1/3 des Ausgangswertes reduziert.

In Wasser trat eine Umkehr der Verhältnisse auf. Hydrophile Proben stießen sich aufgrund von elektrischen Doppellagenkräften und Hydrationskräften ab (repulsive Kraft bis zu $1 \mu\text{N}$) und wiesen verringerte Reibung ($\mu \approx 0,3$) auf. Im Gegensatz dazu zogen sich hydrophobe Proben aufgrund der hydrophoben Anziehung an. Auch mit einem Modellöl konnte bei benetzenden Proben Abstoßung ($0,4 \mu\text{N}$) beobachtet werden, die durch Verwendung eines Additivs mit polarer Kopfgruppe erhöht war ($1 \mu\text{N}$). Die durchgeführten Messungen an Luft und in Flüssigkeiten zeigen Möglichkeiten der Schmierung von Mikrosystemen und ihre Wirkmechanismen.

Abrisskräfte von Wassertröpfchen ($V = 0,5 \dots 10 \mu\text{l}$) wurden gemessen und mittels eines Modells beschrieben. Es korreliert die Kraft mit dem Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung, dem Tropfenvolumen und der effektiven Grenzflächenspannung. So sind Aussagen über die reale Kontaktfläche eines Tröpfchens mit diesen Oberflächen möglich. Umgekehrt können über Kontaktwinkelmessungen auch Abschätzungen über die Adhäsion getroffen werden. Die Überlegungen erlauben gezielte Anwendungen für die Mikrofluidik wie die Manipulation von einzelnen Tröpfchen.

Abstract

The wettability has a great impact on the functionality of microsystems. The negative influence of water on hydrophilic surfaces can be minimized by using hydrophobic Self Assembled Monolayers (SAMs) or immersion in a liquid. The roughening of non-wetting surfaces leads to a further decrease of the interaction with water, which is interesting for microfluidic applications.

In this work, a microtribometer with a force resolution of 100 nN and maximum forces of 200 mN was employed to study the tribological properties, friction, adhesion and long term stability, of hydrophilic and hydrophobic micro contacts in air and in contact with liquids. The wettability of silicon surfaces was changed by etching (contact angle [CA] immeasurable small), SAMs (CA 110°) and by roughening (CA up to 170°, super hydrophobic). Counter sample was a silicon sphere with 1 mm in diameter.

Wetting surfaces showed high friction (friction coefficient $\mu \approx 0,5$) and adhesion ($\approx 200 \mu\text{N}$) in air due to capillary forces. Both quantities were highly reduced by using SAMs (OctadecylTrichloroSilane [OTS]: $\mu \approx 0,05$, PerFlouroDecylTrichloroSilane [FDTS]: $\mu \approx 0,1$). Whereas the friction decreased with increasing sliding velocity for the hydrophilic samples due to the action of the capillary neck, it increased for the monolayers proportional to the contact area and to the logarithm of the sliding velocity. The friction force decreased with increasing roughness for the hydrophilic (by 40%) and FDTS-covered samples (by 20%). In contrast, the friction force increased for OTS (by 60%). The linearisation of the friction-load-curves was explained by a change of real contact area. During lifetime examinations, it was shown, that OTS has a higher critical load (140 mN) than FDTS (30 mN). The critical load was reduced to 30% on rough surfaces.

A change of the behaviour was observed in water. Long range hydrophobic attraction was observed when using monolayer covered samples. Hydrophilic samples repulsed due to electric double layer and hydration forces (repulsive force up to $1 \mu\text{N}$). Furthermore, they showed decreased friction ($\mu \approx 0,3$). Likewise, repulsion was observed with a model oil (up to $0,4 \mu\text{N}$). An additive with polar head group increased the repulsion ($1 \mu\text{N}$). The examinations highlight possibilities to lubricate microsystems and the underlying mechanisms.

Pull off forces of water droplets ($V = 0,5 \dots 10 \mu\text{l}$) were measured on super hydrophobic surfaces and described by a model. It correlates the pull off force with the contact angle, the surface tension, the volume and the effective interfacial energy. Conclusions about the real contact area of a droplet with these surfaces are possible. Conversely, estimations on adhesive forces are possible out of contact angle measurements. The considerations allow systematic applications for microfluidics like the manipulation of single droplets.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielstellung	7
1.1	Die Mikrosystemtechnik - Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten	7
1.1.1	Experimentelle Methoden	9
1.2	Der Kontakt von Festkörper und Flüssigkeit	10
1.2.1	Wechselwirkungen von benetzbaren Oberflächen an Luft	11
1.2.2	Wechselwirkungen von nicht benetzbaren Oberflächen an Luft	11
1.2.3	Einfluss der Benetzbarkeit auf Schmierung mit Flüssigkeiten	12
1.2.4	Extreme Nichtbenetzbarkeit	14
1.3	Zielstellung	16
2	Vorbetrachtungen	17
2.1	Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen	17
2.2	Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern	19
2.3	Grenzflächen, Oberflächenenergie und Kontaktwinkel	20
2.3.1	Kontaktwinkel	20
2.3.2	Charakterisierung von Oberflächen mit Kontaktwinkeln	21
2.3.3	Technische Oberflächen	22
2.3.4	Rauigkeitskennwerte	23
2.3.5	Die Kapillarkraft	24
2.3.6	Elektrostatische Kräfte zwischen Oberflächen in Wasser	26
2.3.7	Die mechanischen Eigenschaften von Wassertropfen	30
2.4	Festkörperreibung	31
2.5	Kontaktmodelle	32
2.5.1	Das Hertz-Modell	32
2.5.2	Das JKR-Modell	33
2.5.3	Das DMT-Modell	33
2.6	Viskose Reibung	33
2.6.1	Gültigkeitsbereich	34
2.6.2	Der geschmierte Kontakt	35
2.7	Die verwendeten Materialien und ihre Eigenschaften	37
2.7.1	Die Eigenschaften von reinem Silizium	37
2.7.2	Selbstassemblierende Monolagen	39

3	Messaufbau und Messprinzipien	45
3.1	Messprinzipien	45
3.1.1	Messung von Reibungskräften	46
3.1.2	Messung der Wechselwirkungen in Flüssigkeiten	47
3.1.3	Messung der Wechselwirkung von Tröpfchen	48
3.2	Die Versuchsanordnung	49
3.2.1	Das Mikrotribometer	49
3.2.2	Der Adhäsionsmessplatz	50
3.2.3	Kraftaufnehmer Glasfedern	51
3.2.4	Faseroptische Längenmessung	52
3.2.5	Interferometrische Längenmessung	53
4	Probenpräparation und Charakterisierung	57
4.1	Probenpräparation	57
4.1.1	Aufrauung der Oberflächen	57
4.1.2	Beschichtung mit den hydrophoben Monoschichten	59
4.1.3	Ultrahydrophobe Oberflächen	59
4.2	Chemische Charakterisierung und Benetzbarkeit	59
4.2.1	Charakterisierung mit Photoelektronenspektroskopie	60
4.2.2	Charakterisierung mittels Kontaktwinkeln	64
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Tribologische Eigenschaften an Luft	68
5.1.1	Reibung als Funktion der Last	69
5.1.2	Reibung als Funktion der Geschwindigkeit	72
5.1.3	Einfluss der Rauigkeit auf die Reibungskraft	78
5.1.4	Lebensdauermessungen	81
5.2	Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten	88
5.2.1	Hydrationskräfte zwischen hydrophilen Siliziumproben	88
5.2.2	Kräfte zwischen hydrophoben Siliziumproben in Wasser	91
5.2.3	Untersuchungen mit technischen Schmierstoffen	93
5.2.4	Tröpfchenwechselwirkungen mit ultrahydrophoben Oberflächen	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	105
	Eigene Publikationen	123
A	Abkürzungen	127
B	Wichtige physikalische Größen	129

Kapitel 1

Einführung und Zielstellung

Die Miniaturisierung führt zu einer stetig fortschreitenden technologischen Entwicklung mechanischer und elektronischer Bauelemente. Die daraus entstehenden mikroelektromechanischen Systeme (MEMS), siehe Abbildungen 1.1 und 1.2, finden vielversprechende Anwendungen in Feldern wie der Medizin, der Computertechnologie, der Sensortechnologie sowie in der Mechatronik [1, 2].

1.1 Die Mikrosystemtechnik - Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten

Die Mikrosystemtechnik erstellt Strukturen im Mikrometerbereich. Zur Herstellung von MEMS kombiniert sie Mikroelektronik, Mikromechanik, Mikrofluidik und Mikrooptik, aber auch Entwicklungen der Informatik, Biotechnologie und Nanotechnologie. Entwicklungen und Strukturen aus diesen Bereichen werden zu neuen Systemen vereinigt.

Bekannt sind beispielsweise optische Sensoren in kabellosen Mäusen oder Bubble-Jet-Druckköpfe in neueren Druckern, siehe Abbildung 1.1. Die Mikroreaktionstechnik hat das Ziel, chemische Reaktion gezielt in einzelnen Tröpfchen laufen zu lassen, um den Wirkungsgrad zu erhöhen, oder die Kosten durch die Verwendung kleiner Flüssigkeitsmengen zu senken [4–6]. Die Mikrosystemtechnik erstellt dazu Strukturen, beispielsweise Mikrokanäle, zur gezielten Manipulation der Mikrotröpfchen, wie Bewegung oder Fixierung [7]. Denkbar ist dann auch die Untersuchung physikalischer Vorgänge wie Gefrieren zur Simulation von Vorgängen in der Atmosphäre [8, 9]. Andere Anwendungen sind Beschleunigungs-Sensoren zur Auslösung von Airbags, Mikrogetriebe, Abbildung 1.2 oder Instrumente der minimal-invasiven Chirurgie wie Endoskopiesysteme [10].

Allerdings erhöht sich mit fortschreitender Miniaturisierung das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Da aber die aufgebrachtten Kräfte relativ klein sind, spielen Oberflächenkräfte eine entscheidende Rolle beim Betrieb der Mikrosysteme. Diese werden wesentlich von Faktoren wie der Benetzbarkeit, Mikrostruktur und Ober-

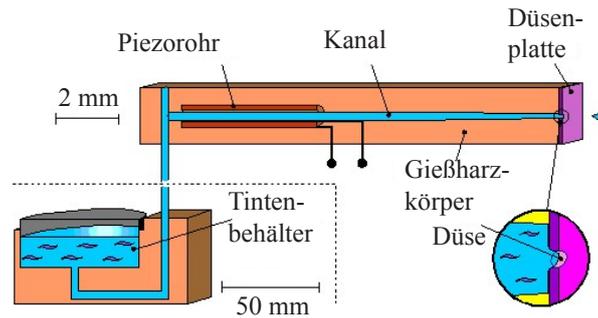


Abbildung 1.1: Prinzip der Tropfenerzeugung in Tintenstrahldruckern. Eine elektrische Spannung am Piezoelement bewirkt eine Ausdehnung und damit eine Druckwelle im Kanal, die zum Ausstoß eines Tropfens führt. Dieses Prinzip wird heute aus Kostengründen in Dünnschichttechnik auf Siliziumbasis verwirklicht [3].

flächenchemie beeinflusst. Aufgrund der jahrelangen Erfahrungen der Mikroelektronik zur Strukturierung von Silizium, ist Silizium ein häufig verwendetes Material der Mikrosystemtechnik [2].

Die Siliziumoberfläche ist jedoch von wasseranziehendem Oxid und damit an Luft von einem dünnen Wasserfilm bedeckt. Dieser führt zu Kapillarkräften, die oft größer als die generierten Kräfte sind, was das gesamte System in seiner Funktion beeinträchtigt [11]. Sogar beim vollständigen Eintauchen in eine Flüssigkeit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Grenzschichten [12, 13] zu Reibungsinstabilitäten aufgrund von Randeffekten und damit zu Ausfällen führen. Fragen der Mikroreibung und des Mikroverschleißes sowie der Wechselwirkung von kleinen Flüssigkeitsmengen mit Siliziumoberflächen sind für die Funktionalität der MEMS von überragender Bedeutung. Insbesondere die Benetzbarkeit ist einer der wichtigsten Parameter, der die mikrotribologischen Eigenschaften beeinflusst.

Denkt man an die Anwendung der MEMS für mikrofluidische Systeme, so ist eine Manipulation der Tröpfchen auf hydrophilen (griech.: Wasser anziehenden, d.h. benetzenden) Oberflächen infolge der hohen Adhäsion nahezu unmöglich. Die Überwindung dieser nano- und mikrotribologischen Probleme wird letztendlich darüber entscheiden, ob MEMS eine breite technische Verwendung finden [14].

Aufgrund dieser Probleme gibt es trotz der vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten bis jetzt nur sehr wenige Typen von kommerziell verfügbaren MEMS. Ein bekanntes Beispiel ist das Digital Mirror Device (DMD) von Texas Instruments, Inc, wie es in Datenprojektoren verwendet wird, siehe Abbildung 1.2. Ein DMD ist ein Schalter für Licht auf Halbleiterbasis. Es besteht aus Tausenden quadratischen

Spiegeln ($16 \times 16 \mu\text{m}^2$), die an Gelenken befestigt sind und durch elektrische Felder gesteuert werden. Jeder Spiegel wird zwischen den zwei Stellungen $+10^\circ$ und -10° gekippt und schaltet dadurch ein Pixel auf der Projektionsfläche an und aus.

Die Gemeinsamkeit der bisher eingesetzten MEMS ist die erfolgreiche Entwicklung und der Einsatz von Technologien, um die Adhäsion und die Reibung an den Kontaktstellen zu senken. Eine mögliche Lösung ist die Hydrophobisierung (hydrophob, griech.: Wasser abstoßend) der Festkörperoberfläche, beispielsweise durch die Applikation wasserabstoßender organischer Filme auf die Oberfläche, z.B. Selbstassemblierende Monolagen (SAMs) [10].

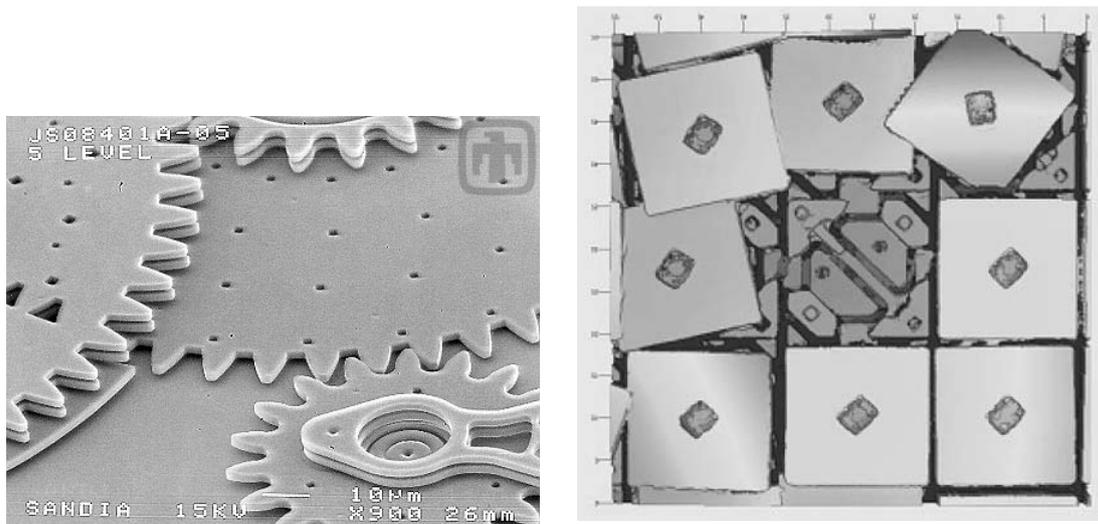


Abbildung 1.2: Typische Mikrosysteme: Links: Ein Mikrogetriebe. Es wurde durch Mikrostrukturierung von Silizium hergestellt [15]. Rechts: Ein Digital Mirror Device (Texas Instruments). Problematisch ist hohe Adhäsion an den Kontaktstellen, die zu Verschleiß oder sogar Verkleben führt. Ein einzelner Spiegel hat eine Größe von $16 \times 16 \mu\text{m}^2$.

1.1.1 Experimentelle Methoden

Das Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) ist in der Lage, tribologische Effekte auch auf atomarer Skala zu messen [16]. Die aufgebrachten Kräfte liegen im Bereich von Nano- bis Mikronewton; die Kontaktfläche bei Quadratnanometern und die Lateralgeschwindigkeit des Cantilevers im unteren $\mu\text{m/s}$ -Bereich. Ziel dieser Untersuchungen ist die Simulation eines Einspitzenkontaktes in tribologischen Paarungen und die Messung der Wechselwirkungen von einzelnen Molekülen [17]. Die Anwendung des AFM für nanotribologische Untersuchungen ist für die Mikrosystemtechnik interessant. Da die Kontaktdrücke aber in der Größenordnung von GPa liegen, ist die Übertragbarkeit auf die MEMS mit Schwierigkeiten verbunden.

Die moderne tribologische Forschung an Makrosystemen (Motoren, Lager und andere mechanische Koppelstellen) versucht, weitgehende Übereinstimmungen hinsichtlich der experimentellen Parameter (Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit, Verschleißgeschwindigkeit) mit realen Systemen zu finden [18, 19]. Idealerweise finden Messungen beispielsweise mittels Radionuklidtechnik [20] direkt an den problematischen Systemen statt. Die generelle Übertragbarkeit der Messergebnisse für die konkrete Anwendung ist sonst nicht gewährleistet [21].

Der Oberflächen-Kraft-Apparat (SFA) beispielsweise simuliert den punktförmigen Kontakt zweier gekreuzter Zylinder. Der Abstand zwischen ihnen wird mit Grob- und Feinpositionierern auf Basis von Piezoaktuatoren eingestellt und mittels interferometrischer Methoden gemessen. Zugängliche Größen sind Adhäsion und Reibung sowie das Reibungsverhalten molekularer Schichten von Flüssigkeiten [22].

Basierend auf der Größe der MEMS kann man die Kontaktflächen mit einigen μm^2 und die Kontaktdrücke mit einigen hundert MPa abschätzen. In diesem Bereich ist die **Mikrotribologie** angesiedelt. Mit aufgebrauchten Kräften im μN - bis mN-Bereich und Kontaktflächen in der Größenordnung μm^2 kann sie reale Kontaktverhältnisse in MEMS simulieren.

Der Reibungs- und Adhäsionstester, der in Kapitel 3 noch detailliert vorgestellt wird, ermöglicht μN -Kräfte zu messen. Er wurde für viele mikrotribologische Untersuchungen erfolgreich eingesetzt [14, 23, 24]. Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen sowohl mesoskalige Effekte, Benetzbarkeit und Rauigkeit [25] als wie auch atomare Effekte berücksichtigt werden [14].

1.2 Der Kontakt von Festkörper und Flüssigkeit

Der Kontakt zweier Festkörper kann an Luft, in Flüssigkeiten und im Vakuum stattfinden. Benetzbare Oberflächen weisen für den Betrieb der MEMS ungünstige Eigenschaften auf, weshalb die Oberflächen hydrophobisiert werden müssen. Die Aufrauung einer hydrophoben Oberfläche bewirkt eine weitere Verringerung der Wechselwirkung mit Wasser, was für die erwähnten mikrofluidischen Anwendungen interessant ist. Bei den angeführten Tintenstrahldruckern ist beispielsweise die genaue Dosierbarkeit der Tröpfchen sehr wichtig. Dazu muss die Wechselwirkung des Tröpfchens mit der Düse sehr genau bekannt sein. Es ist aber auch eine direkte Schmierung mit Flüssigkeiten denkbar. Hier hat die Benetzbarkeit gleichfalls einen großen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften.

Diese Arbeit beschreibt das tribologische Verhalten von Siliziumoberflächen, deren Benetzbarkeit modifiziert wurde und soll Möglichkeiten der Schmierung von Mikrosystemen aufzeigen. In den Abschnitten 1.2.1 und 1.2.2 werden Forschungsergebnisse zu tribologischen Eigenschaften von hydrophoben und hydrophilen Oberflächen vorgestellt. In Abschnitt 1.2.3 wird auf Probleme der Mikroschmierung mit Flüssigkeiten eingegangen. In Abschnitt 1.2.4 schließlich werden extrem unbenetzbare Oberfläche betrachtet. Aus dem Stand der Forschung wird die Zielstellung für

die Arbeit abgeleitet werden.

1.2.1 Wechselwirkungen von benetzbaren Oberflächen an Luft

Die mikrotribologischen Eigenschaften von hydrophilem Silizium wurden in der Vergangenheit intensiv untersucht [14, 16]. Aufgrund der Vorarbeiten sollen die Wechselwirkungen von benetzbaren Oberflächen an Luft nur vergleichend vorgestellt werden. Im Detail wird auf die Reibungseigenschaften von Silizium in Kapitel 2.7.1 eingegangen.

1.2.2 Wechselwirkungen von nicht benetzbaren Oberflächen an Luft

Hydrophobe organische Dünnschichten sind als Schmiermittel für das relativ neue Feld der Mikrosystemtechnik sehr gut geeignet. Tribologische Untersuchungen an Langmuir-Blodgett-Schichten (LB-Schichten, nach Irvine Langmuir und Katharine B. Blodgett [26]) zeigten allerdings, dass sie für tribologische Anwendungen nicht geeignet sind, da sie nur physikalisch mittels van der Waals Wechselwirkung an der Substratoberfläche gebunden sind [27]. SAMs sind stabiler, da sie an die Substratoberfläche chemisch binden [28]. Zusätzlich reduzieren SAMs den Reibungskoeffizienten von anorganischen Oberflächen [29]. Deshalb werden sie als Schmiermittel für MEMS vorgeschlagen [10].

Die Anwendung selbstassemblierender Monolagen ist, neben anderen Methoden [30], ein möglicher Weg, die hohen Reibungskoeffizienten und Verschleißraten zu reduzieren [31–33]. Über eine Lebensdauer von 80 Mio. Zyklen in neun Monaten wird in [34] berichtet.

Verschiedene Reibungseigenschaften von SAMs sind schon intensiv untersucht wurden, beispielsweise [35–45], die im Detail in Abschnitt 2.7.2.3 vorgestellt werden. Die meisten Reibungsuntersuchungen wurden allerdings mit dem AFM und nicht mit dem Mikrotribometer durchgeführt. Eine Untersuchung der Reibungsphänomene auf der Mikroebene ist deshalb notwendig. Es wurde gezeigt, dass eine geringe Packungsdichte der SAMs mit hoher Reibung korreliert [35–38], was dazu führt, dass CF_3 -terminierte SAMs höhere Reibung aufweisen. In der Arbeit sollen deshalb die Reibungseigenschaften von zwei SAMs mit unterschiedlicher Molekularstruktur und Kettenlänge (OTS: CH_3 -terminiert, FDTS: CF_3 -terminiert) mikrotribologisch charakterisiert werden.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibungskraft wurde für SAMs gegen eine Saphirkugel gemessen [39]. Dabei zeigte sich ein Anstieg der Reibung mit der Gleitgeschwindigkeit. Es wurde mit einer Neigung der Moleküle, die durch die Bewegung selbst entsteht, erklärt. In anderen Studien [41] wird der Anstieg mit einem viskoelastischen Verhalten der Monolage beschrieben.

In [46] wird die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibungskraft auf hydrophoben Oberflächen als eine grundsätzliche Eigenschaft hydrophober Oberflächen erklärt. Ähnlich wie im Tomlinson-Modell [47] wird angenommen, dass sich Atome in einem periodischen Potential befinden. Eine Bewegung bedeutet, dass mit einer sich ständig ausdehnenden Feder an den Atomen gezogen wird, womit sich das periodische Potential nach unten krümmt. Ist die Geschwindigkeit klein genug, haben die Atome Zeit, in die nächste Minimumposition zu springen, weshalb die Reibungskraft kleiner ist. Der Anstieg der Reibungskraft ist ausgeprägter für größere effektive Potentiale, was durch Anlegen höherer Lasten beeinflusst werden kann. Hierzu gibt es bis jetzt nur wenig experimentelle Studien [46], weshalb im Rahmen dieser Arbeit u.a. der Anstieg der Reibungskraft mit der Gleitgeschwindigkeit als Funktion der angelegten Last untersucht werden soll. In [40] wird nachgewiesen, dass der Druck in der Kontaktfläche einen starken Einfluss auf die Scherspannung hat.

Da SAMs als Adhäsionsminderer für MEMS vorgeschlagen werden, sind Lebensdaueruntersuchungen basierend auf mikrotribologischen Experimenten von hohem Interesse. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb die Lebensdauer der Monolagen als Funktion der Last und der Luftfeuchte ermittelt werden.

Eine Folge der Mikrostrukturierung von Silizium ist eine Erhöhung der Rauigkeit [2], da die Strukturen normalerweise geätzt werden. Eine andere interessante Untersuchung ist deshalb die Messung der Lebensdauer und der Reibungskraft als Funktion der Rauigkeit. In der Arbeit wurden Siliziumoberflächen durch Ätzprozesse aufgeraut und die Reibungs- und Verschleißigenschaften nach dem Aufrauen untersucht.

1.2.3 Einfluss der Benetzbarkeit auf Schmierung mit Flüssigkeiten

In Makrosystemen ist Benetzbarkeit notwendig, um einen Schmierfilm aufzubauen, der eine Last aufnehmen kann, was besonders im Bereich hoher Lasten (im sogenannten Regime der Grenzschmierung) einen Einfluss haben kann [48].

Es wurde gezeigt, dass die viskose Kraft bei Mikrokontakten in Wasser durch Hydrophobisierung der Oberfläche verringert wird, siehe Abbildung 1.3. Das Newtonsche Modell für die Reibung von Flüssigkeiten [49] ist für unbenetzbare Siliziumoberflächen nicht gültig. Die Ursache ist vermutlich ein Gleiten der obersten Flüssigkeitsschicht über die Grenzfläche [50]. Dieses Phänomen kann sowohl für Wasser als auch für andere Flüssigkeiten nachgewiesen werden [51–64]. Grenzschmierung wird unter solchen Bedingungen schwieriger, da die Tragfähigkeit des Schmierfilms verringert wird. Im Abschnitt 2.6.1 soll auf diese Problemstellung genauer eingegangen werden.

Das beschriebene Phänomen tritt bei Relativbewegung der zwei Partner auf. Im statischen Fall werden andere Effekte beobachtet. Durch geeignete Oberflächenmodifikation kann (hydrophobe) Anziehung beobachtet werden, siehe Abschnitt 2.3.6.

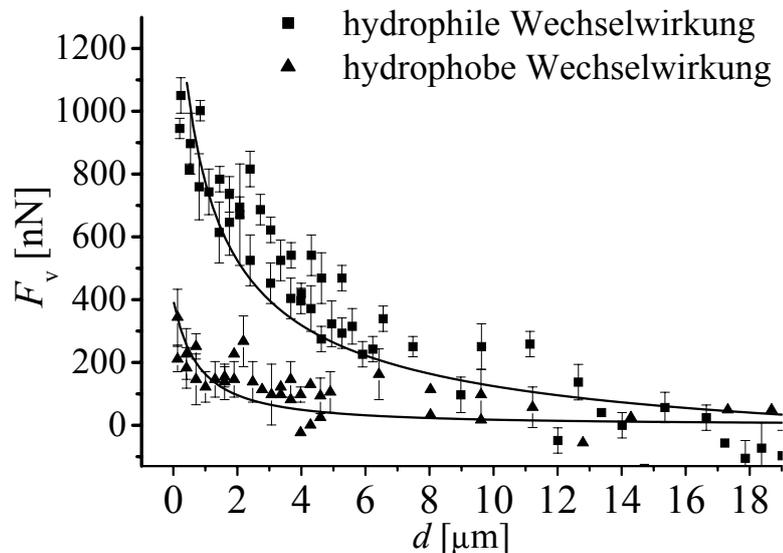


Abbildung 1.3: Viskose Reibung zweier Proben als Funktion ihres Abstandes in Wasser [50]. Die Wechselwirkungskraft ist für eine hydrophob-hydrophile Probenpaarung deutlich verringert. Die anderen experimentellen Parameter blieben in diesem Experiment gleich. Bei unbenetzbaren Oberflächen kann sich folglich ein Schmierfilm schlechter aufbauen und hat eine verringerte Tragfähigkeit.

Diese Wechselwirkung sollte Schmierungseigenschaften deutlich verschlechtern, da die Tragfähigkeit eines Schmierfilms verringert wird.

Es wurde aber auch Abstoßung (sowohl mit Wasser als auch mit anderen Flüssigkeiten [65]) zwischen zwei benetzbaren Oberflächen in nm-Abständen gemessen, obwohl sie sich nicht berühren. Die Abstoßung selbst ist durch die Art der Flüssigkeit beeinflussbar und wird durch Ordnungseffekte über der Oberfläche verursacht [12]. Eine Abstoßung zwischen zwei Einzelpunktkontakten verbessert die Schmierungseigenschaften, da Oberflächen dadurch getrennt werden und die Adhäsion Null ist.

Die beschriebenen Untersuchungen sind hauptsächlich mit dem AFM oder dem SFA durchgeführt wurden, weshalb die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Mikrosysteme fraglich ist. Die Verringerung der Adhäsion durch eine Flüssigkeit wie Wasser ist allerdings eine interessante Möglichkeit, um Mikrosysteme zu schmieren. In dieser Arbeit sollen deshalb die statischen Kräfte zwischen Siliziumoberflächen als Funktion der Benetzbarkeit untersucht werden. Danach soll der Einfluss des umgebenden Mediums auf die Reibungskraft ermittelt werden.

Die Benetzbarkeit hängt stark von der Polarität der Oberfläche sowie der benetzenden Flüssigkeit ab. Wasser weist beispielsweise auf unpolaren Oberflächen

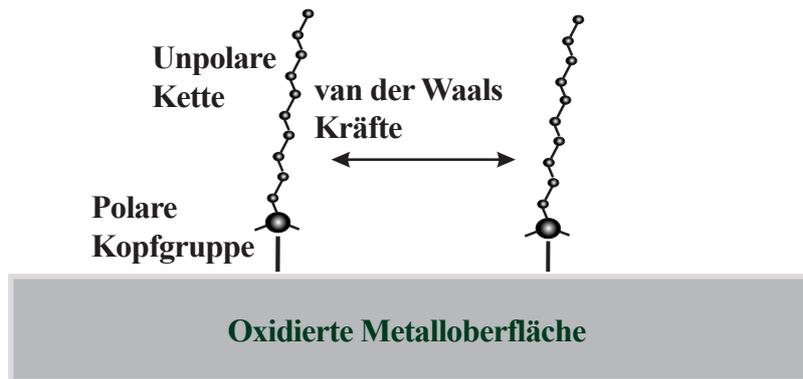


Abbildung 1.4: Vielen Ölen werden polare Additive zugesetzt, die sich durch ihre polaren Kopfgruppen an die meist polaren Oberflächen binden und die Grenzflächeneigenschaften modifizieren.

hohe Kontaktwinkel auf. Öle (Paraffin, Poly- α -olefine) auf der anderen Seite sind unpolare Flüssigkeiten. Sie weisen zwar geringe Kontaktwinkel mit technischen, meist polaren, Oberflächen auf. Trotzdem werden Additive zugesetzt, die sich durch ihre polaren Kopfgruppen leicht an die Oberfläche binden können und so die tribologischen Eigenschaften im Bereich der Grenzschmierung verbessern sollen, siehe Abbildung 1.4. In einem Modellexperiment sollen deshalb auch die statischen und dynamischen Wechselwirkungen eines Poly- α -olefin mit und ohne Additiv untersucht werden. Im Anschluss soll die Erweiterbarkeit der Messergebnisse auf makroskopische Systeme diskutiert werden, was besonders für die Forschung an und Entwicklung von Schmierstoffen und Additiven ist.

1.2.4 Extreme Nichtbenetzbarkeit

Der Extremfall von Nichtbenetzbarkeit wird auf den Blättern vieler Pflanzen, beispielsweise des Lotus, beobachtet, auf denen Wassertropfen Kontaktwinkel von nahezu 180° besitzen [66]. Das Verhalten von Wasser auf einer Oberfläche hängt in starkem Maß von der Rauigkeit der Oberfläche ab. Ist eine glatte Oberfläche relativ gut benetzbar, so verbessert eine Aufrauung die Benetzbarkeit weiter. Kapillarkräfte bewirken hier eine Kondensation der Flüssigkeit in den Tälern [14]. Die Aufrauung einer ohnehin schon hydrophoben Oberfläche führt zu Superhydrophobie, dem bekannten Lotuseffekt [67]. Auf diesen Blättern haftet Wasser extrem schlecht und kugelt ähnlich wie auf einer heißen Herdplatte ab. Die Superhydrophobie hat dabei nicht die Aufgabe, die Blätter möglichst trocken zu halten (einige Wüstenpflanzen haben ebenfalls diese Eigenschaft), sondern sie soll eine leichte Reinigung der Oberfläche von Verschmutzungen, wie einer Bakterienbesiedlung, bewirken [66–68].

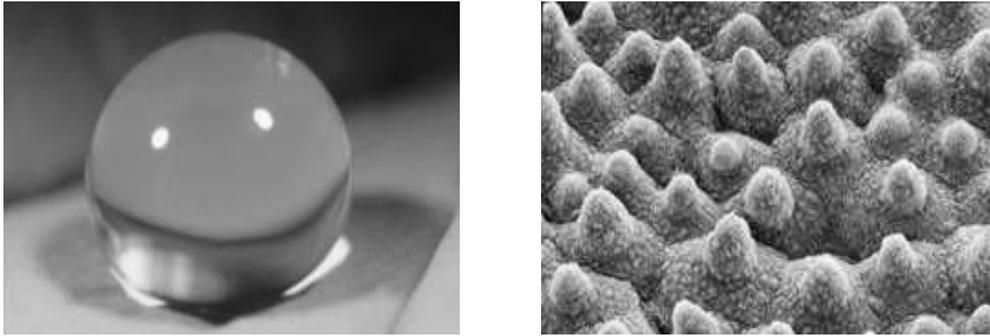


Abbildung 1.5: Der Lotuseffekt. Tropfen weisen hohe Kontaktwinkel mit ihrer Unterlage sowie geringe Reibung und Adhäsion mit dieser auf. Mikroskopische Ursache ist eine strukturierte und hydrophobe Oberfläche, die den Kontakt mit dem Tropfen minimiert [67].

Für hydrophobe Oberflächen ist es energetisch günstiger, in Kontakt mit Luft zu sein, weshalb sich Tropfen mit Kontaktwinkeln größer 90° bilden. Entsprechend kostet es Energie, die Oberflächen unter Wasser zu bringen. Es entsteht eine negative Kapillarkraft. Bei rauen Oberflächen wird die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche zusätzlich stark verringert. Der Kontakt des Tropfens findet nur noch an den Spitzen der Unebenheiten statt. Zwischen Tälern und Tropfen wird Luft eingeschlossen. Die Adhäsion an die Unterlage ist so gering, dass ein fast reibungsfreies Abrollen der Tropfen ermöglicht wird.

Interesse an künstlich hergestellten Oberflächen besteht vor allem wegen der genauen Dosierbarkeit kleiner Flüssigkeitsmengen oder auch der schnellen Reinigbarkeit (z.B. von Graffiti oder Schmutz). Schmierung wäre beispielsweise durch kleine eingeschlossene Flüssigkeitstropfen denkbar. Genutzt wird dann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, um Lasten aufzunehmen [69, 70]. Eine andere in diesem Zusammenhang interessantere Anwendung ist die Manipulation von Mikrotröpfchen, die mit solchen Oberflächen möglich ist.

Bei diesen, mechanisch meist sehr empfindlichen, Oberflächen, ist nicht die Wechselwirkung mit anderen Reibpartnern interessant, sondern mit kleinen Flüssigkeitsmengen. Hier vermittelt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die Grenzflächenspannung die Wechselwirkungskraft. Die Charakterisierung der Oberflächen erfolgt dabei vor allem durch Kontaktwinkelmessungen und Abrollexperimente. Diese sind allerdings ungenau, da mit steigender Rauigkeit der Kontaktwinkel zwar zunächst steigt, aber bald eine Sättigung erreicht wird. Es bleibt dann beispielsweise die Frage offen, wie groß die Fläche ist, mit der der Tropfen wirklich Kontakt hat - die reale Kontaktfläche. Daraus kann man die tatsächliche Adhäsionskraft des Tropfens abschätzen. Es soll eine Methode vorgestellt werden, die aus der Adhäsion des Tropfens zur Unterlage eine Abschätzung der realen Kontaktfläche ermöglicht.

1.3 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist die Simulation eines Mikrokontaktes, bestehend aus hydrophilem Silizium und Silizium bedeckt mit hydrophoben Monolagen. Die hydrophoben SAMs werden hier als Modellsystem genutzt. Auf der einen Seite wird das durch die Anwendbarkeit der SAMs für die Mikrosystemtechnik oder als Resist für die Nanostrukturierung [71] begründet. Auf der anderen Seite sind systematische Studien über den Einfluss der Benetzbarkeit auf Adhäsion, Reibung und Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten möglich. Es ergeben sich folgende Einzelziele:

- Messung der Reibungseigenschaften von zwei verschiedenen hydrophoben SAMs (FDTS und OTS) an Luft mit dem Mikrotribometer (Gewährleistung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Mikrosysteme),
 - Die Charakterisierung von benetzbaren Oberflächen an Luft als Vergleich,
 - Untersuchung des Anstiegs der Reibungskraft mit der Gleitgeschwindigkeit als Funktion der angelegten Last,
 - Messung der Reibungseigenschaften als Funktion der Rauigkeit,
 - Lebensdaueruntersuchungen als Funktion der Luftfeuchtigkeit und der Rauigkeit,
 - Untersuchungen zu den statischen Wechselwirkungen von hydrophilen und hydrophoben Siliziumoberflächen in Wasser als Modellsystem für geschmierte Mikrokontakte,
 - Charakterisierung der Reibungskraft bei Immersion in Wasser,
 - Untersuchung der statischen und dynamischen Wechselwirkungen eines Poly- α -olefin mit und ohne Additiv als Modellsubstanz für einen technischen Schmierstoff,
 - Analyse der Wechselwirkung von ultrahydrophoben Oberflächen mit Wassertropfen.
-

Kapitel 2

Vorbetrachtungen

2.1 Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen

Die anziehenden Wechselwirkungen

Die gut verstandenen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen sind die grundlegenden Kräfte, auf die sich makroskopische Phänomene, wie Adhäsion und Reibung zurückführen lassen [12, 24, 49, 72].

Zu berücksichtigen sind im Rahmen dieser Arbeit lediglich die elektrostatischen Kräfte, die durch Coulombkräfte zwischen Ladungen (darunter fallen auch Dipole, Quadrupole etc.) verursacht werden. Die Gravitation kann aufgrund ihrer relativen Kleinheit und die Kernkräfte wegen ihrer geringen Reichweite vernachlässigt werden. Auch chemische Wechselwirkungen, wie die kovalente oder die Metallbindung [73], sollen in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt werden. Diese würde in einem tribologischen Kontakt zu starken Verschleiß führen, was in den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet wurde.

Die bekannte van der Waals Kraft wird durch die Wechselwirkung von permanenten und induzierten Dipolen verursacht. Sie wirkt wie die Gravitation zwischen allen Atomen und Molekülen (sogar zwischen neutralen unpolaren Atomen und Molekülen, wie Helium oder Kohlenwasserstoffen). Betrachtet man ein unpolares Atom, so wird zu einem bestimmten Zeitpunkt das Elektron an einer bestimmten Stelle sein. Das Gesamtsystem ist folglich ein Dipol, der ein elektrisches Feld erzeugt. Das Feld induziert in einem Atom in der Nähe einen neuen Dipol. Die resultierende Interaktion (die London-Wechselwirkung [74]) zwischen den Dipolen generiert eine Anziehung zwischen den beiden neutralen Atomen.

Mit den Dipolmomenten u_i und den Polarisierbarkeiten α_i kann die van der Waals Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in die permanente, induzierte und London-Wechselwirkung eingeteilt werden [12]. Die London-Wechselwirkung beschreibt dabei die Interaktion von quantenmechanisch fluktuierenden Dipolen. Ty-

pisch ist hierbei die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der sechsten Potenz des Abstandes z :

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{vdW}}}{z^6}. \quad (2.1.1)$$

C_{vdW} ist ein Vorfaktor, der sich aus den Dipolmomenten, Polarisierbarkeiten und Orbitalfrequenzen der Atome berechnen lässt.

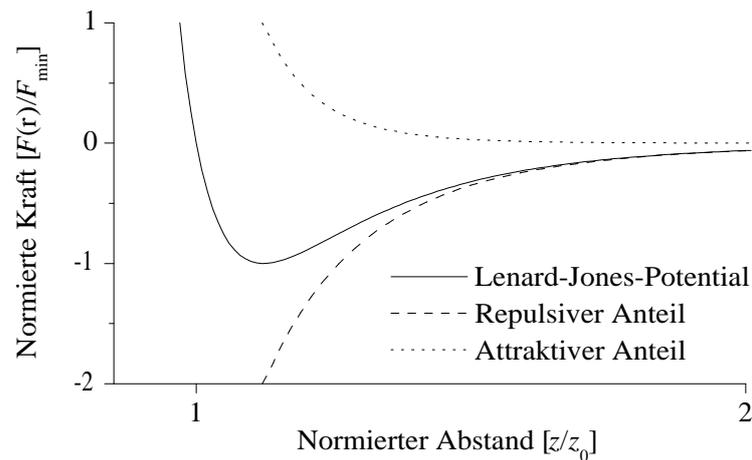


Abbildung 2.1: Die resultierende Kraft aus dem Lennard-Jones-Potential und ihre Anteile. Gezeigt wird die normierte Kraft $F(z)/F_{\text{min}}$ über dem normierten Abstand z/z_0 . z_0 ist der Gleichgewichtsabstand.

Die abstoßenden Wechselwirkungen und das Gesamtpotential

Die bereits eingeführten Wechselwirkungen sind anziehend, so dass sich keine stabilen Moleküle ergeben könnten. Neben der van der Waals Anziehung kommt es bei der Annäherung von Atomen zu einer repulsiven Elektronen- und Kernwechselwirkung [12]. Diese Abstoßung lässt sich mit einem Potenzgesetz der Form $F_{\text{rep}} = +(B_{\text{rep}}/z^n)$ ausdrücken. Durch die Zusammenfassung mit der anziehenden van der Waals Wechselwirkung erhält man das Lennard-Jones-Potential:

$$E_{\text{LJ}}(z) = \frac{B_{\text{rep}}}{z^n} - \frac{C_{\text{vdW}}}{z^6}. \quad (2.1.2)$$

Die resultierende Kraft auf zwei Atome oder Moleküle ist dann die Ableitung des Potentials nach dem Abstand z (siehe Abbildung 2.3). Der Gleichgewichtsabstand ist dann erreicht, wenn die Kraft Null ist.

2.2 Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern

Die Berechnung der Wechselwirkung von Festkörpern geschieht durch Integration der Wechselwirkung einzelner Moleküle, siehe Abbildung 2.2, wodurch sich auch die Abstandsabhängigkeit ändert.

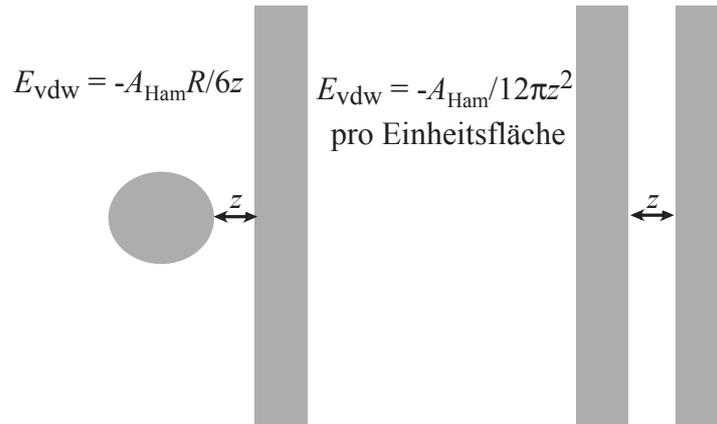


Abbildung 2.2: Die Wechselwirkung zwischen makroskopischen Körpern ergibt sich aus der Integration der Wechselwirkungen der Einzelmoleküle. Für unterschiedliche Geometrien ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten.

Für ein Kugel-Platte-System ergibt sich für die van der Waals Energie:

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{Ham}}R}{6z}. \quad (2.2.1)$$

R ist der Radius der Kugel und A_{Ham} die Hamaker-Konstante. Diese Konstante kann nach der Lifshitz-Theorie [75] aus den dielektrischen Funktionen ϵ_i und den Brechungsindizes n_i ($i=1,2$) der beteiligten Materialien bestimmt werden.

$$A_{\text{Ham}} \approx \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^{3/2}}. \quad (2.2.2)$$

ν_e beschreibt die stärkste elektronische Absorptionsfrequenz im ultravioletten Licht. Medium zwei ($i=2$) ist z.B. die Flüssigkeit zwischen zwei Festkörpern ($i=1$). Für das System $\text{SiO}_2/\text{Wasser}/\text{SiO}_2$ ist die Hamaker-Konstante $6,3 \cdot 10^{-21}$ J und für Siliziumoxid/10 Vol.% Ethanol /Siliziumoxid $5,86 \cdot 10^{-21}$ J [12, 65].

2.3 Grenzflächen, Oberflächenenergie und Kontaktwinkel

2.3.1 Kontaktwinkel

In Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, dass zwischen Teilchen gleicher oder verschiedener Sorte Anziehungskräfte existieren. Im Volumen einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers wird ein Teilchen isotrop in alle Richtungen gezogen. Die auf es resultierende Kraft ist Null. An der Grenzfläche der Flüssigkeit zum Vakuum oder zur Gasphase fehlen gleichartige Teilchen oder sind in geringerer Konzentration vorhanden. Es bildet sich eine resultierende Kraft in Richtung des Halbraumes mit der höheren Konzentration von Teilchen aus. Von Gas umgebende Flüssigkeiten sind deshalb bestrebt, die Oberfläche zu minimieren, was zur Ausbildung von kugelförmigen Tropfen führt [76].

Folglich ist eine Energie dW notwendig, um die Oberfläche eines Mediums um eine Fläche dA bei konstantem Volumen, gleichbleibender Temperatur und Teilchenzahl zu vergrößern. Sie wird als spezifische Oberflächenenergie γ bezeichnet. Es gilt:

$$\gamma = \frac{dW}{dA}. \quad (2.3.1)$$

Betrachtet man die Oberflächenenergie eines Festkörpers, so spricht man von γ_s , bei einer Flüssigkeit von γ_l , bzw. von γ_{sg} oder γ_{lg} bei Kontakt mit der Gasphase.

Kommt eine kleine Flüssigkeitsmenge in Kontakt mit einem Festkörper, so wird sich der Flüssigkeitstropfen über die gesamte Oberfläche ausbreiten, sie also benetzen, oder mit der Oberfläche einen Kontaktwinkel einschließen. Ursache sind die Interteilchenwechselwirkungen.

Die Minimierung der freien Energie bei konstantem Volumen definiert die Form eines Tropfens. Einer Vergrößerung der Oberfläche wirkt die Oberflächenspannung γ_l , die Grenzflächenspannung von Flüssigkeit und Gasphase der Flüssigkeit, entgegen. Ein Energiegewinn entsteht durch die Absenkung der Oberflächenenergie des Festkörpers $\gamma_{sl} - \gamma_{sg}$ durch die Bedeckung mit der Flüssigkeit. Für den Kontaktwinkel θ ergibt sich die sogenannte Young-Gleichung [12]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cos(\theta) \quad (2.3.2)$$

Je größer γ_{lg} ist, desto höher werden die Kontaktwinkel, weil dann eine höhere Energie der Ausbreitung entgegenwirkt. γ_{sg} ist die Oberflächenenergie des Festkörpers, während γ_{sl} die Grenzflächenenergie für Festkörper und Flüssigkeit ist. $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ ist ein Maß für die Stärke der Bindung der Flüssigkeit an den Festkörper. Je höher dieser Wert wird, umso kleiner werden die Kontaktwinkel.

Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet ideale Benetzbarkeit. Die Bindung an den Festkörper ist dann stärker als die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle untereinander. Auf hydrophilem Silizium befindet sich beispielsweise kurz nach dem

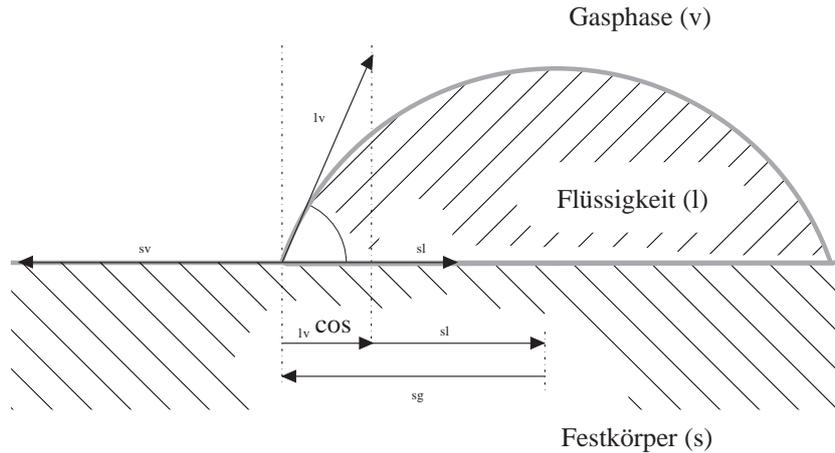


Abbildung 2.3: Tropfen auf einer Festkörperoberfläche mit dem Kontaktwinkel θ .

Spülen mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen ein ca. 2 nm [77] dicker Wasserfilm. Bei hohen Luftfeuchten steigt die Filmdicke, bis sie schließlich makroskopische Werte erreicht.

2.3.2 Charakterisierung von Oberflächen mit Kontaktwinkeln

Bringt man zwei Medien 1 und 2 in Kontakt, so gehen sie in den energetisch günstigeren Zustand mit der Grenzflächenenergie γ_{12} über. Die dabei frei werdende Energie entspricht der Arbeit, die aufgebracht werden muss, um die beiden Medien nach unendlich zu trennen. Es handelt sich folglich um die Adhäsionsarbeit w_a . Es gilt die Dupré-Gleichung:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - w_{a12}. \quad (2.3.3)$$

Übertragen auf Flüssigkeiten in Kontakt mit Festkörperoberflächen heißt das:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - w_{asl}. \quad (2.3.4)$$

Setzt man Gleichung 2.3.4 in 2.3.2 ein, so ergibt sich:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = w_{a,sl} \quad (2.3.5)$$

Betrachtet man Gleichung 2.3.5 genauer, so könnte man erwarten, dass man durch Messung von Kontaktwinkeln, die Adhäsionsarbeit ermitteln könnte. In Verbindung mit einem relativ einfachen Modell der Teilchenwechselwirkung wie $\gamma_{sl} = 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l}$ ließe sich die Oberfläche charakterisieren und die Wechselwirkungen mit anderen Flüssigkeiten voraussagen (eine Idee, die auch hinter dem Zisman-Plot steckt [78]). Tatsächlich aber muss man beachten, dass die Teilchenwechselwirkungen entweder polar (durch permanente oder induzierte Dipole, γ^p) oder dispersiv

(London-Wechselwirkung, γ^d) sind und sich aus den beiden Anteilen additiv zusammen setzen [79]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.3.6)$$

Auch die Adhäsionsarbeit setzt sich aus den verschiedenen Wechselwirkungen zusammen und das einfache Modell $\gamma_{sl} = 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l}$ gilt nicht. Für die Wechselwirkung wurden, neben einem Mix, folgende zwei Approximationen vorgeschlagen [80]:

$$w_{asl} = 4 \frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 4 \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (2.3.7)$$

$$w_{asl} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2.3.8)$$

Gleichungen 2.3.7 und 2.3.8 können, zusammen mit zwei Referenzflüssigkeiten, genutzt werden, um die Kennwerte einer Oberfläche zu ermitteln [81]:

$$(\gamma_l^d + \gamma_l^p)(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2.3.9)$$

Neben dieser geometrischen Näherung gibt es noch weitere Näherungen. Messungen zeigten allerdings, dass sich dadurch keine signifikanten Unterschiede ergeben [82]. Den größten Einfluss hat hier die Auswahl der Referenzflüssigkeiten. Da immer Paare gewählt werden müssen, erhält man für jedes Paar andere Werte für die Oberflächenspannung. Gute Erfahrungen wurden mit Wasser, Hexadekan und Methylendijodid gemacht.

2.3.3 Technische Oberflächen

Bei technischen Oberflächen muss man sowohl die Rauigkeit als auch die chemische Heterogenität berücksichtigen, siehe Abbildung 2.4. Letztere muss hier nicht beachtet werden. Die Rauigkeit wird über das Rauigkeitsverhältnis (bzw. Wenzelverhältnis [83]) r erfasst [84]:

$$r = \frac{A_c}{A_{\text{schein}}} \quad (2.3.10)$$

A_c ist die tatsächliche, also die benetzte, und A_{schein} die scheinbare Kontaktfläche, d.h. die Projektion der Berührfläche auf die Ebene. Im Gegensatz zu tribologischen Paarungen ist allerdings bei Tropfen, die in Unebenheiten eindringen können, die tatsächliche Kontaktfläche größer als die scheinbare Kontaktfläche.

Für den Kontaktwinkel θ_{rau} auf einer rauen Oberfläche gilt folgende Gleichung, wobei θ der Kontaktwinkel auf der entsprechenden glatten Oberfläche ist:

$$\cos \theta_{\text{rau}} = r \cos \theta. \quad (2.3.11)$$

Ist die Oberfläche vor der Aufrauung benetzbar, dann sinkt der Kontaktwinkel. Das Wasser sammelt sich durch die Kapillarkraft in den Tälern. Im hydrophoben Fall steigt der Kontaktwinkel.

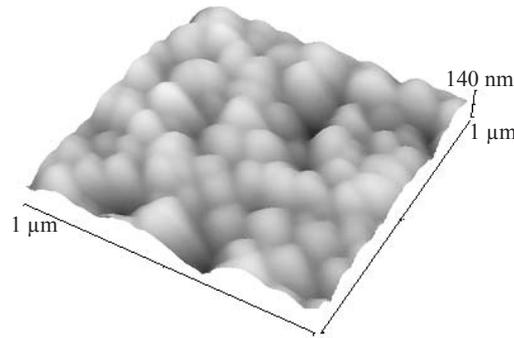


Abbildung 2.4: Technische Oberflächen, wie diese mit einer Chromschicht versehene Siliziumoberfläche [85], sind im Allgemeinen nicht ideal glatt.

Das beschriebene Modell versagt bei hydrophoben Oberflächen mit großen Rauigkeiten. Der Tropfen kann nun nicht mehr in die Täler eindringen. Der Kontakt der Flüssigkeit findet (wie in der Einführung auch beschrieben) nur noch an den Spitzen der Unebenheiten statt. Zwischen Tälern und Tropfen wird Luft eingeschlossen [87]. Mittels energetischer Betrachtungen kann eine Gleichung für den beobachteten Randwinkel angegeben werden [86]:

$$\cos \theta_{\text{rau}} = -1 + r(\cos \theta + 1). \quad (2.3.12)$$

Im Gegensatz zu Gleichung 2.3.11 ist r jetzt kleiner als eins.

Der Übergang zwischen beiden Modellen findet bei steigenden Rauigkeiten statt. Er wird abhängig von der Oberflächentopographie üblicherweise bei Rauigkeiten von $Ra \approx 1 \mu\text{m}$ beobachtet [88]. Zunächst erhöht sich der Randwinkel gemäß Gleichung 2.3.11, bis er einen sich einem Grenzwert annähert. Eine weitere Erhöhung der Rauigkeit führt dann nur noch zu einer sehr langsamen Steigerung des Kontaktwinkels. Natürlich kann aber das Rauigkeitsverhältnis nicht beliebig klein werden.

2.3.4 Rauigkeitskennwerte

Die Oberflächen realer Festkörper weisen im Regelfall komplexe, unregelmäßige Strukturen auf. Je nach den für die Anwendung relevanten Einflüssen, unterscheidet man mehrere Ordnungsgrade für Abweichungen von der ideellen Gestalt, der so genannten Nennform. Diese Ordnungsgrade reichen von makroskopischen Formabweichungen (zum Beispiel Unebenheit, Unrundheit) bis zu nanoskopischen Gitterfehlern. Aufgrund dieser großen Spannweite sind verschiedene Messmethoden zur topographischen Oberflächencharakterisierung notwendig.

Die in dieser Arbeit interessanten Formabweichungen liegen im Wellenlängenbereich von Nanometern und werden als Rauheitsprofil bezeichnet. Das Rauheits-

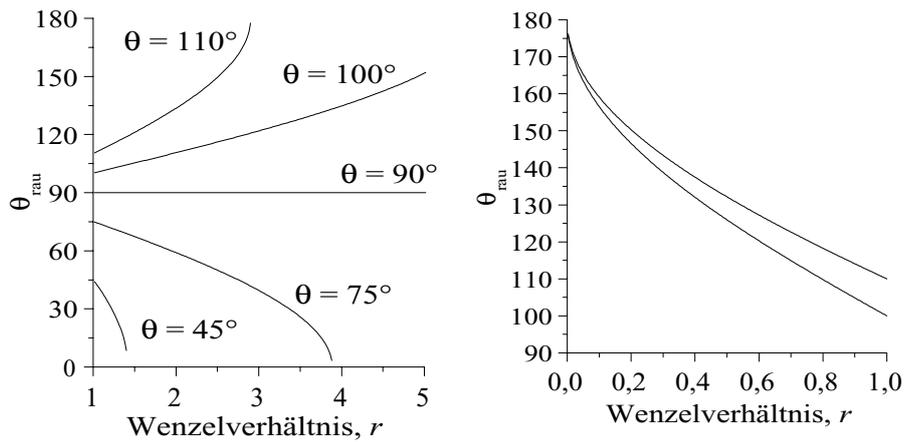


Abbildung 2.5: Links: Kontaktwinkel auf rauhen Oberflächen als Funktion des Wenzelverhältnisses [83] (Verhältnis aus benetzter zu projizierter Fläche. I.A. ist dieses größer eins.). Auf benetzbaren Oberflächen sinkt der Kontaktwinkel, während er auf unbenetzbaren steigt. Bei großen Rauigkeiten versagt das Modell [86]. Rechts: Bei hydrophoben Oberflächen wird Luft in den Tälern eingeschlossen. Die eigentliche Kontaktfläche ist nur noch ein Bruchteil der scheinbaren Kontaktfläche.

profil wird als Kurve der Profildordinate z über der Messrichtung x dargestellt, siehe Abbildung 2.6. Aus dem Rauheitsprofil können dann Kenngrößen zur Oberflächenbeschaffenheit ermittelt werden. Der arithmetische Mittenrauhwert R_a ist der arithmetische Mittelwert der Beträge der Ordinatenwerte $z(x)$, genauer die Abweichung von der Mittellinie, innerhalb einer Einzelmeßstrecke l_e [89]:

$$R_a = \frac{1}{l_e} \int_0^{l_e} |z(x)| dx \quad . \quad (2.3.13)$$

Der quadratische Mittenrauhwert Rms ist der quadratische Mittelwert der der Ordinatenwerte $z(x)$ innerhalb der Meßstrecke [89]:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{l_e} \int_0^{l_e} z^2(x) dx} \quad . \quad (2.3.14)$$

Weitere in [89] definierte Profilkenngrößen sind hier nicht von Interesse.

2.3.5 Die Kapillarkraft

Kapillarkräfte sind die dominierenden adhäsiven Wechselwirkungen bei Mikrosystemen [14,23,90]. Sie werden durch Flüssigkeitsfilme auf Oberflächen verursacht. Der

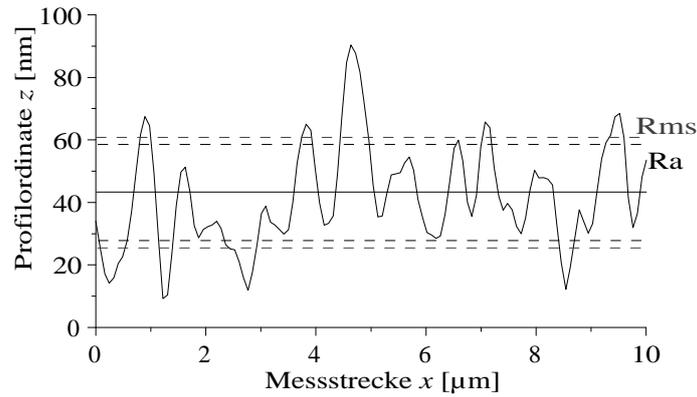


Abbildung 2.6: 10 μm Ausschnitt aus dem Rauheitsprofil einer Chromschicht [85]. Der arithmetische Mittenrauhwert $R_a = 15 \text{ nm}$, der quadratische Mittenrauhwert ($RMS=17 \text{ nm}$) und die Mittellinie bei 43 nm der Meßstrecke sind angedeutet. l_e beträgt hier 10 μm .

makroskopische Kontaktwinkel der Flüssigkeit mit der Oberfläche muss kleiner als 90° sein. Kommen zwei Oberflächen, z.B. eine Kugel und eine Ebene, in Kontakt, bilden sich Kapillarhalse. Innerhalb dieser herrscht der negative Laplacedruck, der eine Anziehung bewirkt.

Zur Bestimmung der Kapillarkraft betrachtet man die Änderung der freien Energie mit dem Abstand z [12]. Sie ist das Produkt aus der benetzten Fläche und der Differenz von γ_{sl} und γ_{sg} . Mit Hilfe der Young-Gleichung und einer anschließenden Ableitung der freien Energie nach z erhält man die Formel für die Kapillarkraft [12, 23]:

$$F_{\text{kap}} = \frac{4\pi R \gamma_1 \cos(\theta)}{1 + z/s}. \quad (2.3.15)$$

Nimmt man weiter an, dass sich beide Oberflächen infolge der Anziehung berühren, erhält man:

$$F_{\text{kap}} = 4\pi R \gamma_1 \cos(\theta). \quad (2.3.16)$$

Auch bei der Kapillarkraft kann die Rauigkeit der Probenoberfläche berücksichtigt werden. Beim Kontakt rauer Oberflächen bilden sich Einzelpunktkontakte aus. Um diese bilden sich Kapillarhalse. Die Kapillarkraft wird dadurch deutlich reduziert. Außerdem wird sie von der Dicke des an der Oberfläche befindlichen Wasserfilms und damit von der Luftfeuchte abhängig [23].

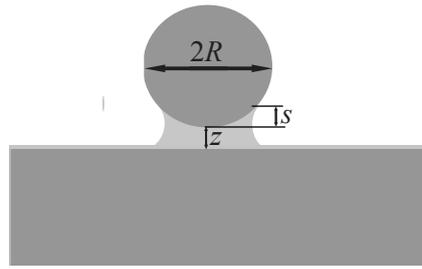


Abbildung 2.7: Modell einer Kugel im Kontakt mit einer Ebene. Be-
findet sich eine die Oberflächen benetzende Flüssigkeit (in vielen Fällen
Wasser) in der Gasphase in der Umgebung, kommt es zur Kondensation
eines Kapillarhalses, woraus anziehende Kräfte resultieren.

2.3.6 Elektrostatische Kräfte zwischen Oberflächen in Was- ser

In Flüssigkeiten treten zusätzlich zu van der Waals Kräften noch langreichweitige elektrostatische Kräfte auf. Diese werden durch geladene Oberflächen hervorgerufen [12]. Die Aufladung kann dabei prinzipiell auf drei Wegen erfolgen:

- Dissoziation von Protonen aus beispielsweise Hydroxylgruppen (die Oberfläche wirkt als Protonendonator) oder
- Adsorption von Ionen oder
- Statische Aufladung, die durch geeignete Erdung verhindert werden kann und nicht weiter betrachtet werden soll.

Die Oberflächenladung wird durch entsprechende Gegenionen in Lösung ausgeglichen, siehe Abbildung 2.8. Die diese Ionen enthaltende Schicht ist auch als elektrische Doppellage bekannt, da die Ausdehnung normalerweise nur wenige Angström beträgt. Die entstehende Ladungswolke ist also elektrisch neutral. Ein Teil davon kann als Schicht unmittelbar an der Phasengrenze adsorbiert sein, was zum Potentialabfall vom Oberflächenpotential Ψ_0 (auch Sternpotential genannt) auf $\Psi_\delta = \Psi_0 \exp(-z/\lambda_D)$ [12,91]. λ_D führt. Die Debye-Länge beschreibt die Dicke (eigentlich den exponentiellen Abfall) der elektrochemischen Doppelschicht. Diese Phänomene werden durch die DLVO-Theorie beschrieben [12, 14].

Zwischen zwei Oberflächen, die durch eine Wasserschicht getrennt sind, wirkt die abstoßende, elektrische Doppellagenkraft, die durch die energetisch ungünstige Überlappung der zwei Raumladungswolken entsteht. Für Oberflächen mit geringem Oberflächenpotential [12] kann sie zu

$$F_{\text{eDL,Ebene}}(z) = \frac{2\sigma_1\sigma_2}{\epsilon_e\epsilon_0} A_K \exp \frac{-z}{\lambda_D} \quad (2.3.17)$$

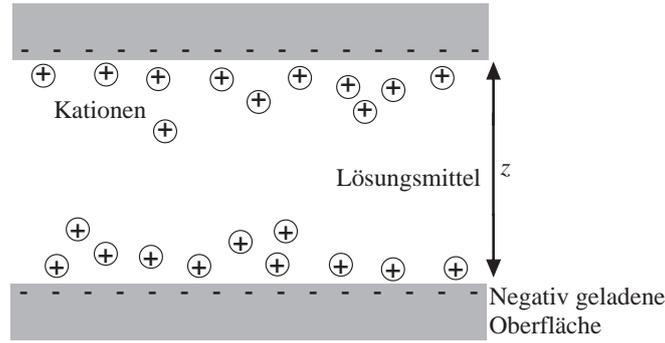


Abbildung 2.8: Oberflächen können in Flüssigkeiten teilweise geladen sein und sind von einer Schicht aus Gegenionen umgeben. Dies ruft langreichweitige elektrostatische Kräfte hervor [12].

berechnet werden. σ_i ($i=1,2$) sind die Ladungsdichten der beiden Oberflächen mit der Fläche A_K . ϵ_e ist die dielektrische Konstante der Flüssigkeit und ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante. Die Debye-Länge λ_D kann aus [12]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_e \epsilon_0 k T}{e^2 \sum_j^n c_j \chi_j^2}} \quad (2.3.18)$$

bestimmt werden. e ist die Elementarladung und $k_B T$ die thermische Energie. Die Summation erstreckt sich über die ionische Wertigkeit χ_j und die Konzentrationen c_j der n Komponenten der Flüssigkeit (z.B. der gelösten Ionen).

Interessant ist nicht die Energie zwischen zwei Ebenen sondern die resultierende Kraft auf eine Kugel, die man mittels der Derjaguin-Näherung ausrechnen kann. Nach ihr steht die Kraft $F_{\text{Kugel}}(z)$ zwischen einer Ebene und einer Kugel mit der Wechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche $E_{\text{Ebene}}(z)$ zwischen zwei Ebenen mit folgender Beziehung in Zusammenhang [12]:

$$F_{z,\text{Kugel}} = 2\pi R E_{\text{Ebene}}(z) \quad (2.3.19)$$

Für die abstandsabhängige Kraft $F_{\text{eDL,Kugel}}(z)$ auf die Kugel gilt:

$$F_{\text{eDL,Kugel}}(z) = \frac{4\pi R \Psi_0^2}{\lambda_D} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_D}\right) = \frac{\lambda_D 4\pi R \sigma^2}{\epsilon_e \epsilon_0} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_D}\right) \quad (2.3.20)$$

($\sigma = \epsilon_e \epsilon_0 \Psi_0 / \lambda_D$). Unter Berücksichtigung der van der Waals Kraft und der elektrischen Doppellagenabstossung erhält man die DLVO-Kraft (nach Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948)) als Funktion des Abstandes z [12]:

$$F_{\text{DLVO}}(z) = F_{\text{eDL}}(z) + F_{\text{vdW}}(z). \quad (2.3.21)$$

Die DLVO-Theorie besagt, dass die Kraft zwischen zwei Oberflächen in Wasser die Summe aus der elektrischen Doppellagenkraft F_{edl} und der van der Waals Kraft F_{vdW} ist. Bei kleinen Abständen ist die van der Waals Kraft (Anziehung) dominant. Bei größeren Abständen überwiegt die abstoßende elektrische Doppellagenkraft.

2.3.6.1 Nicht DLVO-Kräfte

Nach der Entwicklung des Surface Force Apparatus und des Rasterkraftmikroskopes wurden beträchtliche Abweichungen von der Theorie gemessen. Speziell in wässrigen Lösungen muss eine zusätzliche Anziehung zwischen hydrophoben Oberflächen berücksichtigt werden (hydrophobe Anziehung). Auf der anderen Seite werden über die Vorhersage der DLVO-Theorie hinausgehende Abstoßungen zwischen Silizium- und Glimmeroberflächen gemessen [12]. Die Ursachen dieser Oberflächenkräfte sind immer noch nicht im Detail verstanden, obwohl sie extrem wichtig sind, beispielsweise für die Proteinfaltung, Benetzbarkeit und Adhäsion.

Die hydrophobe Anziehung

Die Messung der hydrophoben Anziehung zwischen zwei Oberflächen in Wasser gelang erst mit dem SFA in den achtziger Jahren [92]. Es wurde erkannt, dass die gemessene Anziehung zwischen mit DHDA (Dihexadecyldimethylammonium Azetat) beschichteten Glimmerblättchen ein bis zwei Größenordnungen über der von der van der Waals Theorie vorhergesagten Anziehung lag. Die Anziehung erwies sich als überraschend langreichweitig und konnte mit einem exponentiellen Gesetz angepasst werden:

$$F_{\text{h}} = -C_0 R \exp\left(\frac{-z}{D_0}\right). \quad (2.3.22)$$

R ist der effektive Radius, C_0 ist ein Vorfaktor (im zitierten Fall 30 mN/m) und $D_0 = 1, 2$ nm der Exponentialkoeffizient.

Später wurde dieser Effekt auch mit dem Rasterkraftmikroskop nachgewiesen, z.B. [93]. Siliziumoxid wurde mit Phenylgruppen beschichtet und die Kraft zwischen zwei Proben gemessen. Als Vergleichsmessung wurde die Wechselwirkung zwischen dem unbeschichteten Siliziumoxid ermittelt. Eine starke Anziehung in der Größenordnung von 5 nN bei den hydrophoben Proben war klar erkennbar. Die unbeschichteten Proben hingegen zeigten eine Abstoßung in derselben Größenordnung. In der folgenden Dekade maß man sogar stärkere Wechselwirkungen mit längerer Reichweite (bis zu 60 nm) zwischen mit hydrophobem Material beschichteten Glimmer [94] und Silizium [95]. Der Radius der Proben lag dabei im Bereich von 5 μm bis 2 cm.

Die eigentliche Ursache der hydrophoben Anziehung ist allerdings immer noch nicht genau bekannt. Im Gegensatz dazu ist der hydrophobe Effekt gut verstanden. Er ist der Grund für die Unlöslichkeit von Öl in Wasser [12] und eine treibende

Kraft für die Selbstorganisation in der Natur [96]. Werden stark polare Substanzen wie Wasser mit nicht polaren Flüssigkeiten wie Ölen gemischt, werden sie sich in zwei Phasen trennen, obwohl Öl von Wasser eigentlich stärker angezogen wird als Ölmoleküle untereinander (Öl spreitet auf Wasser).

Versucht man ein Ölmolekül in Wasser zu bringen, so müsste man zunächst einen Hohlraum schaffen und damit Wasserstoffbrückenbindungen auflösen. Das bedeutet einen hohen Energieverlust. Die beste Konfiguration ist sicherlich, dass möglichst wenige Ladungen des Wassers zum unpolaren Molekül zeigen, sich das Wasser also um das Molekül lagert, ohne Wasserstoffbrückenbindungen zu verlieren. Dies führt lokal zu einer höheren Ordnung bzw. einer geringeren Entropie als in Volumenwasser. Das System ist natürlich bestrebt, die Entropie zu erhöhen, was zu einer effektiven Anziehung von hydrophoben Molekülen führt [97]. Die entropische Komponente der Wechselwirkung beträgt bis zu 85% der Gesamtwechselwirkung bei Ölen [12]. So ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Methanmolekülen -2.5×10^{-21} J in Vakuum und -14×10^{-21} J in Wasser. Kürzlich durchgeführte Simulationen [98] bestätigen diese Vermutung.

Die Ursache des hydrophoben Effektes zwischen zwei unpolaren Molekülen ist also relativ klar. Über die Anziehung zwischen zwei hydrophoben Oberflächen gibt es im Gegensatz dazu keine einheitliche Theorie. Simulationen sind aufgrund der Langreichweitigkeit dieser Wechselwirkung schwierig. Als Ursache wird in [12] die entropisch ungünstige Orientierung des Wassers an der Oberfläche vorgeschlagen. Neuere Überlegungen weichen davon ab [99, 100]. Simulationen [101] zeigten, dass eine langreichweitige Orientierung des Wassers nicht die Ursache der Wechselwirkung ist. Es ergab sich, dass die Ordnungseffekte höchstens eine Reichweite von einigen nm haben. Auch elektrostatische Kräfte als Ursache scheinen unwahrscheinlich [100].

Messungen in Wasser als Funktion des Gasgehaltes zeigten, dass auch Luftbläschen als Ursache der hydrophoben Anziehung in Frage kommen [102].

Luftbläschen sind ebenfalls hydrophob. Also werden sie aufgrund des hydrophoben Effekts von einer solchen Oberfläche stark angezogen. So könnten viele submikroskopische Bläschen Brücken bilden, die zu einer Wechselwirkung ähnlich der Kapillarkraft führen. Es wurde beispielsweise gemessen, dass hydrophobe Oberflächen in Wasser von einem dünnen Gasfilm bedeckt sind, der seine Dicke abhängig von der Luftkonzentration in Lösung ändert [103]. Das Phänomen ist dabei analog zur Wasserbedeckung von hydrophilen Oberflächen an Luft.

Abstoßende Hydrationskräfte

Im Falle der Wechselwirkung hydrophiler Oberflächen wird angenommen, dass sich eine Schicht über Wasserstoffbrückenbindungen stark gebundener Wassermoleküle ergibt, die eine zusätzliche Abstoßung bei Abständen im nm-Bereich bewirkt. Sie wurden vor allem zwischen Silizium in reinem Wasser und Glimmer in Elektrolyten

mit dem SFA und dem AFM nachgewiesen [12, 65, 104]. Dadurch ergeben sich Abweichungen von der DLVO-Theorie bei kleinen Abständen. So wird bei kleinen Abständen keine Anziehung sondern eine starke Abstoßung gemessen.

Von Interesse sind im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Hydrationskräfte zwischen Siliziumoberflächen. Auf diesen bilden Wassermoleküle eine geordnete festkörperartige Struktur. Bei mikrotribologischen Experimenten wird deshalb angenommen, dass sich zwischen zwei Proben eine Doppellage aus Wasser befindet [14]. Direkt wurden die Kräfte zwischen Silizium in [105] nachgewiesen. Obwohl der Kontaktwinkel in der Größenordnung von 40° lag, konnten sie bei Abständen von 3 nm mit dem SFA nachgewiesen werden. In [65] wurden Hydrationskräfte mit dem AFM zwischen hydroxiliertem Silizium in Wasser und in Wasser mit 10 Vol.% Ethanol nachgewiesen.

2.3.7 Die mechanischen Eigenschaften von Wassertröpfchen

Wie bereits ausgeführt, zwingt die Oberflächenspannung frei schwebende Wassertröpfchen in eine runde Form. Eine Auslenkung aus dieser Form führt zu einer rücktreibenden Kraft, was zu Schwingungen führt. Viskose Reibung führt zu einer Dämpfung der Schwingung. Die Tropfenform $R(t)$ kann durch:

$$R(t) = R_0 + R_n \sum_{n=2}^{\infty} \cos(\omega_n t) P_n(\cos \phi) \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \quad (2.3.23)$$

beschrieben werden [106, 107]. Mit: R_0 Tropfenradius, $P_n(\cos \phi)$ Legendre Polynom n -ter Ordnung, ϕ Winkel zur z -Achse und r_n die Schwingungsamplitude der n -ten Mode.

$n = 1$ entspräche dabei einer einfachen Translation des Tropfens und kommt deshalb in der Gleichung nicht vor. $n = 2$ ist eine echte Schwingung, bei welcher der Tropfen elliptisch gestreckt und gestaucht wird. Die charakteristische Frequenz ω_n der n -ten Mode eines Tropfens der Dichte ρ ist [108]:

$$\omega_n^2 = n(n-1)(n+2) \frac{\gamma_1}{\rho R_0^3} \quad (2.3.24)$$

Die Dämpfungskonstante τ_n berechnet sich aus:

$$\frac{1}{\tau_n} = (n-1)(2n+1) \frac{\eta}{\rho R_0^2} \quad (2.3.25)$$

Auch die maximale potentielle Energie W_{pot} einer solchen Schwingung ($n = 2$) kann angegeben werden [106, 107]:

$$W_{\text{pot}} = \frac{32}{5\pi} \gamma_1 R_0^2 \left(\frac{AV-1}{AV+2} \right)^2, \quad (2.3.26)$$

wobei AV das Verhältnis der beiden Halbachsen der Ellipse ist. Überführt man das Amplitudenverhältnis in eine Dehnung Δ des Tropfens, ergibt sich für die potentielle Energie:

$$W_{\text{pot}} = \gamma_1 \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \Delta^2. \quad (2.3.27)$$

2.4 Festkörperreibung

Die Tribologie beschäftigt sich mit Reibung, Schmierung und Verschleiß mechanisch miteinander wechselwirkender Oberflächen. Die Reibung zweier Festkörper ist allgegenwärtig. Manchmal ist sie erwünscht, wie beim Bremsen. In anderen Fällen bedeutet sie aber einen unerwünschten Verlust an mechanischer Energie. In Verbindung mit Verschleiß kann es zu Beschädigungen der sich berührenden Bauteile kommen. Die Reibungskraft F_f ist der Bewegung zweier sich berührender Körper entgegengesetzt und es wurde lange Zeit (insbesondere von da Vinci) vermutet, dass sie proportional der Normalkraft F_n und damit unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche ist:

$$F_f = \mu F_n. \quad (2.4.1)$$

Die Realität ist deutlich vielschichtiger. Die Reibungskraft und insbesondere der Reibungskoeffizient μ hängen in komplexer Weise von den Eigenschaften der Grenzfläche (Rauigkeit, Terminierung, Kristallstruktur), von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit), von experimentellen Parametern (Gleitgeschwindigkeit, Normalkraft) sowie von Zwischenstoffen (Öle mit unterschiedlichen Qualitäten, Additive, Festkörperschmierstoffe) ab. Eine erschöpfende Darstellung kann nicht Gegenstand dieser Arbeit sein und es sollen hier nur einige grundlegende Begriffe vorgestellt werden.

Liegen die wirkenden Kräfte im Bereich von μN , spricht man von Mikrotribologie. Besonderen Einfluss auf mikrotribologische Eigenschaften haben die Oberflächeneigenschaften (Terminierung, Rauigkeit), die Eigenschaften des Schmierfilms und die Umgebungsbedingungen. In Makrosystemen, die aber hier nicht weiter betrachtet werden, erhält auch der oberflächennahe Bereich besondere Bedeutung [18–20].

Zwei Reibungsarten sollen im folgenden näher betrachtet werden: die viskose und die Festkörperreibung. Bei der Festkörperreibung berühren sich zwei Körper direkt. Bei der viskosen Reibung sind sie durch einen Schmierfilm getrennt [49]. Auf den Verschleiß, der in Makrosystemen einen bedeutenden Beitrag auf die Reibungskraft hat [21], muss nicht eingegangen werden, da er in den hier durchgeführten Experimenten zumeist vernachlässigt werden kann [14].

Die meisten technischen Oberflächen sind rau. Bei der Berührung zweier rauer Körper kommt es zur Ausbildung von Punktkontakten, die näherungsweise als Kugel-Kugel-Kontakte betrachtet werden können. Somit bildet sich eine reale Kontaktfläche, die für die meisten technischen Materialien deutlich kleiner als die schein-

bare Kontaktfläche ist. Die Reibungskraft kann zumindest in ungeschmierten Systemen auf die Summe der Scherspannungen τ in den Kontaktpunkten zurückgeführt werden [109, 110], womit sich die Reibungskraft zu

$$F_f = \sum_i \tau A_{c,i} \quad (2.4.2)$$

berechnet. Es gibt unterschiedliche Modellvorstellungen für den Kontakt kugelförmiger Körper, die unter dem Begriff Kontakttheorie zusammengefasst und im folgenden vorgestellt werden.

2.5 Kontaktmodelle

H. Hertz entwickelte das erste Modell (welches auch heute noch zur Abschätzung des mittleren Druckes in einer Kontaktfläche breite Anwendung findet) für den Kontakt zweier elastischer Kugeln [111] unter Vernachlässigung von Adhäsionskräften. Johnson, Kendall und Roberts [112] sowie Derjaguin, Muller und Toporow [113, 114] berücksichtigten die Adhäsion und konnten das Hertz-Modell entsprechend erweitern (JKR-Modell, DMT-Modell). Beide Theorien sind im Prinzip Spezialfälle des neueren Maugis-Modells [115, 116].

2.5.1 Das Hertz-Modell

Das Hertz-Modell für den Kontakt zweier elastischer Kugeln soll nicht im Detail hergeleitet werden. Es sollen nur einige Details und wichtige Ergebnisse erläutert werden.

Die Herleitung basiert auf den Annahmen, dass der Kontaktradius a_c klein gegen der Radius R der Kugeln ist und dass in der Kontaktfläche keine Reibung auftritt. Folglich existieren im Kontakt auch keine Scherspannungen sondern nur Normalspannungen, die integriert über der Kontaktfläche die Normalkraft ergeben müssen. Mit einigen geometrischen Überlegungen und der bekannten Formel für die Verformung eines Halbraumes unter einer Punktlast ergibt sich eine Integralgleichung für die Druckverteilung [116, 117]. Für den Kontakt einer Kugel mit Radius R mit einer Ebene erhält man die bekannten Hertzischen Formeln:

$$a_{c,\text{Hertz}}^3 = \frac{R}{K} F_n, \quad (2.5.1)$$

$$p_{0,\text{Hertz}} = \frac{3F_n}{2\pi a_{c,\text{Hertz}}^2} \quad (2.5.2)$$

für $a_{c,\text{Hertz}}$ und die Maximalspannung $p_{0,\text{Hertz}}$. K ist das reduzierte Elastizitätsmodul. Der Maximaldruck ist 1,5 mal höher als der mittlere Druck, der sich aus dem Quotienten von Normalkraft und Kontaktfläche errechnet.

2.5.2 Das JKR-Modell

Zur Erweiterung des Hertz-Modells wurde im Johnson-Kendall-Roberts-Modell [112] (JKR-Modell) die Adhäsion miteinbezogen. w_a sei wieder die spezifische Adhäsionsarbeit zwischen beiden Materialien. Zur Berechnung wurde die totale Energie als Summe aus elastischer, mechanischer und Oberflächenenergie betrachtet. Deren Ableitung nach dem Kontaktradius ist im Gleichgewichtszustand Null.

Für den Kontaktradius a_c ergibt sich:

$$a_{c,\text{JKR}}^3 = \frac{R}{K}(F_n + 3w_a\pi R + \sqrt{6w_a\pi R F_n + (3w_a\pi R)^2}). \quad (2.5.3)$$

Aus Gleichung 2.5.3 folgt mit $\gamma = 0$ wieder Gleichung 2.5.1. Wird die externe Last $F_n = 0$, dann bleibt im Gegensatz zum Hertzmodell eine endliche Kontaktfläche mit Radius $a_{0,\text{JKR}}$ bestehen:

$$a_{0,\text{JKR}}^3 = \frac{6w_a\pi R^2}{K}. \quad (2.5.4)$$

Auch negative Lasten sind bis zu einer kritischen Größe zugelassen. Diese negative Kraft ist die Abzugs- oder Adhäsionskraft $F_{\text{ad,JKR}}$:

$$F_{\text{ad,JKR}} = \frac{3w_a\pi R}{2}. \quad (2.5.5)$$

Dieses Modell gilt vor allem für weiche Körper mit hoher Adhäsion wie Gummi und vernachlässigt viskoelastische Effekte [118].

2.5.3 Das DMT-Modell

Auch das Derjaguin-Muller-Toporov-Modell (DMT-Modell) [113] berücksichtigt die Adhäsion zweier sich berührender Körper. Im Gegensatz zum JKR-Modell aber auch die außerhalb des Kontaktes, weshalb sich ein höherer Vorfaktor bei der Berechnung der Abzugskraft $F_{\text{ad,DMT}}$ (Gleichung 2.5.7) ergibt. Es gilt jedoch nur für kleine Verformungen, kleine Krümmungsradien und hohe E-Moduli:

$$a_{0,\text{DMT}}^3 = \frac{R}{K}(F_n + 4\pi w_a R), \quad (2.5.6)$$

$$F_{\text{ad,DMT}} = 2w_a\pi R. \quad (2.5.7)$$

Gute Ergebnisse liefert das DMT-Modell bei nanotribologischen Messungen mit dem AFM [16].

2.6 Viskose Reibung

Die viskose Reibung ist eine Modellvorstellung, die breite Anwendung findet. In diesem Abschnitt soll das Modell der viskosen Reibung für einen dünnen Schmierfilm, Abbildung 2.9, beschrieben werden.

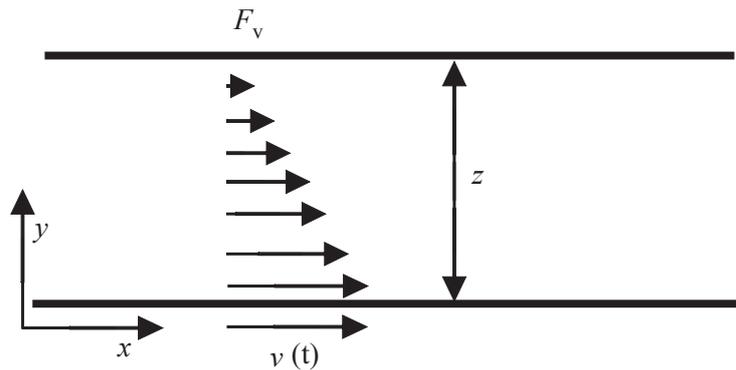


Abbildung 2.9: Geschwindigkeitsverhältnisse im dünnen Schmier-spalt. Flüssigkeitsschichten unterschiedlicher Geschwindigkeit gleiten übereinander und setzen der Bewegung einen Widerstand entgegen. Der Scherspannungstensor ist: $\sigma_{xy} = \partial v_x / \partial y$

Modell für die viskose Reibung oder auch Newtonsche Reibung ist das Gleiten von Flüssigkeitsschichten unterschiedlicher Geschwindigkeit übereinander, siehe Abbildung 2.9. Diese setzen der Bewegung gegeneinander einen Widerstand entgegen, der proportional der Viskosität η und dem Geschwindigkeitsgradienten $\partial v_x / \partial y$ ist. Der Scherspannungstensor σ_{xz} wird mit

$$\sigma_{xz} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.6.1)$$

berechnet [49]. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Modells sind in dünnen Schmierfilmen immer gegeben: Die lateralen Abmessungen sind viel größer als der Schmierfilmbestand z . Außerdem müssen die Oberflächen relativ eben sein, damit Wirbelbildung ausgeschlossen werden kann.

Nähert man im Schmierpalt $\partial v_x / \partial y$ mit v/z und integriert Gleichung 2.6.1 über die lateralen Abmessungen der Probe, so erhält man einen Ausdruck für die viskose Reibung:

$$F_v = \eta A \frac{v}{z}. \quad (2.6.2)$$

Die Gleichung findet durch die einfache Handhabung breite Anwendung. Nach ihm ist die viskose Reibung proportional dem Geschwindigkeitsgradienten in der Flüssigkeit.

2.6.1 Gültigkeitsbereich

Die Anwendung des beschriebenen Modells geht häufig über die Gültigkeitsgrenzen hinaus. So beobachtet man bei einer sehr starken Annäherung zweier benetzender

Oberflächen bis auf einen Abstand, der wenigen Atomlagen entspricht, einen abrupten Anstieg der Reibungskraft, der über die $1/z$ Abhängigkeit hinausgeht [119],

Obwohl kontrovers diskutiert [120, 121] wird das beschriebene Phänomen auf Ordnungseffekte in der Flüssigkeit [13, 49, 122–124] und in einer neueren Arbeit auf die Reibung der Flüssigkeit mit der Wand [22] zurückgeführt. Obschon vom eigentlichen Modell der viskosen Reibung abweichend, führt man eine effektive abstandsabhängige Viskosität η_{eff} ein, z.B. [125], und rechnet mit einer modifizierten Gleichung 2.6.2:

$$F_v = \eta_{\text{eff}} A \frac{v}{z} \quad (2.6.3)$$

Wasser verhält sich anders. Bis zu Schmierfilmdicken von 3 nm wurde keine Erhöhung und darunter eine höchstens dreifache Erhöhung der Viskosität [105, 126–129] beobachtet. Zurückgeführt wird dieses unerwartete Resultat auf die grundsätzlich anderen Bindungsverhältnisse in Wasser im Gegensatz zu unpolaren Flüssigkeiten.

Zwischen zwei nicht benetzenden Oberflächen wird häufig ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Die viskose Kraft ist speziell in mikro- und nanofluidischen Systemen kleiner als sie gemäß dem Modell sein müsste [51–64]. Die Berechnung der viskosen Reibung erfordert das schon eingeführte Newtonsche Reibungsgesetz. An einer Flüssigkeits/ Festkörpergrenzfläche wird üblicherweise angenommen, dass die letzte Flüssigkeitslage relativ zum Festkörper vollständig in Ruhe ist, womit sie festkörperartig wird (Für den Fall Wasser auf Glimmer gezeigt in [130]). An unbenetzbaren Oberflächen kann die Flüssigkeit nicht gut binden. Die Bindung an die Oberfläche ist schwächer als die Bindung der Moleküle untereinander, was auch zur Ausbildung von großen Kontaktwinkeln führt. Die Folge davon ist, dass sich die festkörperartige Schicht nicht bilden kann, welche wiederum die Voraussetzung für eine Übertragung der Scherspannung ist. Die erste adsorbierte Lage wird über die Festkörperoberfläche rutschen und die übliche Randbedingung ist nicht mehr gültig.

Der Geschwindigkeitsgradient wird durch das Rutschen kleiner. Durch die Proportionalität der viskosen Kraft zum Gradienten der Geschwindigkeit verkleinert sich auch die Scherspannung und damit die Kraft zwischen den Proben [131]. Die Größe, um das Rutschen zu beschreiben ist die „Rutschlänge“ (engl. slip length). Sie ist die in den Festkörper projizierte Länge, in welcher die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsschicht Null wäre [49].

2.6.2 Der geschmierte Kontakt

Anwendung finden viskose Substanzen in geschmierten Kontakten (Lager, Motoren etc.) zur Verringerung von Reibungskraft F_f und Verschleiß. F_f hängt dabei von der Normalkraft, der Geschwindigkeit und der Viskosität ab. Variiert man diese drei Größen, verringert man beispielsweise die Geschwindigkeit, verändert sich die Reibungskraft in drei verschiedenen Regimen.

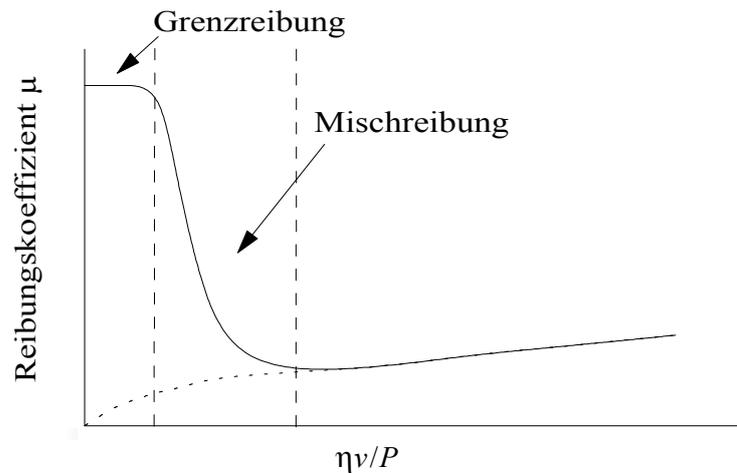


Abbildung 2.10: Typische Form der Stribeck-Kurve [132, 133]. Der linke Teil der Kurve (hohe Drücke oder niedrige Geschwindigkeit) repräsentiert Grenzreibung. Der rechte Teil wird als die hydrodynamische Schmiering bezeichnet. Der Übergang ist nicht spontan, sondern fließend.

Sind die beiden Reibpartner bei genügend hohen Geschwindigkeiten oder niedrigen Lasten durch einen Schmierfilm getrennt, spricht man von hydrodynamischer Reibung. In diesem Regime steigt die Reibungskraft mit zunehmender Geschwindigkeit aufgrund der durch die Flüssigkeit übertragenen viskosen Kraft.

Bei niedrigeren Geschwindigkeiten oder hohen Drücken (wie es beispielsweise in modernen Motoren typisch ist [19, 21]) sinkt die Schmierfilmdicke, es kommt zu einzelnen Punktkontakten, der Reibungskoeffizient steigt stark an und die lokale Verformung der Reibpartner muss berücksichtigt werden. In diesem Fall spricht man von Elastohydrodynamik. Technologisch ist dieser Zustand besonders interessant und Gegenstand intensiver Forschung z.B. [48, 134].

Eine erhöhte Viskosität aufgrund von Additiven, einer geeigneten Oberflächenmodifikation oder sogar elektrischen Feldern [135] würde sich beispielsweise günstig auswirken, da es eine Trennung der Reibpartner und damit geringen Verschleiß bewirkt.

Erhöht man die Normalkraft oder verringert die Geschwindigkeit über bzw. unter einen kritischen Wert, so tritt der Übergang zur Grenzschniering auf. Die beiden Festkörper sind nur noch durch adsorbierte Monolagen des Schmiermittels getrennt. Reibung und Verschleiß sind hier vergleichbar mit der reiner Festkörperkontakte. Die Darstellung dieser Effekte erfolgt in der sogenannten Stribeck-Kurve,

siehe Abbildung 2.10. Darin wird der Reibungskoeffizient μ als Funktion der Striebeckzahl $\eta v/P$ gezeigt.

2.7 Die verwendeten Materialien und ihre Eigenschaften

Silizium fand in der vorliegenden Arbeit Verwendung als Substratmaterial. Aufgrund der geringen Rauigkeit und der leichten Modifizierbarkeit war es als Modellsubstanz sehr gut geeignet. Leicht veränderbare Parameter sind Benetzbarkeit und Rauigkeit. Außerdem ist die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften durch seine Verwendung in der Mikrosystemtechnik besonders wichtig.

Selbstassemblierende Monolagen (SAMs) wurden als Beschichtungsmaterial zur Modifizierung der tribologisch ungünstigen Siliziumoberfläche gewählt. Die mechanischen und die Oberflächeneigenschaften von Silizium und von SAMs werden im folgenden diskutiert.

2.7.1 Die Eigenschaften von reinem Silizium

Silizium wurde 1822 oder 1823 von Jöns Jacob Berzelius entdeckt. Der Name leitet sich vom lateinischen Wort *silex* ab, was soviel wie Kieselstein bedeutet und die große Häufigkeit von Silizium in verschiedenen Gesteinen zum Ausdruck bringen soll. Silizium findet in unterschiedlichen Reinheitsgraden Verwendung in der Metallurgie (Ferrosilizium), der Photovoltaik (Solarzellen) und in der Mikroelektronik (Halbleiter, Computerchips). Hochreines, kristallines Silizium ist das hauptsächliche Grundmaterial für die Mikroelektronik. Die meisten Computer-Chips, Speicher, Transistoren etc. verwenden Silizium als Ausgangsmaterial.

Silizium hat vier Außenelektronen, die zu sp^3 -Orbitalen hybridisieren. Es kristallisiert in der Diamantstruktur und hat poliert ein metallisches Aussehen. Die technologisch wichtigste Oberfläche ist die (100)-Fläche. Diese ist an Luft immer (außer nach dem Ätzen in Flusssäure) von einer dünnen Oxidschicht bedeckt. Die wichtigsten Eigenschaften von Silizium und seinem Oxid sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Die Oberflächeneigenschaften von Silizium

Wegen ihrer überragenden Bedeutung für die Halbleiterindustrie sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Siliziumoberfläche gut erforscht [136–138] und sind auch heute noch [139–141] Objekt vieler wissenschaftlicher Arbeiten.

Nach seiner Herstellung liegt der Siliziumwafer entweder oberflächlich oxidiert oder von Si-H-Gruppen bedeckt vor [138]. Dabei ist die H-Terminierung nur über wenige Tage stabil [139, 142]. Da diese Modifikation der Si-Oberfläche nicht in der

	Silizium Si	Siliziumoxid SiO ₂
Struktur	Diamantgitter	amorph
Gitterkonstante [nm]	0,543	
Dichte [g/cm ³]	2,33	2,22
Elastizitätsmodul [GPa]	131	73
Mohshärte	6,5	7
Schermodul [GPa]	80	31
Poissonzahl	0,28	0,17
Dielektrizitätskonstante	11,9	3,9
Elektrische Leitfähigkeit [Ω cm]	2-10 (p-dotiert) hier verwendet	10 ¹¹ – 10 ¹²

Tabelle 2.1: Materialkonstanten für Silizium und Siliziumdioxid [14].

vorliegenden Arbeit verwendet wurde, findet hier auch keine nähere Betrachtung statt.

Die Dicke der natürlichen Oxidschicht liegt im Bereich von 0,6 bis 2 nm. Thermisch gewachsene Oxide können eine Dicke von mehreren μm erreichen, sind im Rahmen dieser Arbeit allerdings auch nicht von Interesse. Die Oxide werden normalerweise von Hydroxylgruppen (Si-OH) in einer Dichte von $2\text{-}12\text{ nm}^{-2}$ abgeschlossen [143]. Die Bildung der OH-Gruppen wird durch das in der Atmosphäre stets vorhandene Wasser verursacht [144, 145].

So wird die Oberfläche wasseranziehend (hydrophil), da Wasser mit der Oberfläche gut durch Wasserstoffbrückenbindung wechselwirken kann. Über der Oberfläche wurde in Wasser die Bildung von H_3O^+ -Ionen beobachtet. OH-Gruppen wirken als Protonendonator [146]. Es bleibt eine geladene Oberfläche zurück, die von einer gegensätzlich geladenen Schicht aus H_3O^+ -Ionen umgeben ist.

Mikro- und nanotribologische Eigenschaften von Si

Bei mikro- und nanotribologischen Messungen an Silizium zeigte sich, dass Wasser auf der Oberfläche einen entscheidenden Einfluss hat. Es führt zu einer hohen Reibung und Adhäsion, deren Ursache die Wirkung des Kapillarhalses ist. Experimente im Vakuum oder geringe Luftfeuchte führen zu einer Verringerung der Adhäsion und zu einem drastischen Abfall der Reibungskraft.

Die tribologischen Eigenschaften hängen sehr stark von der Dicke der adsorbier-

ten Wasserschichten ab [147]. Die Dicke wurde dabei gezielt durch Messungen im Vakuum eingestellt. Bei einer Wasserschicht mit einer Dicke von ca. 2 nm kommt es zu starker Adhäsion und gleichmäßigem Gleiten. Hingegen führen molekular dünne Wasserschichten zu geringer Adhäsion und starken Haft/Gleitphänomenen. Allerdings ist dieses Verhalten geschwindigkeitsabhängig [14].

Bei wasserbedeckten Oberflächen wird ein Abfall der Reibungskraft mit steigender Gleitgeschwindigkeit beobachtet [16, 148], was mit der Wirkung der Kapillarhalse erklärt wird. Diese können sich bei höherer Gleitgeschwindigkeit nicht mehr vollständig ausbilden und verlieren somit einen Teil ihrer Wirkung. Eine Umkehr dieser Abhängigkeit kann nach dem Entfernen der Wasserschicht, beispielsweise durch Experimente im Vakuum oder Heizen beobachtet werden [16, 77].

2.7.2 Selbstassemblierende Monolagen

SAMs sind eine besondere Form dünner organischer Filme, wie beispielsweise auch Langmuir-Blodgett-Schichten. LB-Schichten werden im allgemeinen von der Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche auf ein festes Substrat übertragen [28, 149, 150].

Molekularstrahlepitaxie von beispielsweise Perylen und seinen Derivaten im Ultrahochvakuum ist eine andere Möglichkeit der Abscheidung organischer Schichten [151–153]. Hier bilden sich je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat geordnete Strukturen aus.

Im Gegensatz dazu bilden sich SAMs spontan nach dem Eintauchen eines Substrates in eine organische Lösung eines grenzflächenaktiven Stoffes. SAMs sind stabiler als LB-Schichten, da sie chemisch an die Oberfläche gebunden sind. Außerdem ist es bei SAMs durch geeignete Molekülstruktur möglich, echte Monolagen abzuscheiden.

Technische Anwendungen zielen beispielsweise auf die gezielte Abscheidung von SAMs auf Substraten zur Herstellung elektronischer Strukturen [154, 155]. Da OTS unter UV-Licht degradiert, kann man es auch mit Hilfe von Masken oder durch direktes Schreiben mit einem UV-Laser nachträglich strukturieren [156, 157]. In [71] wird die Möglichkeit von SAMs zur Nanostrukturierung mittels einer Rasterkraftmikroskopspitze gezeigt. SAMs können auch als Substrat zur Abscheidung anderer organischer Schichten genutzt werden [158].

2.7.2.1 Struktur und Aufbau der SAMs

Ein selbstassemblierendes Molekül wird in drei Teile gegliedert, Abb. 2.11. Der erste Teil ist die Kopfgruppe, die an der Trägeroberfläche chemisch gebunden wird. Der zweite Teil ist eine Alkylkette, welche sich untereinander durch van der Waals Kräfte anziehen. Der dritte Teil ist die Endgruppe, welche sowohl eine einfache CH₃-Gruppe als auch eine komplexere funktionelle Einheit sein kann. Durch Synthese maßgeschneiderter Moleküle lassen sich Oberflächeneigenschaften einstellen. Auf

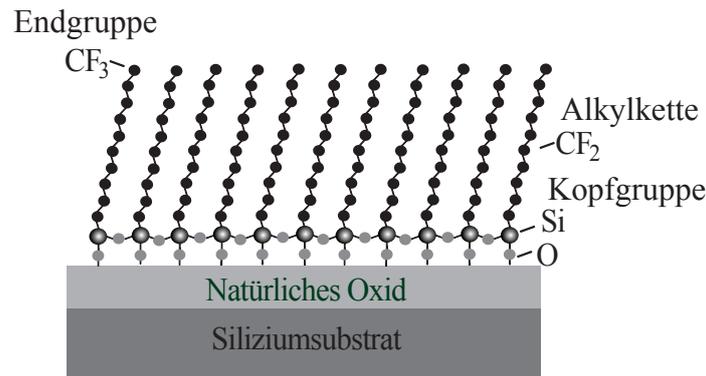


Abbildung 2.11: Aufbau der SAMs (Hier FDTS: $(\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3, 1\text{H}, 1\text{H}, 2\text{H}; 2\text{H})$) Es besteht aus drei Teilen: Die an die Trägeroberfläche gebundene Kopfgruppe, eine Alkylkette und die Endgruppe (im gezeigten Fall CF_3)

diese Art sind systematischen Studien über Phänomene wie Benetzung, Adhäsion, Schmierung und Korrosion möglich.

In [159] wurde beispielsweise nachgewiesen, dass die Benetzbarkeit durch Anlegen elektrischer Felder geändert werden kann. Die verwendeten SAMs in dieser Publikation besitzen eine polare (damit wasseranziehende) Kopfgruppe, die durch ein elektrisches Feld Richtung Oberfläche gezogen wird, womit die unpolare, wasserabstoßende Alkylkette die Oberflächeneigenschaften (den Kontaktwinkel) beeinflusst.

Zur Bildung der SAMs werden mehrere molekulare Systeme genutzt. Das wichtigste Merkmal zur Klassifizierung ist die Kopfgruppe, die an die Trägeroberfläche bindet. Thiole auf Gold und Trichlorsilane auf hydroxilierten Oberflächen sind die bekanntesten Beispiele. Octadecyltrichlorosilane (OTS, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$) und Perfluorotrichlorsilane (FDTS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$) fanden in dieser Arbeit Verwendung.

2.7.2.2 Der Bildungsmechanismus der SAMs

Trichlorsilane benötigen als Substrat eine hydroxilierte Oberfläche. Sie werden in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst. Die Chloratome gehen als HCl in Lösung und werden durch OH -Gruppen substituiert. Es bilden sich folglich Fettsäuren, die zunächst an der hydroxilierten Oberfläche adsorbieren, bevor sie untereinander polymerisieren und an die Oberfläche chemisch binden [149].

Eine gewisse Menge Wasser in Lösung und auf der Oberfläche ist deshalb ganz entscheidend für die Bildung der Schichten, weshalb auf wohldefinierte Abscheidungsbedingungen geachtet werden muss [149]. Zum Ausgleich dieses Nachteils und zur

Vereinfachung der Abscheidung existieren zum Teil auch andere Lösungen, die in ähnlich guten Schichten resultieren [160–164].

Der Bildungsmechanismus von OTS bei verschiedenen Präparationstemperaturen wird in [165] diskutiert. Bei Temperaturen unterhalb von 28°C bilden sich wohlgeordnete Filme. Bei höheren Temperaturen verläuft die Bildung gestört. Die Schichtdicke nimmt ab und der Kontaktwinkel sinkt, da das Substrat nicht mehr vollständig bedeckt ist. Der Randwinkel mit Wasser ist folglich ein gutes Maß für die Beurteilung der Qualität der Schichten.

Die molekulare Struktur und die laterale Dichte der abgeschiedenen Schichten werden von den einzelnen Wechselwirkungen (Adsorbat-Substrat, Adsorbat-Adsorbat) beeinflusst [166]. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zu Thioleinen auf Gold zum Bildungsmechanismus von SAMs nach der Abscheidung aus der Gasphase [167] ergaben Inselwachstum. Bei Submonolagenbedeckungen wachsen die Moleküle flach liegend, bis die Oberfläche komplett bedeckt ist. Werden weitere Moleküle angeboten, bilden sich einzelne Inseln, in denen die Moleküle aufgerichtet sind. Dieser Prozess setzt sich fort, bis die Oberfläche komplett von Inseln bedeckt ist, in denen die einzelnen Moleküle aufrecht stehen.

Neuere Untersuchungen [168] zeigten Unterschiede im Wachstum, in der Struktur und in den elektronischen Eigenschaften von SAMs mit CH₃ und CF₃ als Endgruppe. CH₃ terminierte SAMs wuchsen in Inseln mit einer Größe von etwa 10 bis 50 nm in $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})30^\circ$ ($2\sqrt{3} \times \sqrt{3})30^\circ$ -Rekonstruktion. Es bilden sich folglich tatsächlich kristalline Bereiche aus. SAMs mit CF₃ als Endgruppe verhalten sich deutlich anders. Die Inseln sind maximal 5 nm groß. Eine langreichweitige Ordnung konnte nicht beobachtet werden und die Domänengrenzen sind weniger gut definiert. Dieses Verhalten wird auf den größeren van der Waals Radius der CF₃-Gruppen zurückgeführt. ($r_{\text{CF}_3} = 2,7 \text{ \AA}$ ist etwa 35% größer als r_{CH_3} .)

2.7.2.3 Mikro- und nanotribologische Eigenschaften von SAMs

Eine Untersuchung zu den Reibungseigenschaften von LB-Monoschichten [169] aus Fettsäuren der Kettenlängen C₁₄-C₂₂ zeigte, dass die Kettenlänge keinen wesentlichen Einfluss hat. Allerdings bewirkte teilweises Fluorieren der Ketten eine signifikante Erhöhung der Reibungskraft. Außerdem veränderte sich die Scherfestigkeit linear mit dem Kontaktdruck, der Temperatur und dem Logarithmus der Gleitgeschwindigkeit.

Die Adhäsionsarbeit von FDTS und OTS wurde in [170, 171] mittels geätzter frei stehender Balken untersucht. Bei dieser Methode werden unterschiedlich lange freistehende Balken geätzt. Die Adhäsionskraft ist in der Lage, die längeren Balken, die weniger steif sind als die kürzeren, in Kontakt zu ziehen. Mittels Messung der Form der Balken wird die Adhäsionsarbeit berechnet. Beide Schichten sind in der Lage, die Adhäsionsarbeit um drei Größenordnungen auf 30 (OTS) und 8 $\mu\text{J}/\text{m}^2$ (FDTS) zu senken. Die Temperaturstabilität wurde zusätzlich untersucht. FDTS

ist stabil bis zu Temperaturen von 400°C, während OTS bis etwa 150°C an Luft stabil ist. In [170] wurde zusätzlich gezeigt, dass FDTS bei längerem Verbleib an hoher Luftfeuchte degradiert, was zu einer erhöhten Adhäsion führt.

Nanoreibung an n-Octadecyltrimethoxysilane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, ODS) und Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrafluoroalkylsilane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, FAS) auf Silizium wurde in [172] an Luft und im Vakuum (4×10^{-6} mbar) detailliert untersucht. Als absorbierte Schichten, sind die genannten Moleküle identisch zu OTS und FDTS, da die Methoxysilangruppen wie die Cl-Gruppen nicht auf der Oberfläche verbleiben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren wurde an Luft für FAS höhere Reibung und Adhäsion gemessen als für ODS, was auf adsorbiertes Wasser und damit auf die Kapillarkraft zurückgeführt wurde. Die Erklärung ist gegensätzlich zu der anderer Autoren, die die höhere Reibung von FAS auf die Molekularstruktur zurückführen. In [43] wird argumentiert, dass CF_3 -terminierte SAMs eine höhere Reibung aufweisen, weil diese Schichten insgesamt eine geringere Ordnung haben. Dies führt dazu, dass bei Reibung mehr Energie dissipiert, beispielsweise durch Transformationen in der molekularen Struktur [173].

Im Vakuum nahm die Reibung von FAS stark ab, während sie für ODS fast konstant blieb. Wiederum wurde die Ursache in der Kapillarkraft gesehen [172]. Zusätzlich zeigte sich, dass Heizen zu einer Verringerung der Reibungskraft führt. Anschließendes Wiederabkühlen führte zu einem Anstieg der Reibungskräfte auf die Ausgangswerte für ODS und auf höhere Werte für FAS.

In [174] wurden die tribologischen Eigenschaften von ODS, Silizium und Gold, also von SAMs und den entsprechenden Substraten, als Funktion der Luftfeuchte untersucht. Die hydrophilen Substrate zeigten eine starke Abhängigkeit der Reibungskraft und der Adhäsion von der Luftfeuchte. Im Gegensatz dazu war die Reibungskraft der hydrophoben SAMs nicht von der Luftfeuchte abhängig.

Der überproportionale Anstieg der Reibungskraft mit steigender Normalkraft für Alkylsilaninseln wurde mit molekularen Ereignissen in Verbindung gebracht [40]. Die Reibungskraft hatte immer dann einen großen Anstieg, wenn die Inselhöhe um einen bestimmten Wert abnahm. Die Abnahme der Inselhöhe kann mit dem Übersteigen des Kontaktdruckes um einen bestimmten Wert erklärt werden. SAMs reagieren bei relativ niedrigen Kontaktdrücken zunächst nahezu ideal elastisch. Überschreitet der Druck aber einen kritischen Wert, reagieren die SAMs mit einer plötzlichen Veränderung ihrer Anordnung. Dabei verringert sich insbesondere der Bindungswinkel [175, 176].

In [177] wurde die Packungsdichte von Thiolen, die mit XPS, IR-Absorptionsspektroskopie und aus molekularen Überlegungen ermittelt wurde, mit der Reibungskraft korreliert. Es zeigte sich, dass Schichten mit einer geringen Packungsdichte und Kristallinität höhere Reibung aufweisen. Eine höhere Kontaktfläche und stärkere intermolekulare Wechselwirkungen könnten die Ursache dafür sein. In diesem Zusammenhang sind auch Messungen zur Abhängigkeit der tribologischen Eigenschaften von der Kettenlänge der Moleküle [36, 178] interessant. Es zeigte sich,

dass die Reibungskraft bis zu einer Kettenlänge von 11 Kohlenstoffatomen stark abnimmt und danach relativ konstant bleibt. Mit steigender Kettenlänge steigt die Ordnung in den Schichten. Ungeordnete Systeme haben mehr Wege Energie aufzunehmen (Molekülbewegungen und Verformungen) als geordnete, womit die Reibung größer wird [37].

Der Einfluss der Terminierung (OH, CH₃) wurde in [179] untersucht. Die höchste Reibung und auch Adhäsion wurde beobachtet, wenn zwei gleich terminierte SAMs gegeneinander rieben. Dies konnte auf die höhere Wechselwirkung von zwei gleichen Partnern zurückgeführt werden. Die Reibungskraft als Funktion der Gleitgeschwindigkeit wurde ebenfalls untersucht. Es zeigte sich ein Anstieg der Reibungskraft mit dem Logarithmus der Geschwindigkeit bis zu einem Plateau bei etwa 20 μm/s, der wie auch in [41] mit viskoelastischen Verhalten der Schicht und mit intermolekularen Wechselwirkungen erklärt wurde. Danach ist die Reibungskraft dann maximal, wenn die Transitzeit der Gegenprobe (Verhältnis aus Schichtdicke und Gleitgeschwindigkeit) gleich der Relaxationszeit der einzelnen Moleküle in der Schicht ist, ähnlich der Anregung einer Schwingung. Für die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Gleitgeschwindigkeit bedeutet das, dass das Maximum dann auftritt, wenn die Gleitgeschwindigkeit $v = 12d\tau_0$ ist. (d ist die Schichtdicke τ_0 die Relaxationskonstante. Die Unterschiede in den tribologischen Eigenschaften können beispielsweise in der Reibungskraftmikroskopie genutzt werden [180].

Während also relativ viele tribologische Eigenschaften von SAMs intensiv untersucht wurden, gibt es nur wenig systematische Studien zur Lebenszeit dieser Monolagen bei Kräften im Mikronewtonbereich [181, 182] unter verschiedenen Luftfeuchten [183, 184]. In einer neueren Untersuchung [185] wurde die Reibung als Funktion der Zeit bei drei verschiedenen Normalkräften und einer Luftfeuchte von 35 % - 45 % bestimmt. Bei der Benutzung eines 4 mm Gegenkörpers wurde kein Verschleiß bei Normalkräften kleiner gleich 0,05 N gefunden. Bei Normalkräften von 1 N trat Verschleiß offenbar sofort auf. In einer anderen Untersuchung wurde nachgewiesen, dass SAMs in UHV nicht stabil sind [39, 186]. In [187] wurde die Reibungskraft als Funktion der Normalkraft bei veränderlicher Luftfeuchte gemessen. Ab einer bestimmten, kritischen Last ergab sich ein starker Anstieg, der mit Verschleiß der Schicht erklärt wurde. Bei hohen Luftfeuchten war die kritische Last niedriger.

Zusammenfassung des Kenntnisstandes

- SAMs senken Adhäsion und Reibung erheblich.
- Adhäsion und Reibung hängen nicht von der Luftfeuchte ab. Die Terminierung muss allerdings berücksichtigt werden.
- Hohe Packungsdichte und Kristallinität der Schicht senken die Reibungskraft.

- Die Reibungskraft erhöht sich mit wachsender Gleitgeschwindigkeit für hydrophobe Schichten.
 - Fluorierte und Schichten mit geringen Kettenlängen haben hohe Reibung wegen ihrer geringen Kristallinität.
 - Der Reibungskoeffizient hängt vom Bindungswinkel der Moleküle ab.
 - Die Schichten sind im UHV und gegenüber ultravioletter Strahlung nicht stabil.
 - Es gibt nur wenige Studien über tribologische Eigenschaften der Schichten bei μN -Lasten.
-

Kapitel 3

Messaufbau und Messprinzipien

3.1 Messprinzipien

In der vorliegenden Arbeit wurden Kräfte im oberen nN- bis mN-Bereich zwischen Festkörpern im direkten Kontakt gemessen. Ein anderer Schwerpunkt war die Messung der Kräfte, die durch kleine Flüssigkeitsmengen zwischen zwei Proben verursacht wurden. Eine Doppelparallelfeder aus Glas, siehe Abbildung 3.1, dient gleichzeitig als Probenhalter und als Kraftaufnehmer für die externe Last F_n sowie für die Reibungskraft F_f . Geeignet sind sie für Kraftmessungen von ca. 100 nN bis zu einigen 100 mN. Die Auslenkung wird interferometrisch oder faseroptisch gemessen.

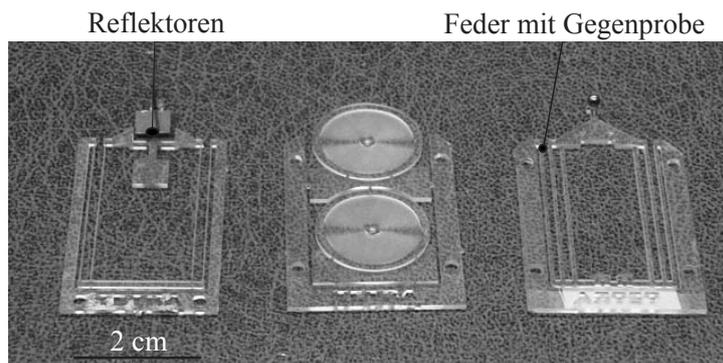


Abbildung 3.1: Die verwendeten Glasfedern sind in verschiedenen Ausführungen und Steifigkeiten erhältlich. Die Federkonstante wird durch Länge, Breite und Dicke der Stege beeinflusst [188].

3.1.1 Messung von Reibungskräften

Zur Messung der Reibung wurde eine kugelförmige Gegenprobe an der Feder befestigt. Danach wurden Kugel und Ebene in Kontakt gebracht. Die untere Probe bewegte sich oszillierend mit einem Hub von bis zu 1 mm. Die wichtigen Parameter dieser Bewegung sind der Hub und die Frequenz, die unmittelbar mit der Gleitgeschwindigkeit korrelieren.

Die Gegenprobe wird mit der externen Last F_n gegen die flache Probe gedrückt. Dadurch entstehen Reibungskräfte F_f , die aus der lateralen Auslenkung x der Feder und der Federkonstanten k ermittelt werden [189,190]. Die Messung der Federauslenkung in lateraler Richtung erfolgte interferometrisch, siehe Abbildung 3.2. Durch die Messung der Federauslenkung in normaler Richtung lässt sich die externe Last ermitteln. Normalkraft und Hub wurden mittels faseroptischer Sensoren gemessen.

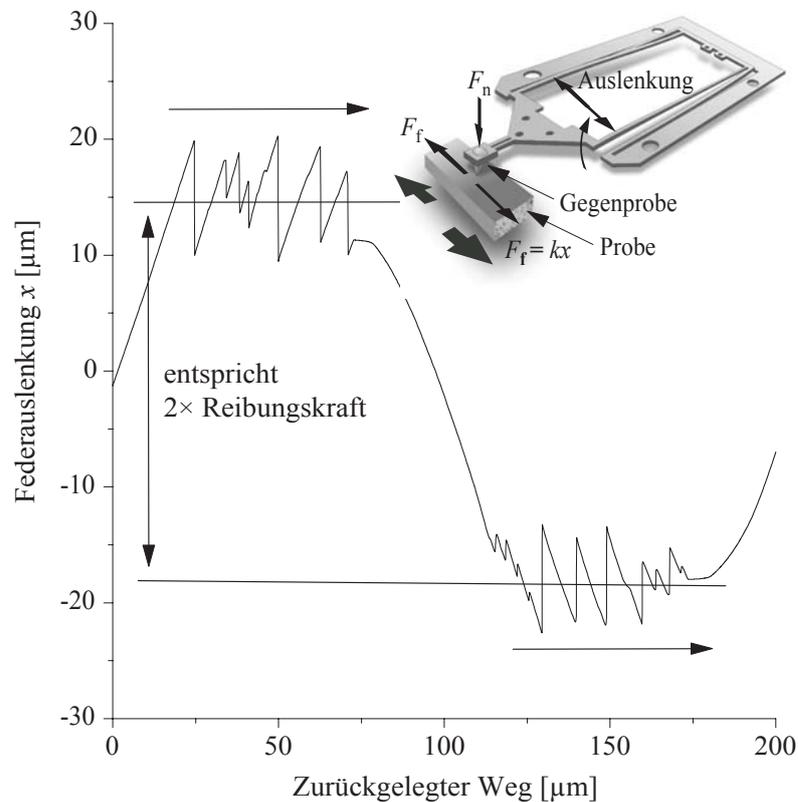


Abbildung 3.2: Prinzip der Messung der Reibung mit dem oszillierenden Tribometer. Aus der Messung der Federauslenkung x lässt sich mit der Federkonstanten k die Reibungskraft ermitteln. Außerdem sind Gleit-Haft-Effekte erkennbar. (Probenpaarung: Si-Kugel gegen Si(100), laterale Federkonstante $k = 11 \text{ N/m}$, $F_n = 1413 \mu\text{N}$, $v = 0,96 \mu\text{m/s}$)

3.1.2 Messung der Wechselwirkungen in Flüssigkeiten

Für die rheologischen Messungen näherten sich flache und kugelförmige Probe einander langsam an, so dass viskose Kräfte vernachlässigbar sind. Die Kugel war an der Feder befestigt. Ist der Abstand groß, ist die Kraft auf die Kugel und damit auch die gemessene Federauslenkung 0, was die Nulllinie (ermittelt durch lineare Regression) definiert, siehe Abbildung 3.3. Sobald die Proben wechselwirken, erkennt man eine Abweichung von der Nulllinie. Bei Abstoßung wird die Feder von der flachen Probe weg gebogen, was positiven Auslenkungen entspricht. Bei Anziehung werden negative Auslenkungen beobachtet, siehe Abbildung 3.4 A). Auf diese Art sind, ähnlich wie mit dem Rasterkraftmikroskop, Messungen von Kraft-Abstandskurven möglich.

Erhöht man die Annäherungsgeschwindigkeit oder die Viskosität der zu untersuchenden Flüssigkeit, spielen viskose Effekte eine wachsende Rolle. Es ist dann die Drosselwirkung des Systems Kugel-Ebene messbar, siehe Abb. 3.4 B). Diese macht sich in einer Abstoßung vor dem Kontakt und in einer Anziehung beim Abziehen bemerkbar. Vor dem Kontakt muss die Flüssigkeit zur Seite geschoben werden, wozu eine Kraft notwendig ist. Beim Abziehen muss die Flüssigkeit wieder hinein strömen, was in einen Unterdruck resultiert [49].

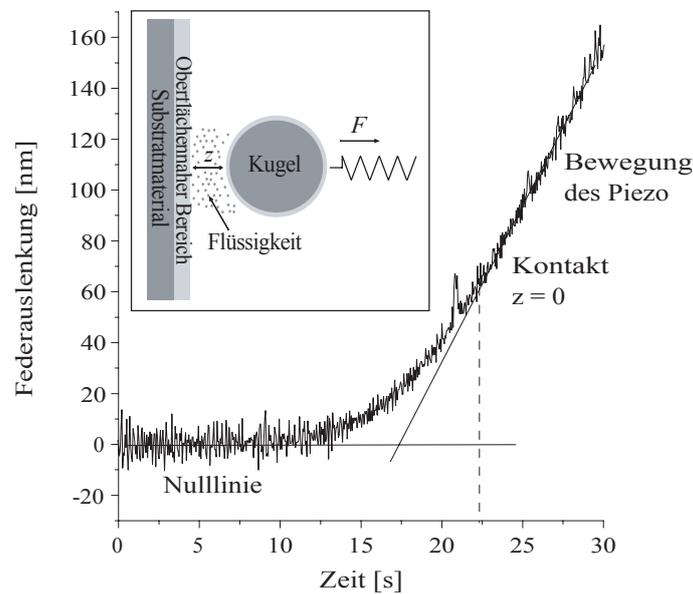


Abbildung 3.3: Prinzip der Messung von Wechselwirkungen in Flüssigkeiten. Langsame Annäherung (hier mit 15 nm/s) der flachen an die kugelförmige Probe. Ab etwa 10 s ist eine abstoßende Wechselwirkung messbar. Direkter Kontakt liegt ab etwa 22 s vor.

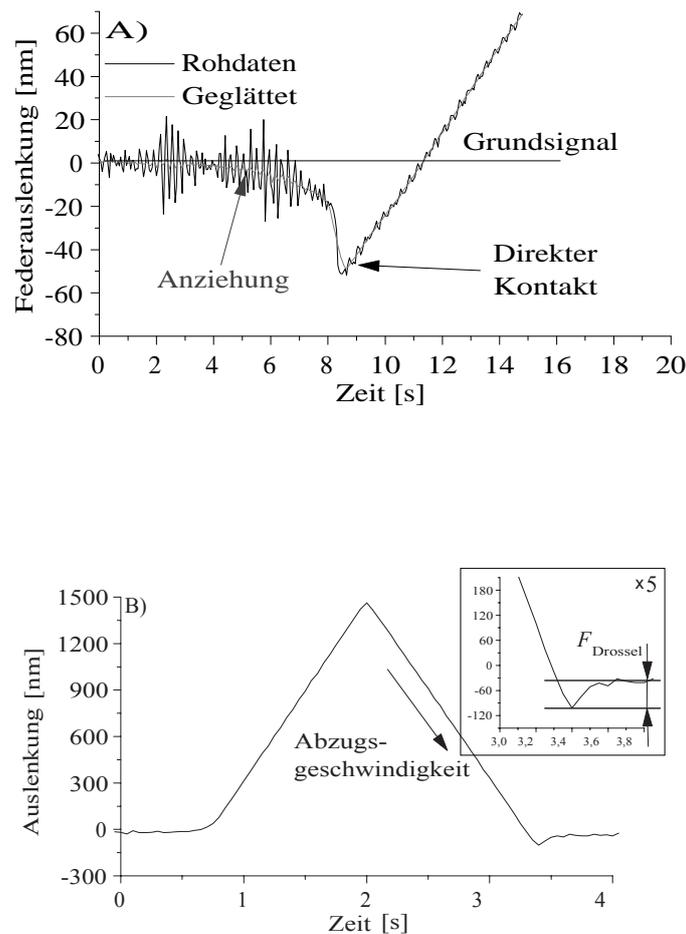


Abbildung 3.4: A) Messung von attraktiven Kräften in Flüssigkeiten. Bei genügend großem Abstand erkennt man wieder die Nulllinie. Bei 4 s weichen die Daten nach unten ab. Die Kugel wird in Richtung flache Probe gezogen. Bei 162 s kommt es zum Einspringen (engl. snap in) [191]. Graue Linie: Mittelwertbildung über fünf Punkte. B) Messung der Drosselwirkung. Erhöht sich die Annäherungsgeschwindigkeit und entsprechend die Abzugsgeschwindigkeit, sind auch viskose Effekte messbar. Diese führen zu einer Abstoßung vor dem Kontakt (ab etwa 0,7 s) und zur Anziehungskraft F_{Drossel} beim Abziehen (bei 3,4 s).

3.1.3 Messung der Wechselwirkung von Tröpfchen

Zur Untersuchung der ultrahydrophoben Oberflächen wurden Abzugsexperimente mit kleinen Wassertropfchen durchgeführt. Das Prinzip ist ähnlich zu anderen Abzugsexperimenten mit dem Unterschied, dass eine der Proben keine feste Kugel sondern ein Wassertropfchen ist. Der Wassertropfen wird dazu an der Feder „be-

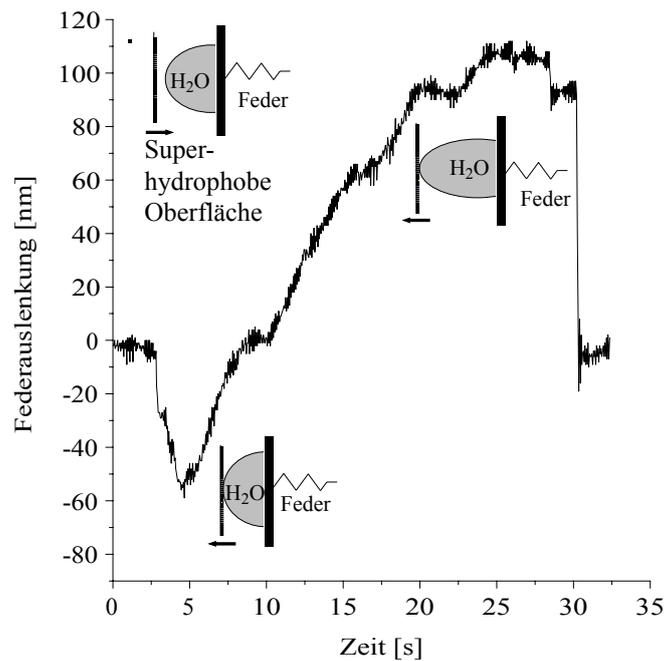


Abbildung 3.5: Messung der Tropfenadhäsion mit Abrissexperimenten. Der Tropfen ist an der Feder fixiert. Die zu testende Oberfläche nähert sich langsam dem Tropfen an. Bis etwa 3 s berühren sich beide noch nicht. Dann wird der Tropfen gequetscht. Schließlich entfernt man beide Proben voneinander, bis es bei etwa 30 s zum Abriss kommt.

festigt“. Dazu wurde ein OTS-beschichtetes Siliziumplättchen auf die Feder gebracht und der Tropfen darauf mit einer μl -Pipette (Eppendorf) abgesetzt. Die Adhäsion ist groß genug, um den Tropfen zu halten. Tropfen und ultrahydrophobe Oberfläche werden in Kontakt gebracht, wodurch der Tropfen gequetscht wird, was zu einer abstoßenden Kraft führt. Dann werden beide Proben wieder getrennt. Der Tropfen wird gedehnt, bis es zum Abriss kommt, siehe Abbildung 3.5.

3.2 Die Versuchsanordnung

3.2.1 Das Mikrotribometer

Die mikrotribologischen Tests wurden mit dem Präzisionstribometer Basalt PT, Abbildung 3.6 (Tetra GmbH, Ilmenau) durchgeführt. Es besteht aus drei wesentlichen Elementen: Bewegungserzeugung, Kraftaufnehmer und faseroptische Sensoren zur Entfernungsmessung [189]. Mit dem Bewegungsmechanismus wird die Probengrobpositionierung und die Einstellung der Normalkraft vorgenommen. Zusätzlich dient sie der Erzeugung der oszillierenden Messbewegung.

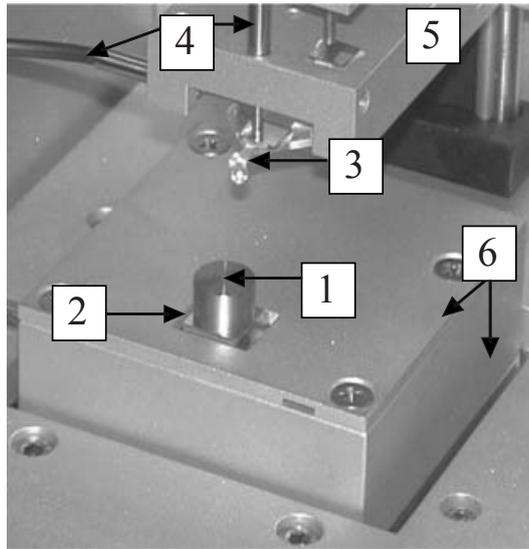


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus dem verwendeten Mikrotribometer. Die wesentlichen Komponenten sind: (1) Probenhalter, (2) Antrieb für oszillierende Bewegung, (3) Kraftaufnehmer, (4) Faseroptische Sensoren zur Messung der Kräfte und Bewegungen, (5) Präzisionsantrieb zur Einstellung der Normalkraft, (6) yz Grobpositionierer, angetrieben durch Schrittmotoren. (Nomenklatur wie in [25])

Schrittmotoren werden zur Probengrobpositionierung und ein Piezobimorphelement zur Erzeugung der Messbewegung genutzt. Die Grobeinstellung der Normalkraft erfolgt mit Mikrometerschrauben, während die Feineinstellung mittels eines Piezos durchgeführt wird. Ein weiteres wichtiges Element ist der Kraftaufnehmer, der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellt wird.

3.2.2 Der Adhäsionsmessplatz

Für rheologische Messungen wurde ein Adhäsionsmessplatz [118] modifiziert, siehe Abbildung 3.7. Ein Piezoaktuator mit $1500\mu\text{m}$ Hub wurde zur Annäherung zweier in einer Flüssigkeit befindlicher Proben genutzt. Dazu wurde das Glasgefäß und in diesem eine flache Probe am Piezo montiert. Die kugelförmige Probe war an einer Feder befestigt, deren Auslenkung interferometrisch bestimmt wurde. Die Feder selbst befand sich auf einem System aus drei Verschiebetischen zur Grobpositionierung von kugelförmiger und flacher Probe. Die beschriebenen Komponenten wurden auf einer massiven Granitplatte zur Dämpfung des Einflusses störender Schwingungen verbaut. Zur Steuerung des Piezos diente ein Funktionsgenerator (TG230, Thurlby Thandar Instr.). Die generierte Ausgangsspannung wurde auf einen passenden

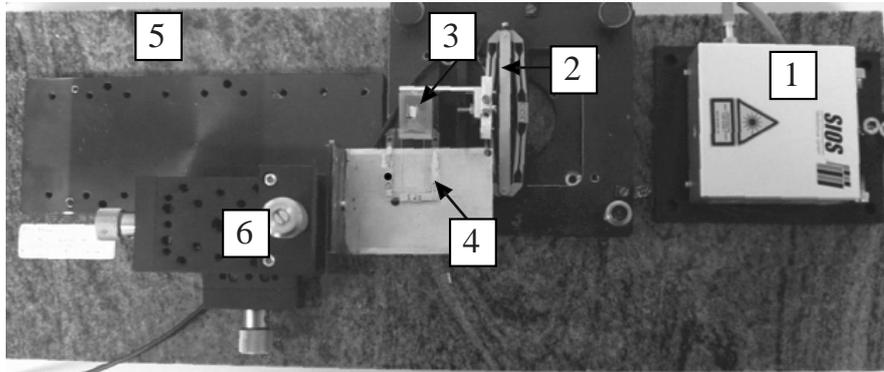


Abbildung 3.7: Adhäsionsmessplatz zur Messung der Wechselwirkung in Flüssigkeiten. Kugelförmige und flache Probe befinden sich in einem Glasgefäß (3), welches durch den Piezo (2) bewegt wird. Die Kugel ist an der Glasfeder (4) befestigt. Das Interferometer (1) dient der Messung der Auslenkung der Feder. Die Verschiebetische (6) werden zur Grobpositionierung der Proben genutzt. Der Aufbau ist auf einer Granitplatte (5) montiert.

Vorverstärker gegeben, an dem das Piezoelement direkt angeschlossen war.

3.2.3 Kraftaufnehmer Glasfedern

Zur Messung der Kräfte und zur Erzeugung der Normalkräfte in den Versuchen dienen Doppelparallelfedern aus Glas, Abbildung 3.1. Die Kalibrierung erfolgte durch Auflegen von Gewichten, Abbildung 3.8.

Die Federn bestehen aus photostrukturierbarem Glas ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Matrix) mit Ag_2O , CeO_2 , Sb_2O_3 und SnO als Dotiersubstanzen [192, 193]. Die sehr guten mechanischen Eigenschaften [194], insbesondere die hohe Stabilität des E-Moduls auch nach vielen Lastwechseln, favorisiert sie für eine Anwendung als Kraftsensoren.

Die Photostrukturierung der 1 mm dicken Glaswafer erfolgt durch Belichtung mit ultraviolettem Licht bei erhöhter Temperatur und einem anschließenden nass-chemischen Ätzprozess. Die spätere Form wird durch Wahl eigens hergestellter Masken [195, 196] oder durch direktes Schreiben mit einem Laser [197] festgelegt. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht oxidiert das Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Ag^+ wird nach Art einer Redoxreaktion reduziert zu Ag und dient als Keim für die Kristallisation von Lithiummethasilikat [193], welches in HF bevorzugt geätzt wird.

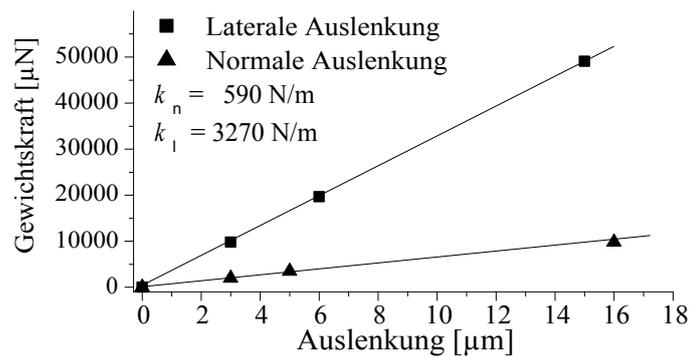


Abbildung 3.8: Gemessenes Kraft-Auslenkungs-Diagramm einer der verwendeten Federn. Aus dem Anstieg der Geraden ergeben sich Federkonstanten von $(590 \pm 8)\text{N/m}$ in normaler und $(3270 \pm 17)\text{N/m}$ in lateraler Richtung. Die Messunsicherheiten entstehen durch die begrenzte Auflösung der Messgeräte und die Empfindlichkeit der Auslenkung gegenüber der Position der Gewichtsstücke.

3.2.4 Faseroptische Längenmessung

Normalkraft und Hub der Bewegung wurden faseroptisch gemessen. Faseroptische Sensoren dienen der Abstands-, Druck- und Temperaturmessung werden aber auch zur Bildübertragung eingesetzt [198, 199].

Die eingesetzten Sensoren bestehen aus folgenden Bestandteilen: Einer Sende- und einer Empfangsfotodiode, einem Bündel Lichtwellenleitern und dem Sensorkopf. Die Sendediode speist Licht in einen Wellenleiter, der Sendefaser, ein. Am Sensorkopf wird das Licht ausgekoppelt und strahlt kegelförmig auf das, mit einem Spiegel versehene, Messobjekt. Dadurch wird es reflektiert. Ein Teil des reflektierten Lichts wird wiederum am Sensorkopf in die restlichen Wellenleiter (Empfangsfasern) eingekoppelt. Es ergibt sich eine abstandsabhängige Kennlinie, die zur Entfernungsmessung genutzt wird. Typisch ist ein Maximum bei einer Messentfernung von etwa $200\ \mu\text{m}$, wodurch sich zwei Messbereiche ergeben.

Faseroptische Sensoren weisen eine gute und über einen weiten Messbereich stabile Auflösung auf. Sie sind relativ unempfindlich gegenüber Verkippungen zum Messobjekt. Außerdem lassen sie sich durch ihren Aufbau gut in einen experimentellen Aufbau integrieren. Verwendet wurde ein ein Sensor mit optoelektronischem Wandler (Firma Tetra GmbH, Ilmenau). Die technischen Daten finden sich in Tabelle 3.1.

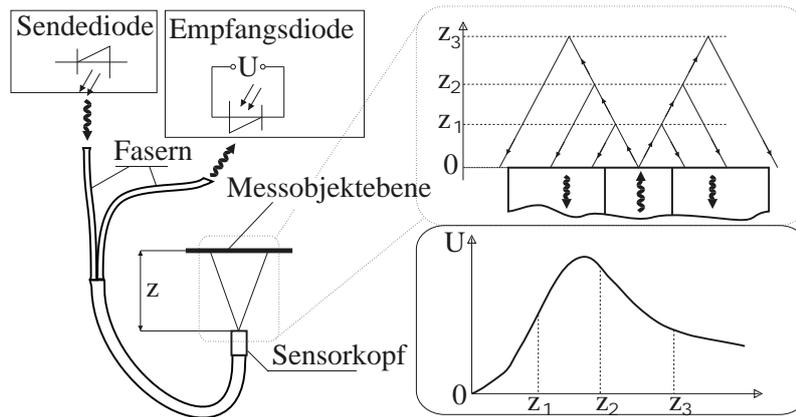


Abbildung 3.9: Aufbau und Funktionsweise des eingesetzten faseroptischen Reflexkopplersensors. Im linken Bildbereich sind die einzelnen Komponenten skizziert. IR-Licht wird in der Sendediode erzeugt und am Messspiegel reflektiert. Die abstandsabhängige Kennlinie ($U(z)$) mit dem sich ergebenden Maximum wird zur Entfernungsmessung genutzt.

Technische Daten:		
Messbereich 1	[μm]	10... 100
Messbereich 2	[μm]	300... 2000
Auflösung	[μm]	1
Grenzfrequenz	[kHz]	120
Faserdurchmesser	[μm]	70
Lichtleiterlänge	[m]	1,5
Sensorkopf:		Edelstahl
Durchmesser	[mm]	2,5
Länge	[mm]	10
Betriebstemperaturen:	[$^{\circ}\text{C}$]	-25... 80

Tabelle 3.1: Technische Daten und Kennlinie zum verwendeten faseroptischen Sensor (FOS-SLK1502-IR, Tetra-GmbH, Ilmenau [200]).

3.2.5 Interferometrische Längenmessung

Die Messung der Auslenkung der Glasfeder in lateraler Richtung zur Bestimmung der Reibungskraft wurde mit einem Planspiegelinterferometer der Firma SIOS Meß-

technik GmbH aus Ilmenau vorgenommen. Es handelt sich um ein Miniaturinterferometer mit einem Planspiegelreflektor der Serie SP zur Präzisionslängenmessung. Als Messreflektor diente ein mit Aluminium bedampfter Siliziumwafer, welcher um einige Winkelminuten zur optischen Achse gekippt sein kann, ohne dass die Funktion beeinträchtigt wird [201, 202]. Das Laserlicht wird über Lichtwellenleiter dem Sensorkopf zugeführt. Die Bewegung des Reflektors in Richtung der optischen Achse wird in ein Interferenzsignal umgewandelt. Die Weiterverarbeitung geschieht in der optoelektronischen Auswerte- und Versorgungseinheit. Die Bedienung und Anzeige erfolgt über einen PC mit entsprechender Software. Als Lichtquelle fungiert ein frequenzstabilisierter Helium-Neon-Laser. Die Umwelteinflüsse werden mit Temperatur- Feuchte- und Drucksensoren automatisch registriert und korrigiert.

Technische Daten:		
Messbereich	[mm]	100
Auflösung	[nm]	0,543
Wellenlänge	[nm]	632,8
Einlaufzeit des Lasers	[min]	80
Verschiebungsgeschwindigkeit (maximal)	[mm/s]	600
Sensorkopf: (H×B×T)	[mm]	36×70×70
Gewicht	[g]	200
serielle Schnittstelle		RS232C

Tabelle 3.2: Technische Daten des Interferometers SP 120 [203].

Den Grundgedanken der Interferometrie bildet die Michelson-Konzeption (Ursprünglich wurde sie entwickelt, um die Lichtgeschwindigkeit zu messen [204]). Zwei kohärente elektromagnetische Wellen überlagern sich nach dem Durchlaufen unterschiedlicher optischer Wegstrecken, was zur Messung von Entfernungen genutzt wird [205, 206]. Um eine Auflösung zu erreichen, die kleiner als die verwendete Wellenlänge ist, wurden unterschiedliche Interpolationsroutinen für die Intensitätsänderung entwickelt.

Befindet man sich in einem Intensitätsmaximum, ist die Differenz der optischen Wege gleich einem Vielfachen der Wellenlänge, dann ist die Richtung, in die sich der Messreflektor bewegt, nicht zu bestimmen. Zur Lösung dieses Problems werden zwei photoelektrische um 90° phasenverschobene Messsignale verwendet [201]. Eine häufig angewandte Variante ist die Verwendung von $(\lambda/4)$ Platten, siehe Abbildung 3.10. Die erste $(\lambda/4)$ Platte erzeugt aus linear polarisiertem zirkular polarisiertes Licht.

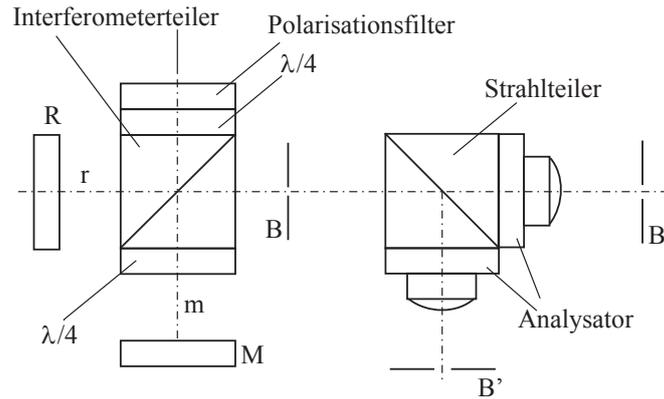


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau des Sensorkopfes. Die erste ($\lambda/4$) Platte erzeugt aus linear polarisiertem Licht zirkular polarisiertes. Der halbdurchlässige Spiegel teilt diesen Strahl.

Der halbdurchlässige Spiegel teilt diesen Strahl in Richtung R (der Referenzspiegel) und M (der Messspiegel). In R-Richtung bleibt der Drehsinn der zirkularen Polarisation erhalten. In Richtung M ändert sich der Drehsinn aufgrund des doppelten Passierens der ($\lambda/4$) Platte. Die resultierende Schwingung aus beiden Drehrichtungen ist linear polarisiert. Die Schwingungsebene dreht sich abhängig vom Gangunterschied zwischen Mess- und Referenzstrahl. Danach wird der resultierende Strahl zweigeteilt und durch Linsen auf den Ort der photoelektrischen Abtastung B' abgebildet. Die Analysatoren werden mit einer Winkelstellung von 45° zwischen den Durchlassrichtungen eingestellt. Auf diese Art entstehen in B' die um 90° phasenverschobenen Messsignale.

Kapitel 4

Probenpräparation und Charakterisierung

4.1 Probenpräparation

Verwendung fanden p-dotierte (2-10 Ωcm , B-dotiert) Si(100)-Scheiben (Wafer World, Inc.) als Substratmaterial. Die relativ hohe Leitfähigkeit ermöglicht eine einfache Erdung der Proben. Zur besseren Handhabung wurden die Proben durch Ritzen und Brechen auf eine Größe von $5 \times 10 \text{ mm}^2$ gebracht. Gegenprobe für alle Reibungsmessungen und die rheologischen Untersuchungen war eine Siliziumkugel (Ball Semiconductors Inc., Radius $R = 0,5 \text{ mm}$, Herstellerangaben: Si-Einkristall) mit $R_a = 1 \text{ nm}$ ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$). Die Reinigung der Proben erfolgte in Isopropanol, Methanol und anschließend in doppelt destilliertem Wasser für je fünf Minuten in einem Ultraschallbad. Anschließend wurden die Proben nach Bedarf modifiziert.

Die FDTS- und OTS-Beschichtung verlieh den Proben eine hydrophobe Oberfläche. Ätzen in einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 ergab eine sehr hydrophile Oberfläche. Die Kontaktwinkel mit Wasser waren unmessbar klein. Außerdem wurden sie aufgeraut, um den Einfluss der Rauigkeit auf die tribologischen Eigenschaften zu messen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von kleinen Tropfen mit ultrahydrophoben Oberflächen wurde auf andere Probensysteme zurückgegriffen. Substratmaterial war in zwei Fällen eine strukturierte Kupferfolie (Hersteller: Circuit Foil Luxembourg) und in einem anderen Fall eine strukturierte und danach mit PTFE-artigen Schichten [207] (PTFE: Polytetrafluorethen) hydrophobisierte Siliziumoberfläche, siehe Abschnitt 4.1.3. Die Gegenprobe in diesem Fall war folglich ein Wassertropfen (DI Wasser, $V = 0,5 \dots 10 \mu\text{l}$).

4.1.1 Aufrauung der Oberflächen

Zur Erzeugung verschiedener Rauigkeiten wurde die Oberfläche des polierten Substratmaterials durch chemisch-physikalisches Ätzen (Reactive Ion Etching/RIE) im

Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien vorbehandelt. Der Ätzangriff am Silizium erfolgt hierbei zum einen durch reaktive Gasradikale (chemischer Anteil) und zum anderen durch einen Beschuss mit positiven, energiereichen Ionen (physikalischer Anteil). Der plasmaunterstützte Ätzprozess wurde in einem Parallelplattenreaktor durchgeführt. Als Ätzgase wurden Schwefelhexafluorid (SF_6 , 80 sccm) und Sauerstoff (O_2 ; 20 sccm) bei einem Kammerdruck von 58 mTorr verwendet. Die HF-Leistung betrug 110 W (bei 13,56 MHz), wodurch sich eine Bias-Spannung von 85 V ergab.

Durch Veränderung der Ätzdauer wurden Siliziumproben unterschiedlicher Rauigkeit erzeugt. Dabei entstanden drei verschiedene Rauigkeiten $R_{a0} = 0,1$ nm, $R_{a1} = 0,8$ nm (Ätzdauer: 5 min) und $R_{a2} = 3,5$ nm (Ätzdauer: 10 min), siehe Tab. 1. Die Rauigkeit wurde an den noch nicht mit den SAMs beschichteten Materialien gemessen, siehe Abbildung 4.1. Bei den Proben mit R_{a0} handelt es sich um das Ausgangsmaterial.

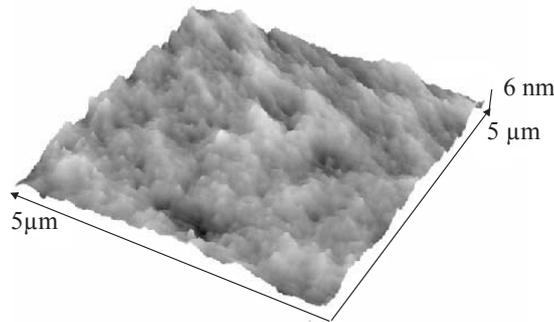


Abbildung 4.1: Typische Topographie einer trocken geätzten SiO_2 -Oberfläche, gemessen mit dem Rasterkraftmikroskop (RKM, TOPOMETRIX TMX 2000). Auf einem Bereich von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ beträgt die mittlere quadratische Schwankung (RMS) 2,6 nm.

	RMS [nm]	R_a [nm]	Scanbereich [μm^2]
Probe 0, R_{a0}	0,1	0,1	1×1
Probe 1, R_{a1}	0,6	0,8	10×10
Probe 2, R_{a2}	2,6	3,5	10×10

Tabelle 4.1: Die Rauigkeiten der verwendeten Siliziumproben.

4.1.2 Beschichtung mit den hydrophoben Monoschichten

Für die Präparation der SAMs wurde das Substrat zunächst ebenfalls im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in frische Piranha-Lösung (Mischung 3:1 v/v 96% H_2SO_4 und 30% H_2O_2) bei ca. 80°C für 1h getaucht. Dann wurden sie gründlich mit Wasser gespült und an Luft getrocknet. Die Oberfläche ist jetzt vollständig hydroxiliert und mit einem wenige nm dicken Wasserfilm bedeckt [16]. Die Abscheidung der SAMs geschah durch Tauchen in 1 mM OTS-Lösung in Bicyclohexyl für 24 h. Danach wurden die Proben mit Chloroform im Ultraschallbad gespült, um Silanaggregate von der Oberfläche zu entfernen.

Die Monolagenpräparation mit FDTS ist ähnlich. Dem Spülen mit Wasser schloss sich das Tauchen der Proben in Isopropanol und zwei Mal in Isooktan für je fünf Minuten an. Die Abscheidung von FDTS geschah durch Tauchen in 1 mM FDTS-Lösung in Isooktan in für 10 min unter Stickstoffatmosphäre (in einer Glove-Box). Anschließend erfolgte Spülen in Isooktan und Isopropanol wieder für je fünf Minuten. Beide Präparationen erfolgten bei Zimmertemperatur.

4.1.3 Ultrahydrophobe Oberflächen

Für die Herstellung von ultrahydrophoben Oberflächen wurden andere Systeme verwendet. Kupferfolie (Hersteller: Circuit Foil Luxembourg) diente in zwei Fällen als Substratmaterial. Die Bezeichnungen sind NT-TO-HTE und NT-TW-HTE. Eine strukturierte Siliziumoberfläche war die dritte Probe, siehe Abbildung 4.2.

Die Hydrophobisierung der Kupferfolien erfolgte mit Hexadecanthiol. Dazu wurden die Folien zunächst mit 50 nm Gold bedampft und danach für 24 h in einer 1 mmol/l Hexadecanthiol-Lösung belassen. Die nadelförmige Struktur auf den Siliziumoberflächen wurde in einer ASE-Anlage (advanced silicon etching, Surface Technology Systems) mittels induktiv gekoppeltem Plasmaätzen (ICP) hergestellt. Der Ätzangriff am Silizium erfolgte hierbei zum einen durch reaktive Gasradikale (SF_6). C_4F_8 diente der Passivierung und damit dem Aufbau der PTFE-artigen Schichten. Durch spezielle Wahl der Prozessparameter und mehrfachem zyklischen Wechsel zwischen Ätzen und Passivieren ergaben sich die nadelartigen Strukturen.

4.2 Chemische Charakterisierung und Benetzbarkeit

Neben den topographischen Messungen mit dem Rasterkraft- (TOPOMETRIX TMX 2000) sowie mit dem Rasterelektronenmikroskop (XL30 LaB₆-Kathode, ESEM) wurden OTS und FDTS mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert.

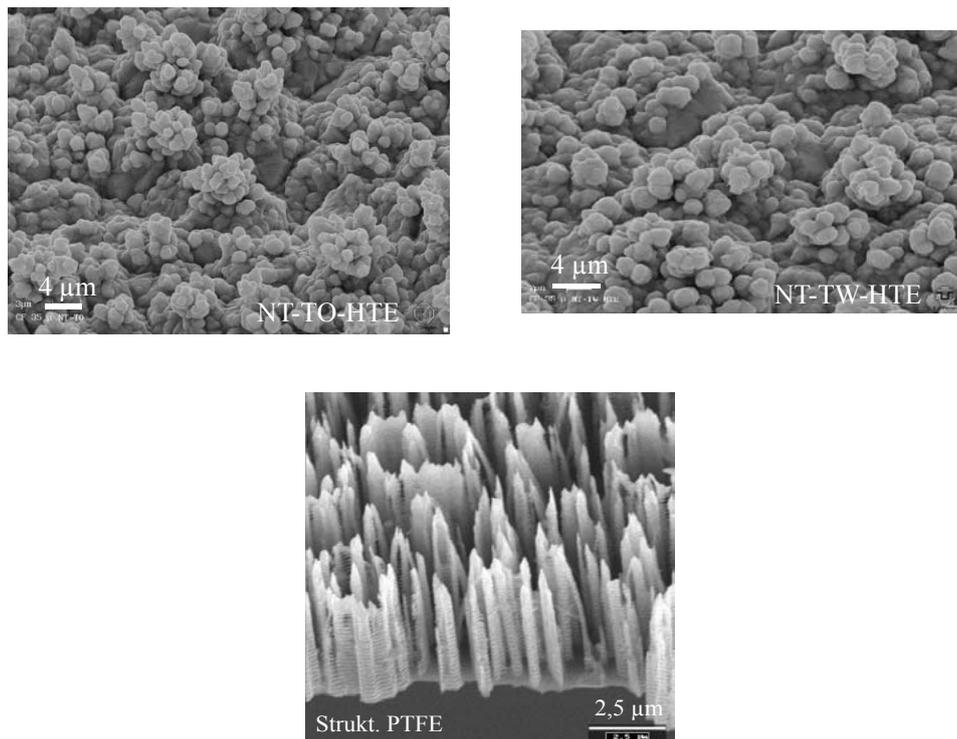


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ultrahydrophoben Oberflächen. Zwei verschiedene Kupferfolien und eine strukturierte mit PTFE beschichtete Siliziumoberfläche dienen als Probenmaterial. (Die REM-Aufnahmen der Kupferfolien wurden von der TU Dresden vorgenommen; die andere Aufnahme stammt aus dem ZMN der TU Ilmenau.)

4.2.1 Charakterisierung mit Photoelektronenspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung löst aus Festkörpern, Molekülen und Atomen Elektronen heraus - die Photoelektronen. Die Anregungsenergie $\hbar\omega$ muss größer als die Bindungsenergie E_b des Elektrons sein. Bei Festkörpern muss zusätzlich die Austrittsarbeit Φ überwunden werden. Die kinetische Energie kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_b - \Phi. \quad (4.2.1)$$

Die Bindungsenergie E_b hat einen direkten Zusammenhang mit der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen. Die Energie der Photoelektronen wird mit einem Analysator detektiert.

Aus den erhaltenen Spektren werden Rückschlüsse sowohl auf das Element als auch auf seine chemischen Bindungsverhältnisse gezogen, da die Elektronen in diskreten, spezifischen Energieniveaus gebunden sind [208]. In Bindungen, verschieben sich durch Ladungstransfer die Energieniveaus der Elemente, so dass durch Vergleich

mit Standardwerken [209, 210] auch Aussagen zu Bindungsverhältnissen getroffen werden können. Liegt beispielsweise das Si-Atom oxidiert vor, verschiebt sich das Si-2p-Niveau um ca. 4 eV zu höheren Bindungsenergien. Das C1s-Energieniveau von Kohlenstoff in CF₂-Gruppen verschiebt sich aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor sogar um 5 eV im Gegensatz zu dem von CH₂-Gruppen.

XPS ist sehr oberflächensensitiv, was in der geringen, mittleren freien Weglänge (der mittlere Weg, den ein Elektron zurücklegen kann, bevor es inelastisch gestreut wird) der induzierten Elektronen begründet liegt. Je tiefer sich die Elektronen in der Probe befinden, desto weniger erreichen, ohne gestreut zu werden, die Oberfläche. Die Intensität I dieser Elektronen verringert sich exponentiell während des Weges x , den sie durch den Festkörper zurücklegen [211], was auch die Grundlage für die folgende Messung der Schichtdicken (Dicke der Oxidschicht: d_{SiO_2} und Dicke der SAMs: d_C) ist.

4.2.1.1 Chemische Charakterisierung

Abbildung 4.3 zeigt Ausschnitte aus den XPS-Spektren der OTS-bedeckten Proben. Betrachtet man zunächst nur die Spektren der ungeheizten Proben, so ist eine chemische Charakterisierung der Oberflächen möglich. Das Maximum bei 286 eV gehört zu den Kohlenstoffatomen (aus dem C1s-Niveau) der OTS-Schicht sowie vermutlich zu einigen unvermeidlichen Kontaminationen. Das Maximum bei 100 eV gehört zum Siliziumsubstrat und der Peak bei 103,8 eV zu Siliziumoxid.

Ausschnitte aus den XPS-Spektren der mit FDTs bedeckten Proben sind Abbildung 4.4 zu entnehmen. Die FDTs-Spektren sind das Ergebnis von nur 10 Einzelscans im Gegensatz zu den 50 Einzelscans von OTS, da CF-Verbindungen unter Röntgenstrahlung nicht stabil sind [207, 212].

Ein FDTs Molekül besteht aus einer CF₃-, sieben CF₂- und zwei CH₂-Gruppen. Entsprechend ist auch ein relativ deutlicher Peak bei 293 eV (CF₂) zu erkennen. Das Maximum bei 287 eV kann CH-Verbindungen zugeordnet werden. Das Maximum für CF₃-Gruppen läge bei 294,3 eV; ist aber allenfalls schwach ausgeprägt. Die Intensitäten besonders der Kohlenstoffpeaks sind im Vergleich zu OTS geringer, was in der geringeren Schichtdicke der FDTs-Monolage begründet liegt. Fluor hat aufgrund seines großen Wirkungsquerschnittes das ausgeprägteste Maximum. Zusammenfassend kann man sagen, dass sich in den Spektren die chemische Zusammensetzung der organischen Moleküle widerspiegelt.

Erkennbar ist bei allen Grafiken auch eine gleichmäßige Verschiebung der Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Temperatur. Die Ursache ist hier in einer unterschiedlichen Aufladung der Proben bei den verschiedenen Messungen zu suchen.

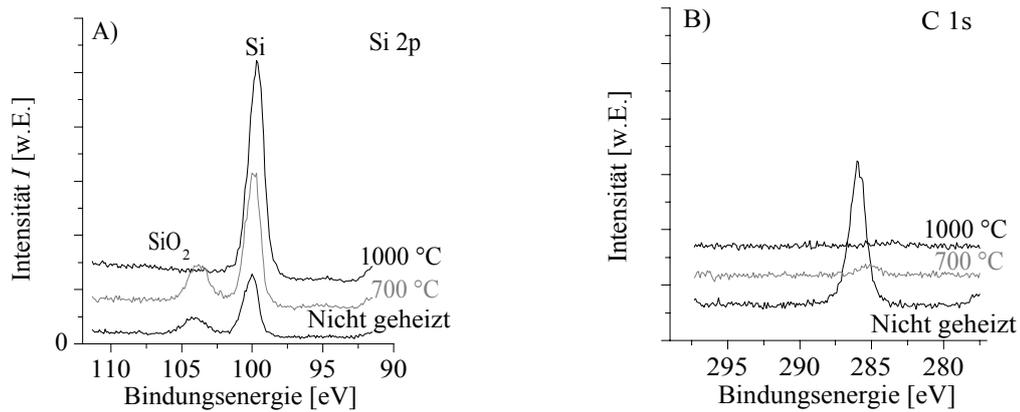


Abbildung 4.3: Ausschnitte aus dem XPS-Spektrum der OTS-bedeckten Proben vor und nach 5-minütigem Heizen auf 700°C und 1000°C. Aufgetragen ist die Intensität über der Bindungsenergie für den Si-2p-Peak (A) und dem C-1s-Peak (B). OTS wird durch Heizen auf 700°C und SiO_2 durch Heizen auf 1000°C entfernt. Der C-1s-Peak nimmt durch das Heizen sehr stark ab, während der Si-2p-Peak von reinem Si maximal wird. Experimentelle Parameter: Al- $K\alpha$ -Strahlung, Passenergie 10 eV, scan time 0,4 s, 50 scans (bei FDTS 10 scans).

4.2.1.2 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke wurde ermittelt durch ein bestimmtes Heizregime und anschließende Modellierung der Intensitäten (Nomenklatur: I^I Intensität vor dem Heizen, I^{II} Intensität nach dem Heizen auf 700°C, I^{III} Intensität nach dem Heizen auf 1000°C). In einem ersten Schritt wurden die SAMs-bedeckten Proben auf 700°C erhitzt, um die organische Schicht zu entfernen [171]. Danach wurde ein Spektrum aufgenommen. In diesem war die Intensität I_C^{II} des Kohlenstoffpeaks stark verringert und die Intensitäten der anderen Peaks, I_{Si}^{II} und $I_{\text{SiO}_2}^{II}$, erhöht, da diese nicht mehr durch die SAMs an der Oberfläche gedämpft sind. Durch einen letzten Heizzyklus wurde die Oxidschicht entfernt, wodurch sich das Oxidmaximum I_{SiO} stark verringerte. Der Siliziumpeak ist vor dem Heizen durch die OTS- und die Oxidschicht gedämpft. Es ergibt sich:

$$I_{\text{Si}}^I = I_{\text{Si}}^{III} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{\text{SiO}_2}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_C}{\lambda_C}\right). \quad (4.2.2)$$

Nimmt man an, dass nach dem ersten Heizen der Siliziumpeak nicht mehr durch die Schicht gedämpft ist, kann man schreiben:

$$I_{\text{Si}}^{II} = I_{\text{Si}}^{III} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{SiO}_2}}{\lambda_{\text{SiO}_2}}\right). \quad (4.2.3)$$

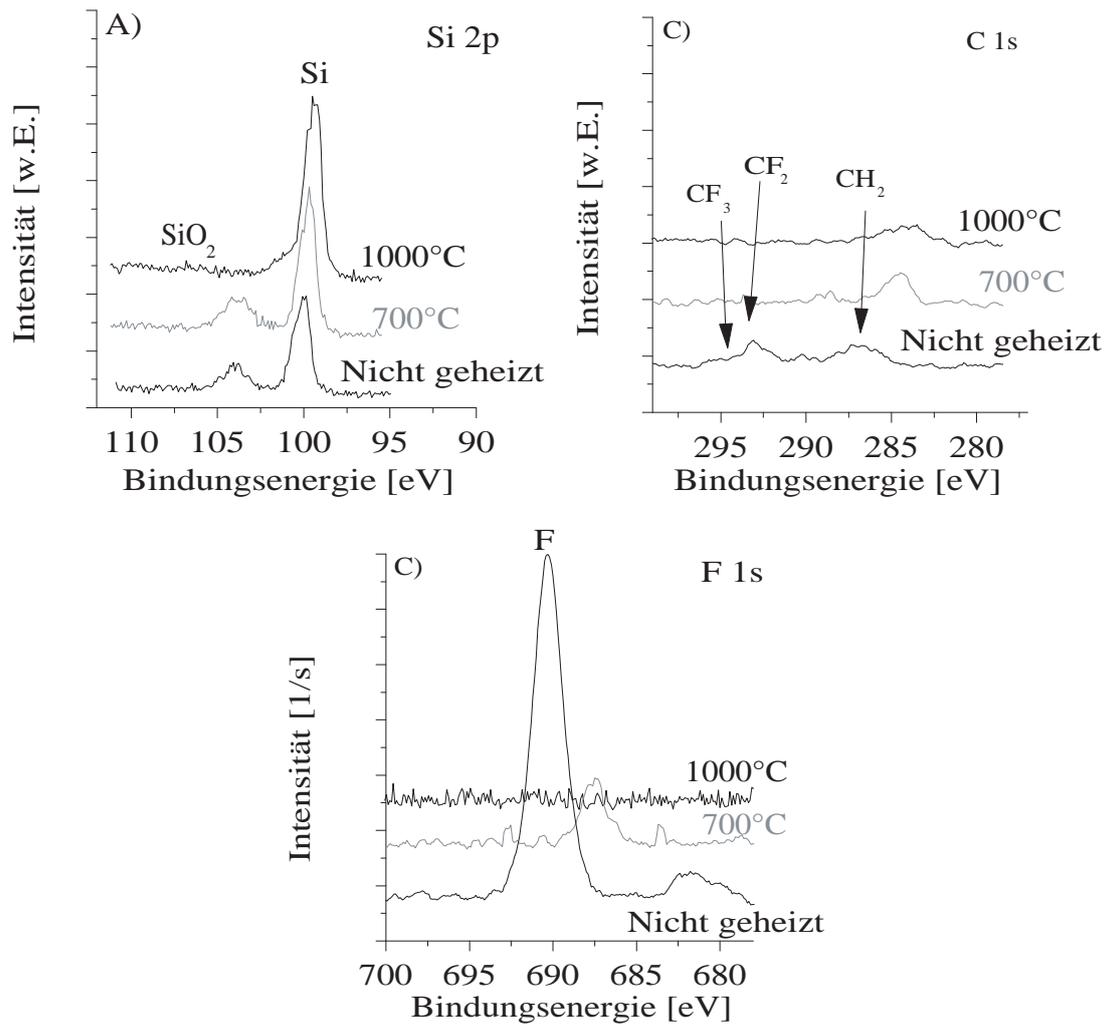


Abbildung 4.4: Ausschnitte aus dem XPS-Spektrum der FDTS-bedeckten Proben vor und nach 5-minütigem Heizen auf 700°C und 1000°C. Aufgetragen ist die Intensität über der Bindungsenergie für den Si 2p-Peak (A), den C 1s-Peak (B) und den F-Peak (C). Experimentelle Parameter wie bei OTS.

Aus 4.2.3 folgt eine Modellgleichung für die Oxiddicke:

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} \cdot \ln \left(\frac{I_{\text{Si}}^{\text{III}}}{I_{\text{Si}}^{\text{II}}} \right). \quad (4.2.4)$$

Die Schichtdicke kann nun mit $\lambda_{\text{SiO}_2} = 2,74 \text{ nm}$ zu 1,5 nm berechnet werden. Ähnlich kann die Dicke der OTS- (2,8 nm) und der FDTS-Schicht (1,2 nm) mit $\lambda_{\text{OTS}} = 3,71 \text{ nm}$ bestimmt werden [211, 213].

In einer früheren Arbeit [214] wurde bereits die Dicke von natürlich gewachsenem Oxid auf Silizium bestimmt (1,3 nm), die somit fast identisch zu der jetzt gemessenen

ist. Daraus kann man folgern, dass die Behandlung mit Piranha-Lösung keinen signifikanten Einfluss auf die Oxiddicke hat. Außerdem zeigt sich, dass die errechnete Dicke der OTS-Schicht der Moleküllänge entspricht. Somit handelt es sich bei OTS tatsächlich um eine monomolekulare Schicht.

Die errechnete Dicke der FDTS Schicht ist etwas kleiner als die Moleküllänge. Die Ursache kann in den Bindungswinkeln der Moleküle auf der Oberfläche liegen. Sind diese kleiner als 90° , ist die effektive Schichtdicke kleiner als die Moleküllänge. Eine andere Ursache könnte eine inhomogene Bedeckung sein. Dies führt dazu, dass das Siliziumsignal an einigen Stellen nicht so stark abgeschwächt wird wie an anderen, was auch zu einer geringeren berechneten Schichtdicke führt.

4.2.2 Charakterisierung mittels Kontaktwinkeln

Die Messung der statischen Kontaktwinkel erfolgte an einem Messplatz am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau. Der Messplatz ist mit einer CCD-Kamera ausgestattet, die an einen PC angeschlossen ist. Die Kamera besitzt ein lichtstarkes Objektiv mit großer Brennweite. Dieser Aufbau ermöglicht Aufnahmen mit guter Tiefenschärfe. Die Beleuchtung erfolgt durch eine spezielle homogene flächige Lichtquelle, welche auswertbare Aufnahmen ermöglicht, für eine Beispielaufnahme siehe Abbildung 4.5. Die Bestimmung der Kontaktwinkel aus den Aufnahmen erfolgte mit der Software SurfTens der OEG GmbH. Diese nähert den Tropfen als Kugel an.

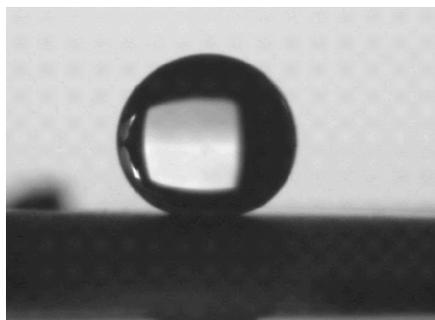


Abbildung 4.5: Wassertropfen mit einem Volumen von $1,5\mu\text{l}$ auf einer hydrophobisierten Kupferfolie (NT-TW-HTE). Der Kontaktwinkel beträgt hier 150° .

4.2.2.1 Charakterisierung der glatten Oberflächen

Auf OTS- und auf FDTS-bedecktem Silizium wurden die Kontaktwinkel mit Wasser, Hexadekan, α -Bromonaphtalen und Methylenjodid gemessen, deren polare und dispersive Oberflächenenergien in nachfolgender Tabelle zu finden sind:

Flüssigkeit:	γ^d [mJ/m ²]	γ^p [mJ/m ²]	Summenformel
Hexadekan	27,6	0	C ₁₆ H ₃₄
α -Bromonaphtalen	44,6	0	C ₁₀ H ₇ Br
Methylenjodid	48,5	2,3	CH ₂ J ₂
Wasser	21,8	51	H ₂ O

Mit den gemessenen Kontaktwinkeln und Gleichung 2.3.9 können die Oberflächenenergien der Festkörper berechnet werden. Dazu wurde zunächst der unpolare Anteil der Oberflächenspannung aus den Kontaktwinkeln von Hexadekan, α -Bromonaphtalen und Methylenjodid berechnet. Anschließend konnte der polare Anteil aus dem Wert für Wasser ermittelt werden.

OTS				
Flüssigkeit	Kontaktwinkel [°]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]	
Methylenjodid	71	21,3		
α -Bromonaphtalen	62	24,1		
Hexadekan	38	22,1		
Wasser	110			2,4

FDTS				
Flüssigkeit	Kontaktwinkel [°]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]	
Methylenjodid	101	8		
α -Bromonaphtalen	77	17		
Hexadekan	68	13		
Wasser	110			1,8

HDT				
Flüssigkeit	Kontaktwinkel [°]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]	
Methylenjodid	68	23		
Wasser	107			1,8

Alle Systeme zeigen sehr niedrige polare Anteile der Oberflächenenergie, so dass Kontaktwinkel mit polaren Flüssigkeiten sehr hoch sind. Die relativen Messunsicherheiten für diese Werte liegen bei nahezu 100%, was mittels vergleichender Messungen mit anderen polaren Flüssigkeiten ermittelt wurde [82].

OTS hat mit $\gamma_s^d = 22,5 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ vergleichsweise hohe Werte und eine geringe Streuung, was auf eine homogene Schicht hinweist. HDT ist von der Molekularstruktur OTS sehr ähnlich und weist folglich auch fast identische Oberflächenenergien auf.

FDTS zeigt mit $\gamma_s^d = 13 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ zwar geringere Werte aber eine höhere Streuung. Dies ist ähnlich zu früheren Untersuchungen an PTFE-Schichten. Darin ergab sich für PTFE $\gamma_s^d = 16 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$ und $\gamma_s^p = 1 \pm 1 \text{ mJ/m}^2$ [82]. Erklären kann man dies sicherlich auch mit der ähnlichen Molekularstruktur. Beide Schichten haben einen hohen Anteil an CF-Gruppen.

4.2.2.2 Charakterisierung der ultrahydrophoben Oberflächen

Auf den ultrahydrophoben Oberflächen wurden die Kontaktwinkel mit Wasser gemessen. Diese waren im Einzelnen:

- Für das strukturierte PTFE $170^\circ \pm 4^\circ$,
- Für das hydrophobisierte NT-TW-HTE $150^\circ \pm 5^\circ$,
- Für das hydrophobisierte NT-TO-HTE $130^\circ \pm 7^\circ$ [82].

Die Kontaktwinkel sind im Gegensatz zu den glatten Oberflächen deutlich vergrößert, was in der Verringerung der Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche begründet liegt. Das Wenzelverhältnis ist kleiner als 1, siehe Abschnitt 2.3.3. Strukturiertes PTFE weist den den größten Kontaktwinkel mit Wasser auf, was zwei Ursachen hat. Zum einen hat (glattes) PTFE eine niedrigere Oberflächenenergie als Hexadecanthiol, die Substanz, mit der die Kupferfolien hydrophobisiert wurden. Zum anderen ist das Rauigkeitsverhältnis auf den spitzen Strukturen der strukturierten PTFE-Oberfläche vermutlich deutlich kleiner als auf den Kupferfolien, was wiederum zu höheren Randwinkeln führt.

Insbesondere auf den Kupferfolien wurde eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Verweildauer des Tropfens auf der Oberfläche gemessen [82]. War der gemessene Randwinkel auf NT-TW-HTE anfangs 158° , betrug er nach 5 min nur noch 148° , was in den oben gemachten Angaben berücksichtigt wurde. (Die Abrisskraftmessungen, für welche die Randwinkel interessant sind, dauerten in der Regel 2 bis 3 Minuten)

Randwinkel sind immer Gleichgewichtszustände. Im Falle der Folien könnte es sein, dass der Tropfen langsam in die Täler eindringt, er kriecht. Dadurch sinkt der Kontaktwinkel und es kommt zu der beobachteten Abhängigkeit. Eine andere Ursache liegt in der Verdunstung des Tropfens, so dass man nach einigen Minuten eigentlich den Rückzugswinkel misst.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

Zur Einführung wird hier die Abhängigkeit der Reibungskraft F_f von der relativen Luftfeuchte für hydrophiles Silizium und Silizium beschichtet mit hydrophobem FDTS gezeigt. Vor dem Experiment wurde die Probenkammer 14h mit einem Trockenmittel getrocknet. Dann wurde die Luftfeuchtigkeit durch Zuführung von feuchter Luft langsam (mit etwa 10% rel.LF/h) erhöht. Die gezeigten Messungen wurden bei konstanter Gleitgeschwindigkeit ($v = 6,6 \mu\text{m/s}$, Hub: $100 \mu\text{m}$, Frequenz: $0,033 \text{ Hz}$), externer Last ($F_n = 500 \mu\text{N}$) und Raumtemperatur ($T = 23^\circ\text{C}$) durchgeführt. Gegenkörper war in den Messungen an Luft immer die hydrophile Siliziumkugel.

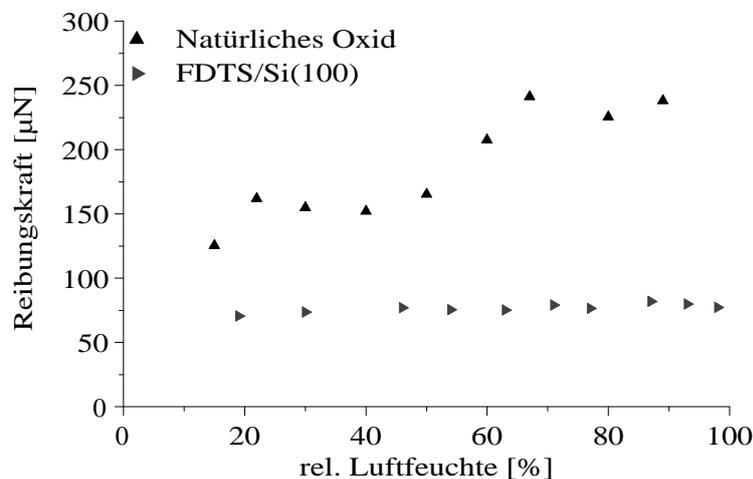


Abbildung 5.1: Reibungskraft als Funktion der Luftfeuchtigkeit für hydrophiles Silizium und Silizium beschichtet mit hydrophobem FDTS. Die Gegenprobe war eine hydrophile Siliziumkugel. (Exp. Parameter: $v = 6,6 \mu\text{m/s}$, $F_n = 500 \mu\text{N}$, $T = 23^\circ\text{C}$)

An Luft führte eine erhöhte Luftfeuchte bis zu etwa 70% zu einer Erhöhung der Reibung an den benetzenden Proben. Eine weitere Erhöhung der Luftfeuchte führt zu einem leichten Abfall der Reibungskraft. Die Reibungskraft von FDTS ändert sich nicht. Es wird bestätigt, dass die Umgebungsbedingungen und die Terminierung einen starken Einfluss auf die mikrotribologischen Eigenschaften haben. Besonders der Einfluss des Wassers ist im Mikro- und Nanobereich sehr ausgeprägt.

Die zwei Hauptanteile der Reibungskraft im hydrophilen Mikrokontakt sind die Adhäsionskraft, die die Normalkraft erhöht, und die viskose Wechselwirkung der Flüssigkeitsschichten, die auf der Oberfläche gebunden sind [14,16,174]. Eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit führt zu einer Zunahme der Wasserschichtdicke und mit ihr zu einem Anstieg der Kapillarkraft. Das ist eigentlich widersprüchlich, da Gleichung 2.3.16 unabhängig von der Schichtdicke ist. Dieser Effekt ist nur zu verstehen, wenn man eine gewisse Rauigkeit der Probenoberfläche berücksichtigt [23]. Bei niedrigen Luftfeuchten, ist das Wasser nur in Tälern zu finden und es bilden sich mehrere kleine Kapillarröhren, die die Proben verbinden. Bei höheren Luftfeuchten bildet sich schließlich ab einem kritischen Wert ein großer Kapillarröhren, der einen starken Anstieg der Adhäsion zur Folge hat [23].

Ein weit ausgeprägter Abfall der Reibungskraft bei hohen Luftfeuchten (> 60%) wurde bei Experimenten mit dem AFM an SiO₂-Proben beobachtet [174]. Erklärt wurde dieser Abfall mit der Bildung von mehrlagigen Wasserschichten im Kontakt, die die viskose Wechselwirkung verringern und mit einer Abnahme der Adhäsionskraft bei hohen Schichtdicken. Ähnliche Effekte könnten hier auch auftreten. Jedoch soll der leichte Abfall der Reibungskraft bei 80% und 90% an dieser Stelle nicht überbewertet werden.

Nicht benetzende Proben zeigen keine derart starke Abhängigkeit der Reibungskraft von der relativen Luftfeuchte. Die Reibungskraft ist deutlich kleiner. Ursachen sind die verringerte Adhäsion und ein leichteres Gleiten der Wasserschicht auf der Kugel über die SAMs, worauf aber später noch genauer eingegangen werden soll. SAMs sind offenbar ein geeignetes Schmiermittel für MEMS.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der tribologischen Messungen vorgestellt und diskutiert. Insbesondere sind das die tribologischen Eigenschaften von Silizium und Silizium bedeckt mit hydrophoben SAMs an Luft (Abschnitt 5.1) und der Einfluss der Benetzbarkeit auf Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten (Abschnitt 5.2).

5.1 Tribologische Eigenschaften an Luft

Zunächst sollen die tribologischen Eigenschaften an Luft gezeigt werden. Von besonderem Interesse ist hier die Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit und der Rauigkeit. Zur Senkung der Reibungskraft und der Adhäsion wurden hydrophobe selbstorganisierte organische Monoschichten appliziert, deren Lebensdauer als Funktion der Rauigkeit und der Luftfeuchtigkeit ermittelt wurde. Die im folgenden gezeigten Untersuchungen wurden mindestens drei mal wiederholt.

5.1.1 Reibung als Funktion der Last

Die Reibungskraft F_f wurde als Funktion der externen Last F_n für die unterschiedlichen Materialien gemessen, siehe Abb. 5.2. Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden bei einer konstanten Gleitgeschwindigkeit von $6,6 \mu\text{m/s}$ und einer relativen Luftfeuchte von 40% bei Raumtemperatur aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind Fits zu den experimentellen Daten.

Die Reibung der mit der Monolage bedeckten Proben ist bis zu zehn Mal niedriger (OTS) verglichen mit dem Substratmaterial. Bei letzterem wurde bei einer externen Last 0 eine endliche Reibungskraft aufgrund der Kapillarkraft [14, 29] gemessen, was für die hydrophoben Monolagen nicht beobachtet wurde. Die Reibungskraft F_f wurde mit Hilfe der eingeführten Kontaktflächen- und Scherspannungsmodelle angepasst. Sie ist proportional der Kontaktfläche A_c gemäß dem Bowden-Tabor-Modell (Gleichung 2.4.2: $F_f = \tau A_c$).

Die Kontaktfläche der Kugel mit dem Substratmaterial kann mit dem JKR-Modell gefittet werden, siehe Abschnitt 2.5. Es ist gültig für den Kontakt von Kugeln mit relativ hoher Adhäsion und großem Radius [215]. Man erhält:

$$F_f = \tau A_c = \tau \pi \left[\frac{R}{K} \left(F_n + 3\pi R w_a + \sqrt{6\pi R w_a F_n + (3\pi R w_a)^2} \right) \right]^{2/3}. \quad (5.1.1)$$

Streng genommen müsste mit dem Maugis-Modell gerechnet werden. Sowohl JKR- als auch DMT-Modell sind Spezialfälle. Ein Übergangparameter entscheidet über die Anwendbarkeit [115, 116]. Eine Überschlagsrechnung angewendet auf das tribologische System Siliziumkugel mit Durchmesser 1 mm gegen Ebene zeigt allerdings die Gültigkeit von JKR. Definiert man zwei Parameter $A = \tau_0 \pi (R/K)^{2/3}$ und $C = 3\pi R w_a$, schreibt sich Gleichung 5.1.1:

$$F_f = A \left[F_n + C + \sqrt{2CF_n + (C)^2} \right]^{2/3}. \quad (5.1.2)$$

Die Reibungskraft- Normalkraftkurve wurde mit Gleichung 5.1.2 angepasst. Es ergab sich allerdings, dass durch Einführung eines linearen Gliedes in Gleichung 5.1.3 eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten erreicht werden kann. Sie modifiziert sich zu:

$$F_f = A \left[F_n + C + \sqrt{2CF_n + (C)^2} \right]^{2/3} + BF_n. \quad (5.1.3)$$

Durch Anpassen erhält man: $A = 2,57 \mu\text{N}^{1/3}$, $C = 93,97 \mu\text{N}$, $B = 0,16$. A ist ein Maß für die Scherspannung, während C ein Maß für die Adhäsion darstellt. Ursache der hohen Adhäsion ist bei dem hydrophilen Substratmaterial die Kapillarkraft, die man mittels Gleichung 2.3.16 mit ca. $400 \mu\text{N}$ abschätzen kann. Allerdings nur bei idealer Benetzbarkeit mit sehr kleinen Kontaktwinkeln und bei hoher Luftfeuchte, wie sich schon in der Einführung in das Kapitel zeigte.

Der Parameter B gibt im Prinzip die Abweichung vom JKR-Modell an. Bei hohen Normalkräften überwiegt B . Das heißt, die Reibungskraft hängt dann linear

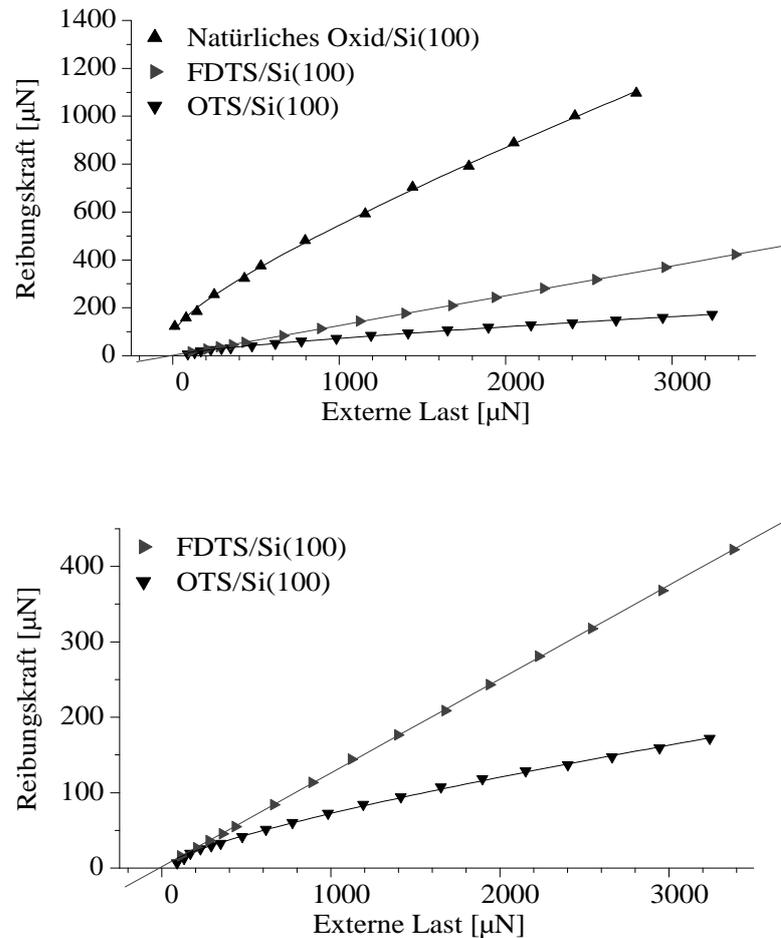


Abbildung 5.2: Reibung zwischen Siliziumkugel und SAMs als Funktion der externen Last für die verwendeten Proben. Die Dreiecke zeigen die Reibung des Substratmaterials zum Vergleich. (Exp. Bedingungen: $v = 6,6 \mu\text{m/s}$, relative Luftfeuchte 40%, Gegenprobe: hydrophile Siliziumkugel)

von der Normalkraft ab. Es kann damit erklärt werden kann, dass das JKR-Modell nur bei kleinen Deformationen gültig ist. Außerdem ist die Kugel nicht ideal glatt ($R_a \approx 1 \text{ nm}$), was eine andere Erklärung sein kann, siehe auch Abschnitt 5.1.3. Eine gewisse Rauigkeit der Kugel würde auch erklären, dass die Adhäsionskraft kleiner ist als die theoretisch mögliche Kapillarkraft [23].

Für die OTS- und FDTS-bedeckten Proben ist das JKR-Modell nicht gültig. Durch die Hydrophobität der Oberfläche spielen Kapillarkräfte keine Rolle mehr. Zusätzlich zeigten die Kontaktwinkelmessungen, dass die Oberflächen sehr unpolar sind. Die Wechselwirkung mit polaren Oberflächen, wie der hydrophilen Gegenpro-

be, ist folglich sehr klein.

Die Kontaktfläche der Kugel mit der flachen Probe kann für OTS mit dem Hertz-Modell gefittet werden. Zusammen mit Gleichung 2.4.2 ergibt sich:

$$F_{f,OTS} = \tau\pi \left(\frac{R}{K}\right)^{(2/3)} F_n^{2/3} = AF_n^{2/3}. \quad (5.1.4)$$

Für FDTS ergab sich ein linearer Zusammenhang der Reibung von der externen Last:

$$F_{f,FDTS} = BF_n. \quad (5.1.5)$$

Beide Gleichungen wurden mit den beiden Fitparametern A und B angepasst. Sowohl A als auch B werden noch in Abschnitt 5.1.2 als Funktion der Gleitgeschwindigkeit gezeigt.

Die Reibung ist proportional der Normalkraft für FDTS und für OTS proportional der Kontaktfläche, die nach dem Hertzschen Kontaktmodell berechnet werden kann. Die Kontaktwinkelmessungen ergaben niedrigere Oberflächenenergien für FDTS. Folglich ist die Adhäsion zwischen Kugel und flacher Probe am geringsten, wenn sich auf letzterer FDTS befindet. Trotzdem ist die Reibungskraft für eine konstante externe Last höher für FDTS als für OTS, was gut mit vorherigen Untersuchungen übereinstimmt, siehe Abschnitt 2.7.2.3.

Die Fluorkarbonketten haben einen größeren Durchmesser als die Alkylketten von OTS [168], was zu einer geringeren Ordnung und somit zu mehr Defekten führt. Weiterhin sind die FDTS-Ketten kürzer als die OTS-Ketten, was eine kleinere van der Waals Energie pro Kette zur Folge hat [28], was wiederum zu mehr Defekten führt. Die geringere Ordnung und höhere Anzahl von Defekten konnte mit einer höheren Reibung und einem niedrigeren Elastizitätsmodul in Verbindung gebracht werden [37].

Schwieriger zu erklären ist die lineare Abhängigkeit der Reibung von der Last für FDTS, die in allen durchgeführten Untersuchungen beobachtet wurde. Es ist zu vermuten, dass sich die Kontaktfläche von FDTS mit der Kugel linear vergrößert und nicht nach dem Hertz-Modell wie für OTS. Ursachen könnten eine geringere Elastizität der Monolage oder eine höhere Rauigkeit sein. Die geringere Elastizität könnte mit den kleineren van der Waals Energien pro Kette zusammen hängen.

Die SAM-bedeckten Oberflächen sind im Gegensatz zur Kugel nicht mit einem Wasserfilm bedeckt. Zwischen hydrophoben Oberflächen wäre Wasser wegen der hydrophoben Anziehung nicht stabil, was zu Festkörperreibung führen würde. Die hier gezeigten Messungen wurden mit einer wasseranziehenden Kugel und den entnetzenden SAMs durchgeführt. Die Haftung des Wassers an die SAMs ist nur gering. Es ist zu vermuten, dass die Scherung selbst zwischen Wasserfilm und SAMs stattfindet

5.1.2 Reibung als Funktion der Geschwindigkeit

Die Reibung wurde als Funktion der Geschwindigkeit ($v = 0,2..400 \mu\text{m/s}$) bei einer externen Last von $400 \mu\text{N}$ für das hydrophobe FDTS und OTS sowie für das hydrophile Substratmaterial gemessen, siehe Abbildung 5.3. Die Frequenz der oszillierenden Messbewegung wurde dazu von $0,001$ bis 2 Hz variiert. Der Hub betrug dabei $100 \mu\text{m}$. Die Gegenprobe war wieder die hydrophile Siliziumkugel.

Die Mikroreibung verringert sich mit steigender Gleitgeschwindigkeit für das hydrophile Oxid. Starke Gleit-Haft-Effekte (stick-slip) wurden für Geschwindigkeiten kleiner als $2 \mu\text{m/s}$ gemessen. Für die hydrophoben Oberflächen erhöht sich die Reibungskraft proportional zu $\log v$. Bei der hydrophoben Probenpaarung wurden außerdem keine Gleit-Haft-Effekte festgestellt, siehe Abbildung 5.4.

Kugel und Substratmaterial sind hydrophil und deshalb mit einem dünnen Wasserfilm bedeckt. Kapillarröhre sind ein wesentlicher Beitrag zur Reibungskraft für die hydrophile Probenpaarung. Bei höheren Gleitgeschwindigkeiten können sie sich nicht aufbauen. Dadurch verringern sich die Adhäsion und die Scherspannung [148].

Für die Gleit-Haft-Effekte gibt es verschiedene Ursachen. In [14] wird Wasser in begrenzter Geometrie für diese Effekte verantwortlich gemacht. In der Haftphase verhält sich das Wasser festkörperartig während es sich in der Gleitphase flüssigkeitsartig verhält. Bei einer tribologischen Paarung darf aber auch das Gesamtsystem nicht außer acht gelassen werden. Durch geeignete Wahl von äußeren Parametern können derartige Effekte vermieden werden.

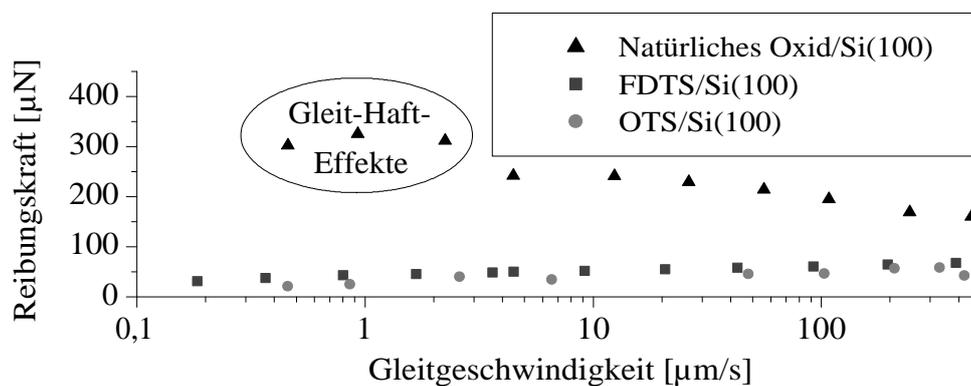


Abbildung 5.3: Reibung als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei einer externen Last von $400 \mu\text{N}$ für das hydrophobe FDTS und OTS sowie für das hydrophile Substratmaterial. Die Datenpunkte im Kreis entsprechen der statischen Reibung in der Stick-Phase. Relative Luftfeuchte: 35%-40%.

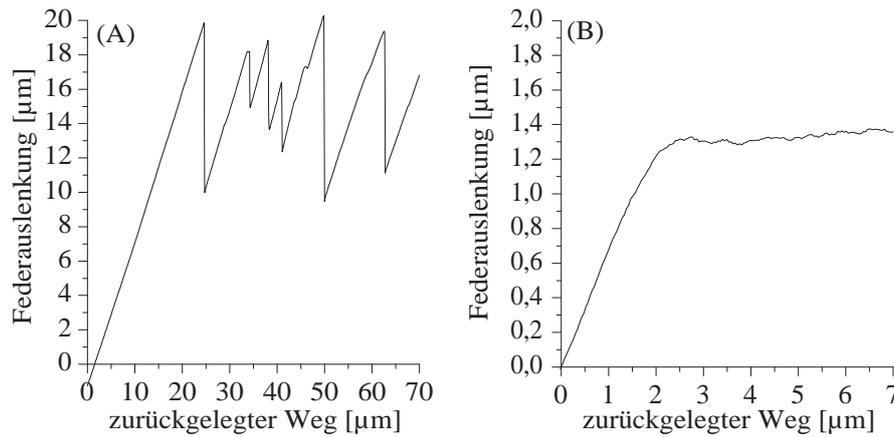


Abbildung 5.4: Signal an der Feder als Funktion des zurückgelegten Weges bei einer Gleitgeschwindigkeit von ca. $1 \mu\text{m/s}$ für die hydrophile Probenpaarung (A). Für die hydrophil/hydrophobe Probenpaarung (B). Starke Reibungsinstabilitäten konnten bei der hydrophilen Probenpaarung beobachtet werden, während bei den SAMs unter keinen Umständen Stick-Slip auftraten.

5.1.2.1 Reibungsinstabilitäten als Systemeigenschaft

Die Bewegung der an die Feder befestigten Kugel und damit die Messbewegung kann durch die Newtonschen Gleichungen (Kraft = Masse \times Beschleunigung) beschrieben werden, zur Nomenklatur siehe Abbildung 5.5:

$$m\ddot{x} + F_f - kx = 0. \quad (5.1.6)$$

Hat die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Reibung einen negativen Gradienten, kann man leicht zeigen, dass kleine Fluktuationen in der Bewegung zu einer Haftphase führen. Positive Gradienten, wie bei den SAMs, hingegen führen zu einer sich selbst stabilisierenden Bewegung.

Führt man diese Überlegungen weiter, so kann man zeigen, dass sowohl Gleitgeschwindigkeit als auch die Federkonstante einen großen Einfluss auf das Auftreten und die Amplitude der Gleit- Haft- Effekte haben. Abbildung 5.6 zeigt Gleit- Haft- Effekte auf den benetzenden Proben als Funktion der Gleitgeschwindigkeit. Die Messungen wurden mit zwei Federn unterschiedlicher Federkonstante ausgeführt.

Es zeigte sich, dass die Amplitude mit wachsender Gleitgeschwindigkeit abnimmt. Dies liegt darin begründet, dass sich in der Haftphase bei wachsender Geschwindigkeit schneller Energie aufbaut und so zu einem früheren Losreißen führt.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei geeigneter Wahl der Feder, speziell mit höheren Federkonstanten, die Reibungsinstabilitäten ganz vermieden werden können. Bei einer Federkonstanten von $11,7 \text{ N/m}$ traten sie noch auf, bei 40 N/m

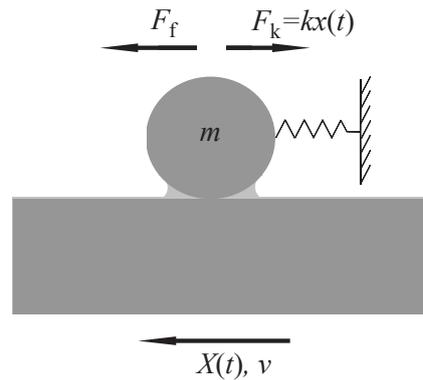


Abbildung 5.5: Das verwendete Tribosystem aus mechanischer Sicht. Es besteht aus der Probenpaarung, die sich wie folgt verhält: Auf die Kugel wirkt die durch die Bewegung der unteren Probe induzierte Reibungskraft F_f . Bewegt wird die Masse m (nicht nur die Kugel, sondern auch Teile der Feder). Die Kugel ist mit der Feder, Federkonstante k , verbunden. Die Auslenkung x der Feder wird gemessen. Die Federkraft kx wirkt zusätzlich auf die Kugel.

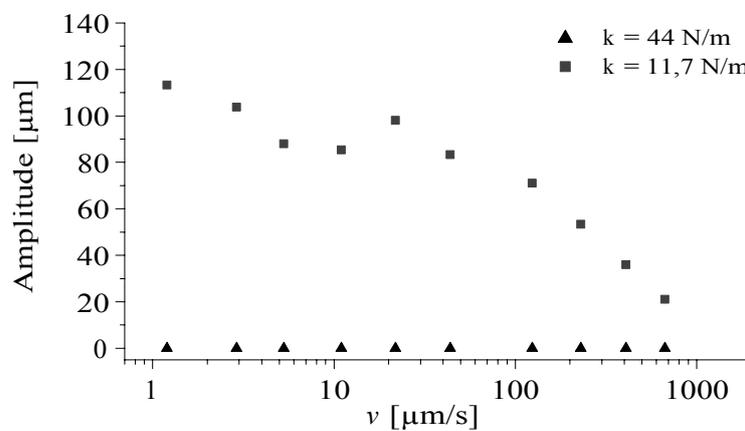


Abbildung 5.6: Amplitude der Gleit-Haft-Effekte als Funktion der Gleitgeschwindigkeit, gemessen mit zwei Federn unterschiedlicher Federkonstante. Si(100) gegen Si-Kugel, r.H. = 40%, $F_n = 324 \mu\text{N}$, Raumtemperatur.

konnten sie nicht mehr beobachtet werden. Ist das System insgesamt steifer, dann führen kleine Fluktuationen nicht mehr zu einer Haftphase, da die Federkraft schnell-

ler wächst als die Reibungskraft durch die sich verändernde Gleitgeschwindigkeit.

Für Grundlagenuntersuchungen wären weiterführende Messungen wertvoll [216]. Speziell sollten Federn verwendet werden, deren Federkonstante das Intervall von 10 bis 40 N/m abdecken, um Amplitude und Frequenz dieser Effekte als Funktion von Federkonstante und Gleitgeschwindigkeit zu beschreiben. Außerdem wäre der Einfluss der Normalkraft und der Umgebungsbedingungen interessant. Da die Federkonstante der verwendeten Glasfedern über die Stegbreite leicht modifiziert werden kann, ohne dass sich die Masse des Systems wesentlich ändert, könnten hier leicht weitere Messungen durchgeführt werden.

5.1.2.2 Weitere Messungen an SAMs

Reibungs-Last-Kurven wurden für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten im Bereich von 500 nm/s (2,5 mHz) bis zu 300 $\mu\text{m/s}$ (1,5 Hz) aufgenommen, siehe Abbildungen 5.7 und 5.8. Gegenkörper war wieder die hydrophile Siliziumkugel. In Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, dass die Reibungskraft für FDTS linear von der Normalkraft abhängt und für OTS proportional zur Kontaktfläche ist, die nach dem Hertzschen Kontaktmodell berechnet werden kann. Dies wurde für die verwendeten Gleitgeschwindigkeiten bestätigt.

Alle Reibungs-Last-Kurven wurden mit den Gleichungen 5.1.4 und 5.1.5 angepasst. Fitparameter sind A für OTS und B für FDTS. Sowohl A als auch B können Abbildungen 5.9 und 5.10 entnommen werden. Ein Anstieg mit wachsender Gleitgeschwindigkeit ist klar zu erkennen. Für A wird bei ca. 44 $\mu\text{m/s}$ ein Plateau erreicht.

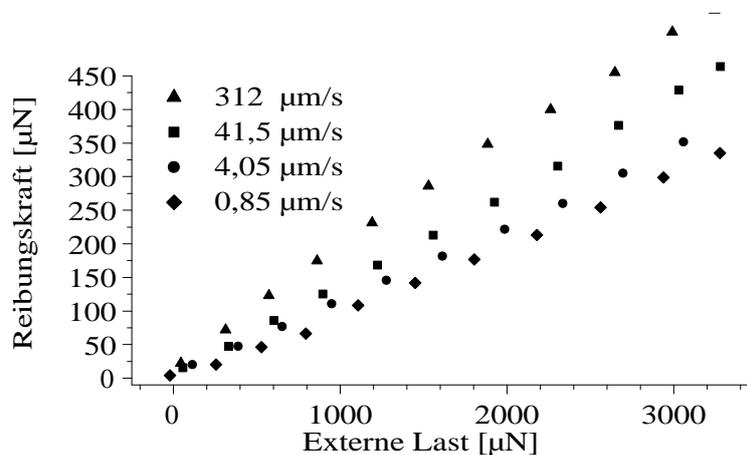


Abbildung 5.7: Reibung als Funktion der Last bei unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten für FDTS. Relative Luftfeuchte: 35-40%. Dar gestellt sind nur 4 von den jeweils zehn gemessenen Kurven.

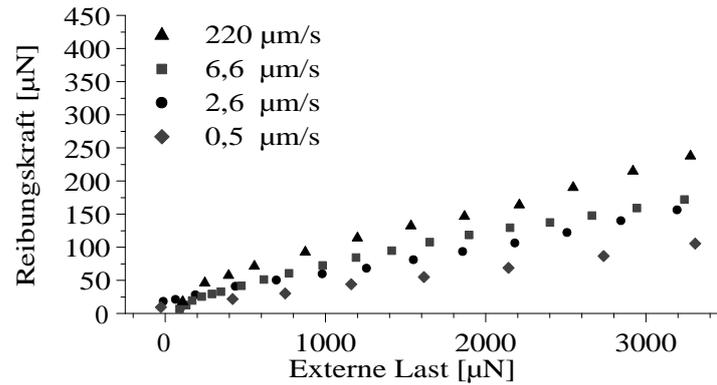


Abbildung 5.8: Reibung als Funktion der Last bei unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten für OTS. Relative Luftfeuchte: 35-40%. Dargestellt sind 4 von den jeweils zehn gemessenen Kurven.

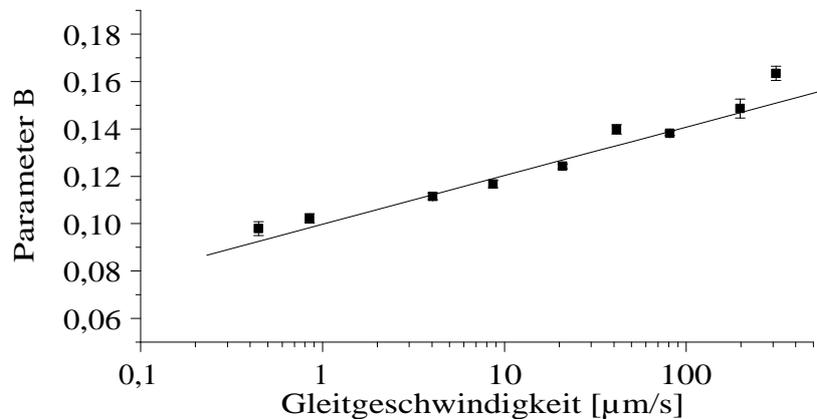


Abbildung 5.9: Fitparameter B für FDTS als Funktion der Geschwindigkeit. In diesem Fall entspricht B dem Reibungskoeffizienten.

Die zwei Parameter sind direkte Maße für die Reibungskraft. Multipliziert man A mit $F_n^{2/3}$ oder B mit F_n kann man sie für OTS und FDTS errechnen. Andererseits gilt für OTS Gleichung 2.5.1 $A_c = \pi (R/K)^2 F_n^{2/3}$ für die Kontaktfläche. Man erhält für die Reibungskraft:

$$F_f = AA_c \left(\frac{K}{R} \right)^{2/3}. \quad (5.1.7)$$

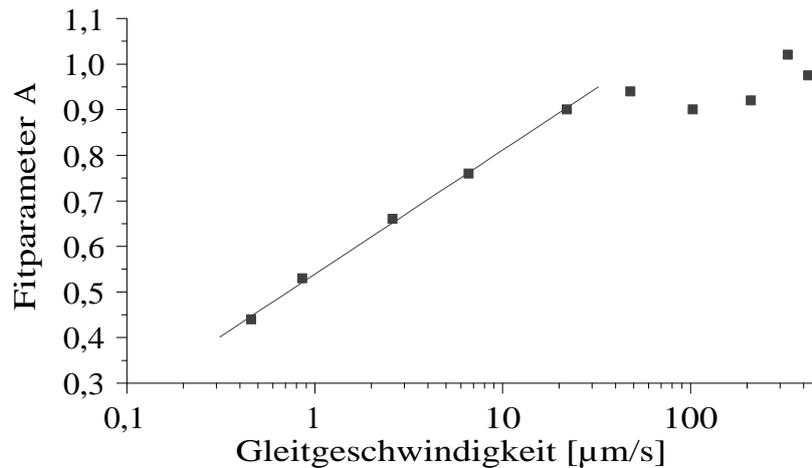


Abbildung 5.10: Fitparameter A für FDTS als Funktion der Geschwindigkeit.

Da K und R Konstanten sind, heißt das, dass der Anstieg der Reibungskraft mit der Gleitgeschwindigkeit größer ist für höhere Normalkräfte. Er ist direkt proportional zu $\log v$ und A_c . Dieselbe Diskussion kann man unter der Annahme für FDTS führen, dass sich die Kontaktfläche linear mit der Last vergrößert.

Der Anstieg der Reibung mit der Gleitgeschwindigkeit wird mit der Viskoelastizität der Monolage erklärt. Die Moleküle unter der Kugel werden zusammengepresst und adsorbieren auf der Oberfläche der Kugel. Diese Adsorptionsenergie muss überwunden werden, damit die Bewegung starten kann. Durch höhere Normalkräfte steigt die Kontaktfläche und proportional dazu die Anzahl der Moleküle, die in diesem Prozess involviert sind. Dadurch wird der Anstieg der Reibungskraft mit der Gleitgeschwindigkeit größer. Das ist eine typische Eigenschaft viskoser Reibung.

Maximale Energiedissipation tritt auf, wenn die charakteristische Relaxationszeit der Monolage in derselben Größenordnung wie die Zeit für einen Reibvorgang ist, womit das Plateau bei $44 \mu\text{m/s}$ zu erklären ist. Es wäre interessant zu sehen, ob für FDTS auch ein Plateau erreicht werden kann. Bei $500 \mu\text{m/s}$ ist allerdings der sinnvolle Messbereich erreicht.

Anwendbarkeit der Ergebnisse

Hochgenaue Positioniersysteme deren Verhältnis von Verfahrbereich zur Genauigkeit mehr als sieben Dekaden umfasst, werden nicht nur für die Entwicklung, Fertigung und Qualitätssicherung von MEMS sondern auch in der Elektronenstrahl- und Röntgenlithographie, der Nanoimprinting Lithographie, der Nanostrukturierung und Biotechnologie benötigt. Die Positioniersysteme müssen Eigenschaften aufweisen, wie z.B. Stick - Slip - Freiheit und atomare Ebenheit der Führungssysteme.

Dadurch werden Bewegungen im sub - nm - Bereich realisierbar. Zusätzlich werden Führungsfehler, wie z.B. Höhen- und Seitenschlag, vermeidbar [217, 218].

Herkömmliche Präzisionsantriebe erfüllen diese Forderungen nur teilweise. Mechanische Führungen, deren Grenzen durch die Fertigungsgenauigkeit festgelegt sind, erreichen z.B. einen minimalen Höhen- und Seitenschlag von $1\ \mu\text{m}$ bei 20 mm Führungslänge. Die Führungsgenauigkeiten von Luftlagern liegen bei maximal 500 nm, da diese von der Oberflächengenauigkeit der Statorplatte und der Steifigkeit der Luftspalte der Lager abhängen [217, 218].

Diese Überlegungen führten zur Entwicklung eines neuen Führungsprinzips (ein Verbundprojekt zu dessen Verwirklichung wurde genehmigt [218]), das einerseits die Forderungen nach hoher Ebenheit und Stick - Slip - Freiheit erfüllt und sich andererseits mit geeigneten Antriebs- und Sensorsystemen kombinieren lassen, so dass hochgenaue integrierte Antriebe entstehen [218]. Die notwendigen Genauigkeiten für die Führungen werden aus Oberflächen abgeleitet werden, die von sich aus extrem eben sind (wie das untersuchte Silizium).

Problematisch bei solch extrem glatten Flächen ist die hohe Adhäsion beider aufeinander liegender Flächen. Die Flächen kleben aufeinander und verhindern eine relative Bewegung. Um dieser Erscheinung zu begegnen, kann man die Oberflächen mit einer Trennschicht versehen, die jedoch nicht die Ebenheit beeinflussen darf. Solche Trennschichten könnten die untersuchten SAMs sein, die dafür sorgen, dass auf Grund der geringen Rauigkeit der Trägeroberflächen und der speziellen Eigenschaften der Schicht Stick - Slip - Freiheit und geringe Reibung entstehen.

5.1.3 Einfluss der Rauigkeit auf die Reibungskraft

Die Reibungskraft F_f wurde als Funktion der externen Last für verschiedene Beschichtungen (OTS, FDTS und benetzend) und unterschiedliche Rauigkeiten ($R_{a0} = 0,1\ \text{nm}$, $R_{a1} = 0,8\ \text{nm}$, $R_{a2} = 3,5\ \text{nm}$) gemessen, siehe Abbildungen 5.11, 5.12 und 5.13. Die Siliziumkugel diente als Gegenprobe.

Bei OTS-beschichteten Proben stieg die Reibungskraft bei rauen Proben deutlich an. In Vorbereitung dieser Messreihe wurden Proben mit Rauigkeiten von ca. 5 nm verwendet, die Reibungswerte aufweisen, die für das Substratmaterial typisch sind, was auf unmittelbaren Verschleiß hinweist. Auffällig ist, dass die Reibungskraft-Last-Kurven bei OTS/ R_{a1} linear werden. Zwischen OTS/ R_{a1} und OTS/ R_{a2} wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Die kleine Differenz liegt im Rahmen der üblichen Abweichungen der Kurven untereinander.

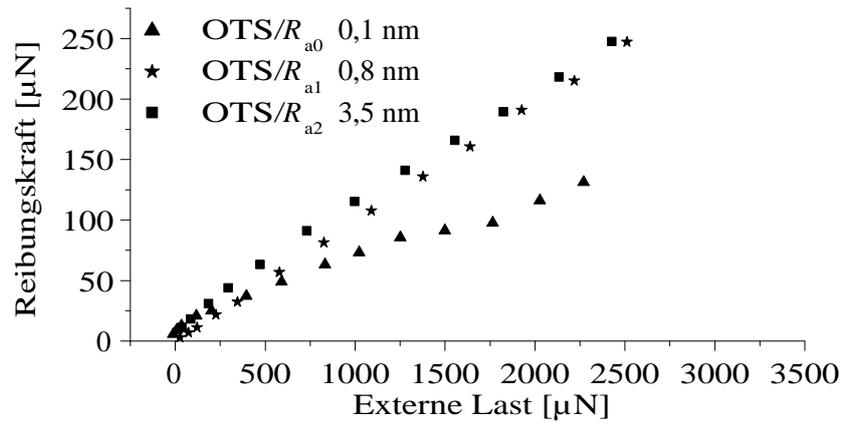


Abbildung 5.11: Reibungskraft als Funktion der externen Last und der Rauigkeit für OTS. Die Messungen wurden bei konstanter Gleitgeschwindigkeit $v = 6,8 \mu\text{m/s}$ und bei einer relativen Luftfeuchte von 40% durchgeführt.

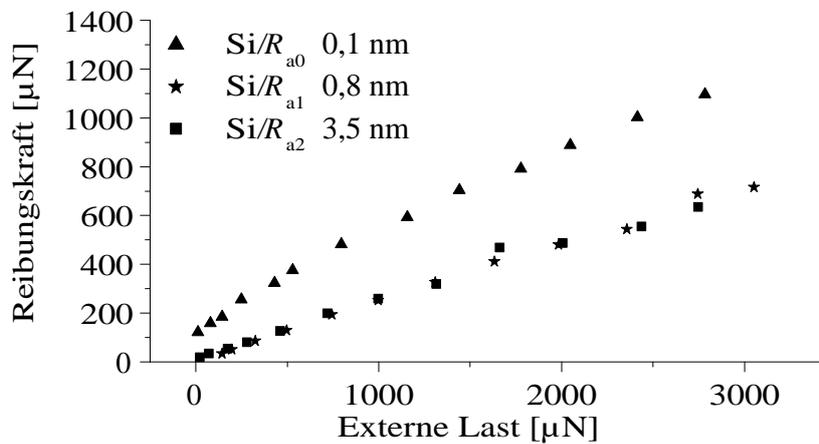


Abbildung 5.12: Reibungskraft als Funktion der externen Last und der Rauigkeit für das Substratmaterial. Die Messungen wurden bei konstanter Gleitgeschwindigkeit $v = 6,8 \mu\text{m/s}$ und bei einer relativen Luftfeuchte von 40% durchgeführt.

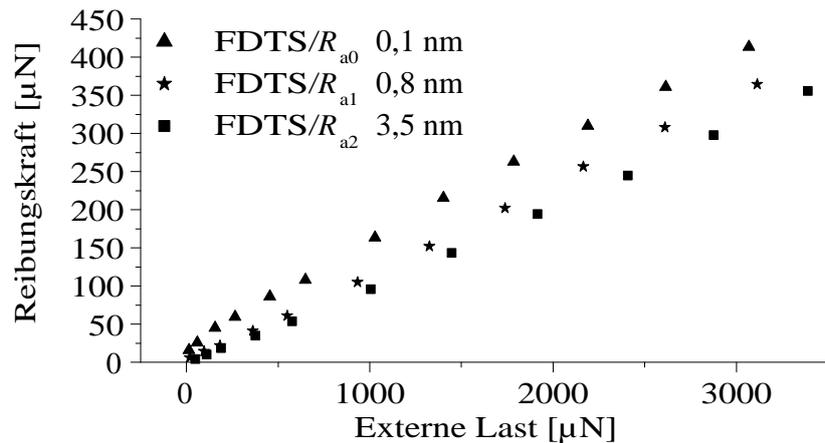


Abbildung 5.13: Reibungskraft als Funktion der externen Last und der Rauigkeit für FDTS. Die Messungen wurden bei konstanter Gleitgeschwindigkeit $v = 6,8 \mu\text{m/s}$ und bei einer relativen Luftfeuchte von 40% durchgeführt.

Anders verhalten sich das unbeschichtete Substratmaterial und die FDTS-beschichteten Proben. Für das Substratmaterial wird die Reibung durch die Aufrauung deutlich kleiner und ebenfalls linear. Wieder wurden keine großen Unterschiede in den Reibungskräften zwischen R_{a1} und R_{a2} festgestellt. Außerdem schneidet die Gerade den Ursprung. Für FDTS ist ein Abfall der Reibungskraft mit der Rauigkeit zu beobachten, der aber im Vergleich zu den anderen Messungen kleiner ist.

Die Gemeinsamkeit der Ergebnisse ist die Linearisierung der Reibungskraft-Last-Kurven. Bei der Berührung rauer Oberflächen kommt es zur Ausbildung von Punktkontakten. Es kann gezeigt werden, dass dann die reale Kontaktfläche proportional der Normalkraft wird [49, 117]. Außerdem ist sie dann kleiner als die scheinbare Kontaktfläche. Da die Scherspannung nur über der realen Kontaktfläche wirken kann [109], ist die Proportionalität wahrscheinlich der Grund für die beobachtete Linearisierung.

Mit der Kontaktfläche verkleinert sich die Kapillarkraft für die hydrophilen Proben, da der Kontakt nur noch auf der Spitze der Unebenheiten stattfindet [14], was die Ursache dafür ist, dass die Kurven in Abbildung 5.12 den Ursprung schneiden, da sich die Adhäsion stark verringert hat.

Nimmt man konstante Scherspannung zwischen den zwei unbeschichteten Festkörpern an, so könnte die Verminderung der Kontaktfläche ebenfalls die Reibung vermindern. FDTS verhielt sich ähnlich. Die Reibung verringerte sich mit steigender Rauigkeit.

Obwohl die Kontaktfläche abnimmt, steigt für OTS die Reibung. Dieses Ver-

halten ist reproduzierbar, steht aber im Widerspruch zu den anderen Ergebnissen. Auch bei den OTS-bedeckten Proben sollte es zu einer Verminderung der Kontaktfläche kommen. So wird sich an den Kontaktstellen lokal der Druck erhöhen, womit die Moleküle stärker belastet werden. Höherer Kontaktdruck wurde bei Messungen mit dem AFM mit einer deutlichen Erhöhung der Scherspannung für OTS in Zusammenhang gebracht [40]. Es ist wahrscheinlich, dass hier ein ähnlicher Effekt auftritt. An den Einzelpunktkontakten erhöht sich die Scherspannung überproportional, was einen stärkeren Einfluss auf die Reibungskraft hat als die Verringerung der Kontaktfläche. Zusätzlich wird für OTS auf rauen Oberflächen, Abschnitt 5.1.4 nachgewiesen, dass es einer ständigen Umwandlung, Verschleiß, unterliegt, was auf rauen Oberflächen ausgeprägter war als auf glatten. Da Verschleiß Energie kostet, könnte auch dieser einen Beitrag auf die Erhöhung der Reibungskraft haben.

5.1.4 Lebensdauermessungen

Jede der gezeigten Reibungs-Last-Kurven wurde innerhalb von 15-20 min gemessen. In diesem Abschnitt soll die Frage beantwortet werden, ob die Monolagen ihre tribologischen Eigenschaften bei hohen Normalkräften bzw. langen Laufzeiten behalten. Außerdem wird der Einfluss der relativen Luftfeuchte geklärt werden.

5.1.4.1 Einfluss der Luftfeuchtigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit wurde die Reibungskraft als Funktion der Last gegen eine Siliziumkugel gemessen. Die verwendeten Lasten lagen im Bereich von bis zu 150 mN und waren damit höher als in den vorangegangenen Experimenten. Die Gleitgeschwindigkeit war $200 \mu\text{m/s}$ (0,5 Hz bei einem Hub von $100 \mu\text{m}$). Nach jeder Lasterhöhung wurde 5 min gewartet, während sich die Proben gegeneinander bewegten. Blieb die Reibungskraft stabil, wurde die Last weiter erhöht. Ein Versagen der Schicht wurde angenommen, wenn sich die Reibungskraft während der Messung sehr stark erhöhte. Das beschriebene Experiment wurde für OTS und FDTS an den glatten Proben bei drei verschiedenen Luftfeuchten durchgeführt, siehe Abbildungen 5.14 und 5.15.

OTS ist mit einer kritischen Last von 140 mN am stabilsten bei einer mittleren Luftfeuchte von 40%. Nach dem Hertz-Modell ergibt sich ein mittlerer Druck von $p_{\text{m,Hertz}} = 540 \text{ MPa}$ und ein Maximaldruck $p_{0,\text{Hertz}} = 800 \text{ MPa}$. Bei 5% und 93% relative Luftfeuchte waren die Werte deutlich kleiner. Bei der hohen Luftfeuchte ist die Ursache für die verringerte kritische Last wahrscheinlich die Diffusion von Wasser zur OTS-SiO₂-Grenzfläche, was zu einer Schwächung der Bindung des Moleküls an die Festkörperoberfläche führt [187]. Offenbar trägt eine gewisse Menge Wasser aber auch zu einer Stabilisierung der Schicht bei, was die sehr kleine kritische Last bei 5% rel. Luftfeuchte erklärt.

Etwas anders verhält sich FDTS. Die größte kritische Last wurde bei 90% rel. Luftfeuchte gemessen. Die kritische Last lag bei ca. 26 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 461 \text{ MPa}$)

für 5% und bei 30 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 483 \text{ MPa}$) für 40% relative Luftfeuchte. 50 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 573 \text{ MPa}$) wurden bei 90% gemessen. FDTS hat eigentlich denselben Bindungsmechanismus zum Substrat wie OTS. Allerdings sind die terminierenden CF-Gruppen größer [168], was die Diffusion von Wasser verhindern könnte. Zusätzlich hat die durch die hohe Luftfeuchte auf der Kugel dicker gewordene Wasserschicht einen schmierenden Effekt, welcher die Monolage schützt. Die Kapillarkraft ist aufgrund der wasserabweisenden Eigenschaften der Schicht sehr gering.

Ein Einsatz von FDTS bei hohen und OTS bei niedrigen Luftfeuchten wäre also denkbar. Nachteilig wird sich aber wahrscheinlich die geringe Stabilität bei niedrigen Luftfeuchten auswirken. Schon eine kleine lokale Erwärmung könnte hier Probleme bereiten.

5.1.4.2 Einfluss der Rauigkeit

Hier wurde ähnlich wie im vorangegangenen Abschnitt zunächst die kritische Last durch Reibungskraft-Normalkraft-Messungen bestimmt ($v = 200 \mu\text{m/s}$, 0,5 Hz). Das beschriebene Experiment wurde für OTS und FDTS bei drei verschiedenen Rauigkeiten durchgeführt. Exemplarisch sind die Ergebnisse für FDTS in Abbildung 5.16 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Daten findet sich in 5.17. Für diese Experimente wurde die Luftfeuchtigkeit konstant bei 40% belassen.

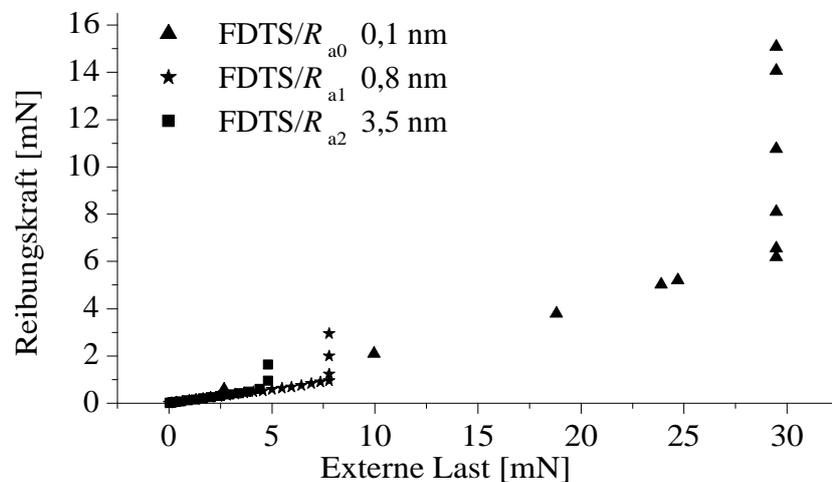


Abbildung 5.16: Reibung als Funktion der Last bei unterschiedlichen Rauigkeiten und mN-Kräften für FDTS zur Bestimmung der kritischen Last.

Es zeigt sich wieder die höhere Stabilität von OTS, welches kritische Lasten von 50 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 571 \text{ MPa}$) für R_{a1} und bei 33 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 497 \text{ MPa}$) für R_{a2} aufweist. FDTS hat jeweils kritische Lasten von 5 mN ($p_{0,\text{Hertz}} = 265 \text{ MPa}$) und 8 mN

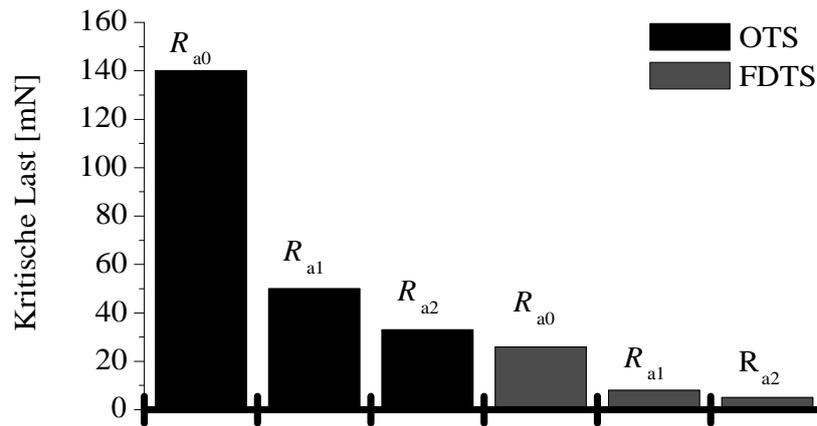


Abbildung 5.17: Kritische Lasten von FDTS und OTS als Funktion der Rauigkeit.

($p_{0,\text{Hertz}} = 309 \text{ MPa}$). Vergleicht man diese Werte mit denen der glatten Proben, sieht man, dass schon diese geringe Aufrauung dazu führt, dass die kritische Last auf ein Drittel ihres Ausgangswertes absinkt. Ursache ist vermutlich wieder die lokale Erhöhung des Kontaktdruckes an den sich berührenden Unebenheiten. An den glatten Oberflächen kann sich der Kontaktdruck gleichmäßig über die Kontaktfläche verteilen, womit die lokale Beanspruchung der Schicht sinkt.

In einem zweiten Versuch wurde die Reibungskraft über einen längeren Zeitraum, mehrere tausend Zyklen, bei einer konstanten externen Last gemessen, siehe Abbildung 5.18 und 5.19. War die raue Probe mit FDTS bedeckt, ergab sich entweder nach einer gewissen Zeit ein Anstieg auf den Silizium-typischen Wert oder die Reibung blieb konstant. Es ist anzunehmen, dass die Schicht bei konstanter Reibung nicht verschleißt. FDTS blieb für die kleinere Rauigkeit R_{a1} bei Normalkräften kleiner als 4,4 mN und bei der größeren Rauigkeit R_{a2} bei Normalkräften kleiner als 3,3 mN auch nach längerer Beanspruchung stabil.

OTS verhält sich anders. Es wurde nahezu für jede externe Last eine Verdoppelung der Reibungskraft nach mehreren hundert Zyklen beobachtet; im Gegensatz zu FDTS jedoch kein Anstieg auf für Silizium typische Werte. Lediglich für externe Lasten von 1,3 mN ergab sich stabiles Verhalten. Deshalb wurden zusätzliche Untersuchungen der Verschleißspur und der Kugel nach 1000 Zyklen mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, siehe Abbildung 5.20.

Auf der Kugel und am Rand der Verschleißspur lagerte sich Kohlenstoff an (nachgewiesen mit energiedispersiver Röntgenanalytik). Auf der Oberfläche der Kugel fand sich ebenfalls angelagerter Kohlenstoff. Mechanische Verschleißspuren wurden nicht festgestellt. Eine Reinigung der Kugel mit Alkohol bewirkte eine Entfernung des Kohlenstoffs.

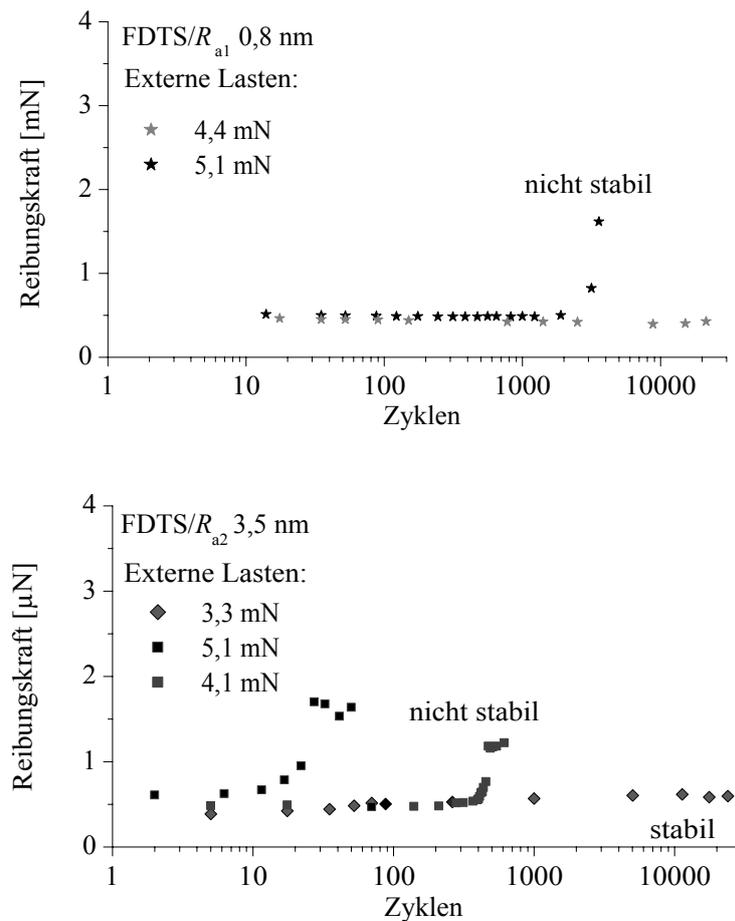


Abbildung 5.18: Reibung als Funktion der Zeit für FDTs bedeckte Proben bei unterschiedlichen Rauigkeiten und externen Lasten.

Vermutlich findet bei OTS, im Gegensatz zu FDTs, eine Umwandlung der ursprünglichen Silane in Kohlenstoffpartikel um, die aber noch eine schmierende Wirkung haben. So ist zu erklären, dass kein Anstieg der Reibungskraft auf den für Silizium typischen Wert beobachtet wurde. Erst wenn die externe Last die kritische Last überschreitet, verliert der Kohlenstoff seine Wirkung und es werden die Silizium-typischen Reibungswerte erreicht.

Bei FDTs geschieht der Verschleiß wahrscheinlich plötzlich durch Bildung von Verbindungen, die keine Schmierung mehr bewirken können. Eine Degradierung der Schicht bewirkt hier ungeschmierten Festkörperkontakt.

Sollen die Monolagen in der Mikrosystemtechnik genutzt werden, ist folglich auf eine geringe Rauigkeit der sich berührenden Oberflächen zu achten. OTS ist in der Lage kurzzeitig relativ hohe Drücke aufzunehmen, während FDTs für den Langzeitgebrauch zu bevorzugen ist.

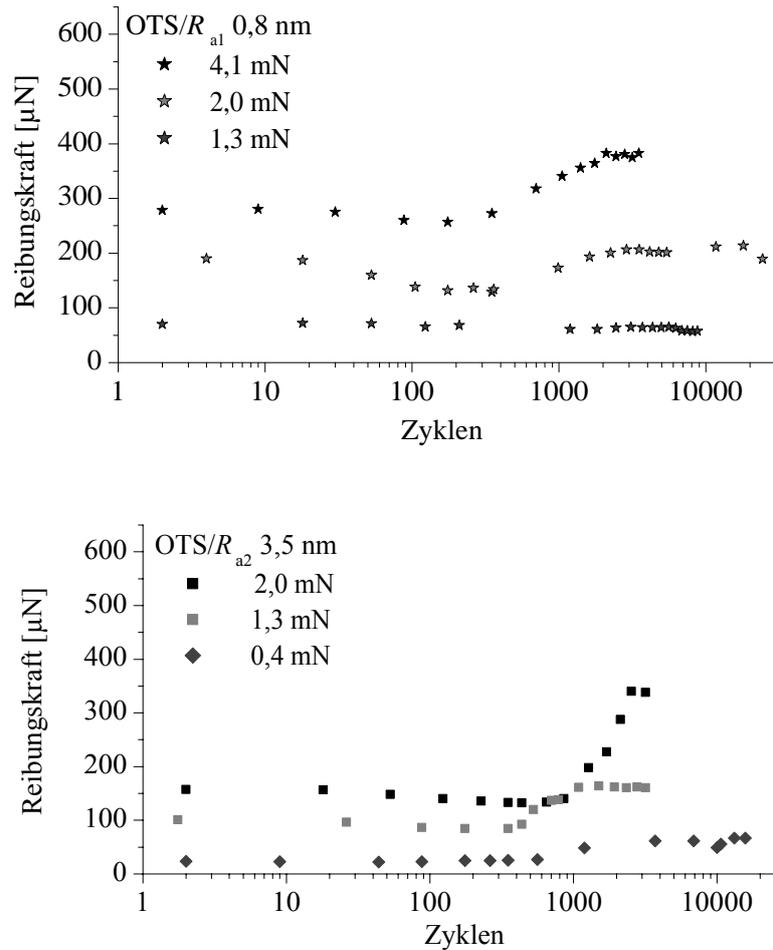


Abbildung 5.19: Reibung als Funktion der Zeit für OTS bedeckte Proben bei unterschiedlichen Rauigkeiten und externen Lasten. Die Richtung der Messbewegung war horizontal.

Tribologische Untersuchungen von FDTS im Vakuum

Ergänzend wurde FDTS auf seine Tauglichkeit als Schmiermittel im Vakuum untersucht. Gemessen wurden Lebensdauer und Reibungskoeffizient bei 1 mN externer Last ($v = 6,6 \mu\text{m/s}$, $f = 0,033 \text{ Hz}$). Da aus den Voruntersuchungen bekannt war, dass die Luftfeuchtigkeit einen entscheidenden Einfluss hat, wurde der Wasserpartialdrucks bis 11 mbar variiert, siehe Abbildung 5.21. Die Werte bei 1000 mbar entsprechen der Messung in der belüfteten Kammer.

An eine Vakuumkammer mit Tribometer wurde ein Wasserdoser (wie in [16]) angeschlossen. Mittels Feindosierventilen konnte der Wasserpartialdruck bis 11 mbar sehr genau eingestellt werden. Das Vakuumtribometer hatte einen ähnlichen Aufbau wie die anderen verwendeten Tribometer, so dass hier nicht im Detail darauf eingegangen werden muss. Zur Durchführung des Experimentes wurde die Kammer

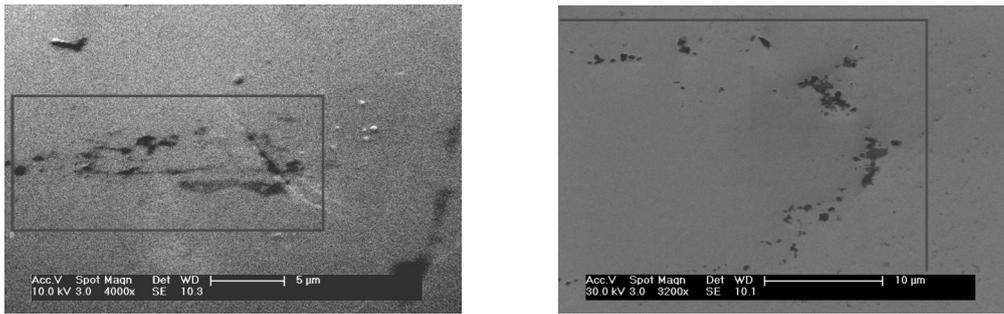


Abbildung 5.20: Mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Verschleißspuren auf der Kugel, oben und auf der flachen Probe, unten.

innerhalb von 24 h auf 10^{-8} mbar abgepumpt. Dann wurde der gewünschte Wasserdruck eingestellt. Um einen Gleichgewichtszustand herbeizuführen, wurde jeweils 60 min gewartet, dann begann die Messung.

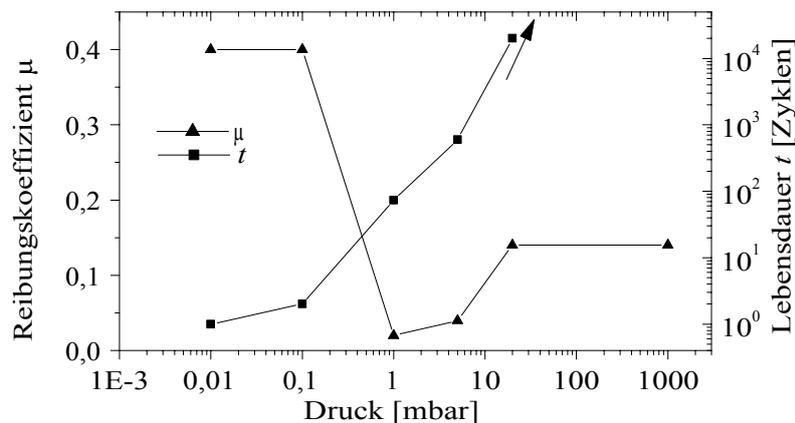


Abbildung 5.21: Lebensdauer und Reibungskoeffizient von FDTS im Vakuum als Funktion des Wasserpartialdrucks.

FDTS zeigt bei Wasserpartialdrücken kleiner als 1 mbar trotz der geringen Last sofortigen Verschleiß. Die Reibungskraft entspricht derjenigen für das Substratmaterial. Bei höheren Drücken steigt die Lebensdauer langsam an und erreicht die an Luft gemessenen Werte. Interessanterweise wurde bei Drücken von 1 bis 5 mbar eine sehr geringe Reibungskraft gemessen. Bei höheren Drücken wurden Werte gemessen, die typisch sind für Messungen an Luft.

Mit diesem Experiment konnte noch einmal direkt gezeigt werden, dass die Le-

bensdauer sehr empfindlich von umgebendem Wasser abhängt. Wasser hat bei FDTS offenbar einen stabilisierenden Einfluss. Makroskopisch ist die Schicht eigentlich hydrophob. Trotzdem könnte Wasser in ihr adsorbiert sein, was für ein günstiges tribologisches Verhalten notwendig ist [172].

Auf der anderen Seite muss aber auch das Wasser auf der Kugel berücksichtigt werden. Im Hochvakuum desorbiert dieses bis auf wenige stark gebundene Monolagen vollständig [14, 16]. Das kann an Luft auch bei geringen Luftfeuchten nicht erreicht werden. Über diesen Monolagen befindet sich an Luft eine Schicht mit Volumeneigenschaften. Diese Schicht ist möglicherweise notwendig, um die SAMs zu schützen. Es ist denkbar, dass FDTS eine starke Wechselwirkung mit der Kugel aufweist, wenn sich auf ihr kein Wasser mehr befindet, was wiederum zu schnellem Verschleiß führt.

Ein interessanter Effekt zeigte sich beim Reibungskoeffizienten. Bei 1 bis 10 mbar konnte eine starke Verringerung nachgewiesen werden. Ursache sollte wieder desorbiertes/adsorbiertes Wasser sein. Auf der hydrophilen Kugel befindet sich bei diesem Druck möglicherweise schon genug Wasser, um sofortigen Verschleiß zu verhindern. Die Schicht hingegen könnte sich verändert haben, was in [172] für eine ähnliche Schicht im Vakuum gezeigt wurde. Da die Schicht selbst hydrophob ist, könnte die Adsorption molekularen Wassers in die Schicht langsamer sein als auf die Kugel. Erst bei höheren Wasserdrücken ist der Gleichgewichtszustand der Schicht wieder erreicht.

5.2 Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die tribologischen Eigenschaften von Silizium und Silizium bedeckt mit hydrophoben SAMs gezeigt und diskutiert. SAMs sind ein mögliches Schmiermittel für MEMS. Hier sollen die statischen und dynamischen Wechselwirkungen von unterschiedlich präparierten Siliziumoberflächen mit Wasser und einem Modellöl vorgestellt werden, da auch Flüssigkeiten zur Verbesserung tribologischer Eigenschaften in Frage kommen.

Weiterhin wurden die adhäsiven Wechselwirkungen von kleinen Wassertropfen mit ultrahydrophoben Oberflächen untersucht. Die Abrisskraft eines Tropfens gegen ultrahydrophobe Oberflächen soll als Funktion des Volumens gemessen und mittels eines Modells als Funktion einfacher physikalischer Größen beschrieben werden, siehe Abschnitt 5.2.4.

5.2.1 Hydrationskräfte zwischen hydrophilen Siliziumproben

Für diese Experimente wurden die in H_2SO_4 und H_2O_2 geätzten Siliziumproben (Kugel und Ebene) benutzt. Die Kraft auf die Kugel wurde als Funktion des Abstandes von flacher und kugelförmiger Probe in Wasser und in einer Mischung aus Wasser

und 10 %Vol. Ethanol gemessen, siehe Abbildung 5.22. Dabei lag die Annäherungsgeschwindigkeit bei ca. 20 nm/s. Viskose Kräfte können folglich ausgeschlossen werden.

Eine Abstoßung zwischen den Oberflächen ist erkennbar. Sie folgt dabei nahezu einer exponentiellen Abhängigkeit. (Bei der Verwendung einer logarithmischen y-Achse ergab sich eine Gerade.) Bei kleineren Kräften bzw. größeren Abständen weicht die Messkurve von der Geraden, vermutlich aufgrund der Messunsicherheit, ab. Durch Zugabe von Ethanol wird die abstoßende Kraft signifikant verringert. Auch bei kleinen Abständen wurde nie ein Einspringen beobachtet. Das bedeutet, dass auch bei Abständen im unteren nm-Bereich keine Anziehung nachgewiesen werden konnte. Die Größenordnung der gemessenen Werte stimmt mit anderen Experimenten, die mit dem AFM und dem SFA durchgeführt wurden, gut überein (berechnet man die Kraft pro Radius) [12, 65, 105]. Passt man die Messkurve mit

$$F_{\text{Kugel}}(z) = P_1 \exp - \frac{z}{P_2} \quad (5.2.1)$$

an, so ergibt sich: $P_1 = (1000 \pm 50) \text{ nN}$ und $P_2 = (70 \pm 6) \text{ nm}$ für Wasser und $P_1 = (258 \pm 15) \text{ nN}$ und $P_2 = (20 \pm 2) \text{ nm}$ für die Mischung.

Nimmt man an, dass bei großen Abständen die Wechselwirkung durch die elektrische Doppellagenkraft dominiert wird, ist P_2 die Debye-Länge und P_1 der Vorfaktor

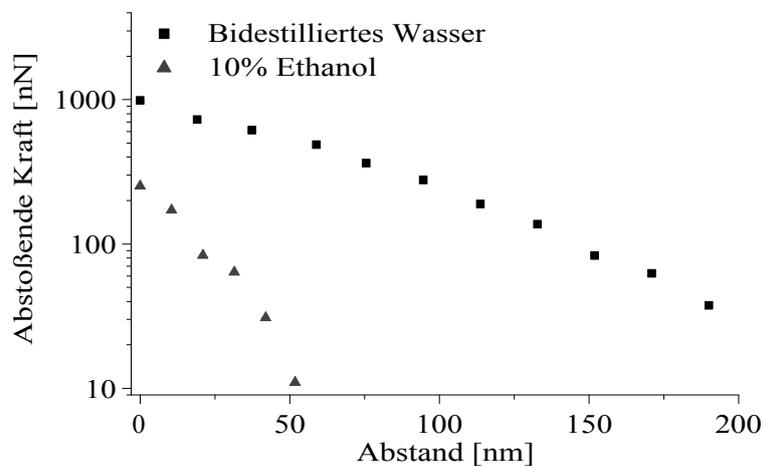


Abbildung 5.22: Wechselwirkung zwischen flacher und kugelförmiger Probe (beide hydrophil) in destilliertem Wasser und in Wasser mit 10 %Vol. Ethanol. Die Kraft als Funktion des Abstandes mit logarithmischer y-Achse. Es ergibt sich nahezu eine Gerade. Abweichungen sind bei kleineren Kräften erkennbar, deren Ursache in der Messunsicherheit liegen kann, da die Kräfte kleiner als 100 nN sind.

aus Gleichung 2.3.6. Die Debye-Längen sind etwas kleiner als die Literaturwerte [65], was möglicherweise in einer höheren Rauigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Proben begründet liegt.

Bei kleinen Abständen sollte nach den Vorhersagen der DLVO-Theorie eigentlich Anziehung auftreten, was nicht beobachtet wurde. Somit muss eine zusätzliche Abstoßung existieren. Die ersten Wasserlagen über einer Si-Oberfläche sind sehr stark an diese gebunden, was Ordnungseffekte und damit zusätzliche abstoßende Kräfte hervorruft [14]. Bei erhöhtem Ethanolgehalt in Wasser verringert sich diese Kraft. Möglicherweise adsorbieren Ethanolmoleküle auf der Oberfläche und verändern dadurch die auftretenden Kräfte.

Verwendet man statt Ethanol beispielsweise Methanol als Zusatz in Wasser, so konnte in [65] gezeigt werden, dass hier bei Abständen von wenigen nm eine Anziehung existiert. Das konnte mit der vorhandenen Technik nicht gezeigt werden. Hierzu wäre ein AFM oder ein SFA notwendig.

Hydrophile Proben ziehen sich an Luft durch Kapillarkräfte an, was zumeist eine Erhöhung der Reibungskraft zur Folge hat. In Wasser tritt dieser Effekt nicht auf. Im Gegenteil: zwei benetzende Oberflächen stoßen sich sogar ab. In [14] wird argumentiert, dass bei mikrotribologischen Experimenten an Luft zwischen hydrophilen Proben immer ein trennender Wasserfilm existiert. Somit muss auch eine (lokale) abstoßende Kraft existieren. Die durchgeführten Experimente sind ein direkter Nachweis dafür.

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung von Schmierungsmechanismen bei Mikrosystemen. Denkbar ist, wie bereits erwähnt, ein Eintauchen der MEMS in eine Flüssigkeit, was Kapillarkräfte ausschließen würde. Reinem Wasser wäre hier gegenüber der Lösung der Vorzug zu geben.

Die Schmierwirkung von Wasser ist durch die geringe Viskosität eigentlich gering. In der Stribeck-Kurve befindet man sich wegen der kleinen Relativgeschwindigkeiten und geringen Viskosität ganz links, so dass eigentlich Festkörperkontakt erwartet werden kann. Dennoch existieren die gemessenen abstoßenden Kräfte, die zwei Mikrokontakte trennen und eine Schmierung bewirken, was im Folgenden gezeigt werden soll.

Reibungskräfte in Wasser

Es wurde die Reibungskraft als Funktion der Normalkraft an Luft und in Wasser für die hydrophilen Proben gemessen, siehe Abbildung 5.23. Dazu wurde der Adhäsionsmessplatz modifiziert. Die Normalkräfte wurden mit einem Piezo gestellt, weshalb sie kleiner sind als bei den anderen Experimenten.

Die gemessenen Reibungskräfte an Luft lassen sich gut mit den im vorigen Abschnitt gemessenen Kräften für die hydrophilen Proben vergleichen. Die Reibungskraft ist ungleich Null für verschwindende externe Lasten. Im Gegensatz dazu schneidet die Kurve in Wasser den Ursprung. Die Reibungskräfte sind außerdem

deutlich kleiner. Zum Vergleich sollen die linearen Anstiege der beiden Kurven betrachtet und als Reibungskoeffizienten bezeichnet werden (auch wenn die Verwendung des JKR-Modells sicher genauer wäre). Es ergibt sich: $\mu_{\text{Luft}} = 0.64$ und $\mu_{\text{Wasser}} = 0.3$, was einer Halbierung entspricht.

Wie bereits in der Einführung zu diesem Kapitel angeführt, sind die zwei Hauptanteile der Reibungskraft im hydrophilen Mikrokontakt die Adhäsionskraft und die viskose Wechselwirkung der im Kontakt befindlichen Flüssigkeitsschichten. Im Wasser ist die Kapillarkraft Null. Die Proben erfahren sogar eine repulsive Wechselwirkung wie gezeigt wurde. Es wirken nur noch die viskosen Wechselwirkungen. Dadurch werden Adhäsion und Reibungskoeffizient dramatisch gesenkt.

5.2.2 Kräfte zwischen hydrophoben Siliziumproben in Wasser

Für diese Experimente wurden mit OTS beschichtete Siliziumoberflächen (sowohl Kugel als auch Ebene) verwendet. Die Kraft auf die Kugel wurde als Funktion des Abstandes von flacher und kugelförmiger Probe in Wasser bei pH 3 und 7 gemessen, siehe Abbildung 5.24. Der pH-Wert wurde mit HCl eingestellt. Die Annäherungsgeschwindigkeit war wieder so niedrig, dass viskose Effekte ignoriert werden können.

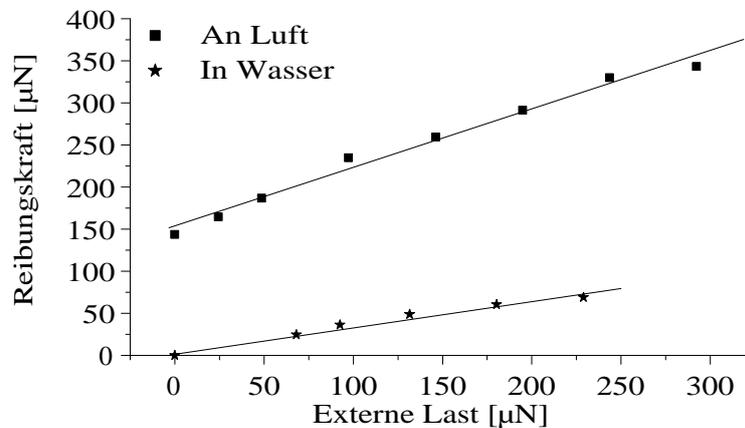


Abbildung 5.23: Reibung als Funktion der externen Last für die hydrophilen Proben an Luft und in Wasser. In Wasser existiert keine Kapillarkraft, weshalb die Kurve den Ursprung schneidet. Außerdem ist der Anstieg der Reibungskraft mit der Normalkraft nur noch halb so groß. (Exp. Parameter: $v = 6,6 \mu\text{m/s}$, $T = 23^\circ\text{C}$, Probenpaarung: Si-Kugel und Ebene hydrophil)

Bei pH 3 ziehen sich die Proben schon bei Abständen von 60 nm an, bis es schließlich zu einem Einspringen kommt. Ein einfacher Überschlag zeigt, dass das Einspringen erwartungsgemäß dann auftrat, als der Anstieg der Kurve, die erste Ableitung der Kraft nach dem Abstand, größer war als die Federkonstante der in diesem Experiment verwendeten Feder (10 N/m). Bei pH 7 stoßen sich beide Proben zunächst ab, bis sich die Kraft bei kleinen Abständen verringert. Die Kraft scheint hier eine Überlagerung aus einer Abstoßung und einer Anziehung zu sein.

Als wahrscheinlichste Ursache der Anziehung kommen, wie bereits beschrieben, Luftbläschen in Frage, die aufgrund der hydrophoben Natur der Oberfläche auf ihr gebunden sind [102,103]. Bei Abständen im nm-Bereich vereinigen sich die Bläschen beider Oberflächen zu einer Art Kapillarrhals aus Luft. Der Effekt ist ähnlich der Anziehung hydrophiler Oberflächen an Luft, die durch Wasser vermittelt wird.

Weitere Klarheit würden Experimente mit entgastem Wasser bringen, die zukünftig durchgeführt werden sollten. Denkbar sind beispielsweise Experimente mit kontrolliertem Gasgehalt. Hier sollten sich Abhängigkeiten der Kraft von der Gaskonzentration zeigen.

Die pH-Abhängigkeit wird laut [100] durch Ladungen auf der Oberfläche verursacht. pH 3 ist der isoelektrische Punkt von Luft, so dass sich bei diesem pH-Wert keine Grenzflächenladungen mehr bilden.

Während sich hydrophile Proben in Wasser abstoßen, ziehen sich hydrophobe Proben in Wasser an. Damit kommt es zu einer Umkehr der Verhältnisse an Luft.

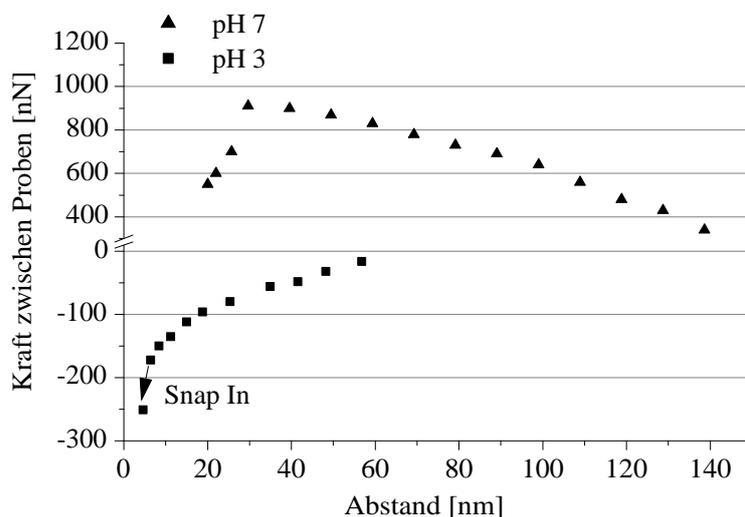


Abbildung 5.24: Die Kraft zwischen OTS beschichteter flacher und kugelförmiger Probe in destilliertem Wasser als Funktion des Abstandes.

Dies sollte sich auch in Reibungs- Last- Kurven bei den hydrophoben Oberflächen bemerkbar machen. Zu erwarten wäre, dass die Kurven aufgrund der Adhäsion nicht mehr den Ursprung des Koordinatensystems schneiden. Das bedeutet eine Vergrößerung des Reibungskoeffizienten und folglich eine Verschlechterung der tribologischen Eigenschaften wasserabweisender Beschichtungen in Wasser, was auch beim Betrieb von MEMS berücksichtigt werden muss.

Weitere interessante Experimente ließen sich mit Mischungen aus Wasser und anderen Flüssigkeiten erreichen. Wasser hat eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung, wodurch sich die hohen Kontaktwinkel auf vielen Oberflächen ergeben. Durch Mischungen kann die Oberflächenspannung gesenkt werden, so dass sich auch auf OTS Kontaktwinkel kleiner 90° ergeben. Möglicherweise wird dadurch die Anziehung verringert oder verschwindet ganz.

Wahrscheinlich ist die hydrophobe Anziehung nicht auf Wasser beschränkt. Jede nicht benetzende Flüssigkeit zwischen zwei Körpern sollte zu einer Anziehung zwischen diesen führen [100], so dass beispielsweise Emulsionen nicht stabil sind. Aber auch Schmiermittel würden dadurch einen Teil ihrer Wirkung verlieren. Im Bereich der Grenzschmierung würde zwischen zwei Asperitäten eine zusätzliche Anziehung auftreten, die die Tragfähigkeit verringert.

5.2.3 Untersuchungen mit technischen Schmierstoffen

Zur Erweiterung auf technische Systeme wurden ähnliche Messungen mit einem Poly- α -Olefin (PAO), einem synthetischen Mineralöl, durchgeführt. „Fuchs Petro-lub“ lieferte dazu ein PAO mit und ohne Additiv. Gemäß Herstellerangaben handelt es sich um ein polares Additiv mit erhöhter Viskosität. (Genauere Angaben konnten nicht ermittelt werden.) Die Viskosität des PAO liegt bei $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ und ist damit nur wenig höher als die von Wasser. Als Festkörperproben dienten die hydrophilen, damit ebenfalls polaren, Siliziumoberflächen.

Die Kraft auf die Kugel wurde als Funktion des Abstandes der beiden Proben (beide hydrophil) gemessen, siehe Abbildung 5.25. Dabei lag die Annäherungsgeschwindigkeit bei ca. 20 nm/s , niedrig genug, um viskose Kräfte auszuschließen.

Es wurde eine repulsive Kraft gemessen. Es scheint sich wieder um eine exponentielle Abhängigkeit zu handeln, welche aber nicht mit elektrischen Doppellagenkräften erklärt werden kann, da es sich bei der Flüssigkeit um ein Öl handelt. Bei Verwendung eines Additives ist die Abstoßung erhöht. Die Ursache dieser Kraft liegt vermutlich ähnlich wie bei Wasser in der Bildung von geordneten Flüssigkeitsschichten über der Oberfläche. Ein polares Additiv kann sich besser an die Oberfläche binden als das unpolare Öl. Somit erhöhen sich auch die Ordnungseffekte über der Oberfläche, womit auch die Kraft auf die Kugel zunimmt - in diesem Fall fast um den Faktor drei bei nm-Abständen.

Um eine Aussage über viskose Effekte zu erhalten, wurde die Drosselwirkung des Öls gemessen. Dazu wurden die beiden Proben, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben,

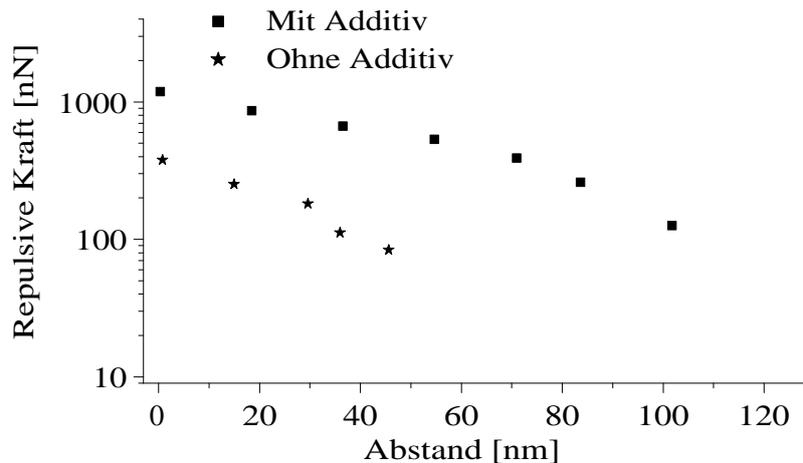


Abbildung 5.25: Wechselwirkung zwischen flacher und kugelförmiger Probe in PAO mit und ohne einem oberflächenaktiven Additiv. Das Additiv erhöht die abstoßende Wechselwirkung beträchtlich.

in Kontakt gebracht und bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten auseinandergesogen. Die Drosselkraft wurde als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit gemessen, siehe Abbildung 5.26. Interessant ist bei diesen Messungen vor allem der Anstieg der Kraft mit der Geschwindigkeit, welcher bei den Messungen mit Additiv nahezu doppelt so hoch ist.

Die Wechselwirkung Additiv/Substrat ist hier wieder die Ursache. Das polare und viskosere Additiv sammelt sich an der Oberfläche und bildet dort eine zähflüssige Schicht. Die viskosen Kräfte werden dadurch insgesamt erhöht.

Diese Ergebnisse sind auf technische Systeme und die MEMS erweiterbar. In makroskopischen Systemen findet Kontakt an einzelnen Asperitäten statt. Ein Öl hat die Aufgabe, Oberflächen während der Relativbewegung zu trennen und so den Verschleiß zu verringern. Durch die fortschreitende technische Entwicklung werden heutzutage viele Systeme im Bereich der Grenzschnierung betrieben. Der Ölfilm ist nur noch wenige nm dick. Ein Additiv, das die Wechselwirkung signifikant erhöht, bringt hier entscheidende Vorteile beim Betrieb des Systems.

5.2.4 Tröpfchenwechselwirkungen mit ultrahydrophoben Oberflächen

Die Abrisskraft F_{Ad} eines Tropfens gegen eine ultrahydrophobe Oberfläche wurde als Funktion des Tropfenvolumens gemessen, siehe Abb. 5.27. Da die Oberflächen stochastisch rau und damit nicht homogen sind, wurde die Messung an zehn verschie-

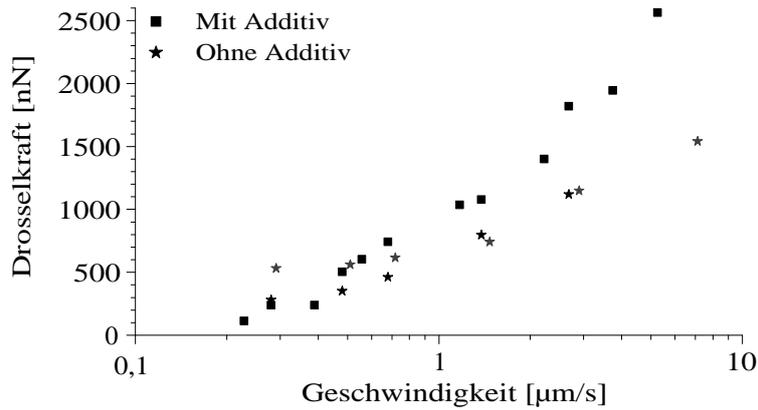


Abbildung 5.26: Drosselkraft zwischen flacher und kugelförmiger Probe in PAO mit und ohne oberflächenaktives Additiv als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit.

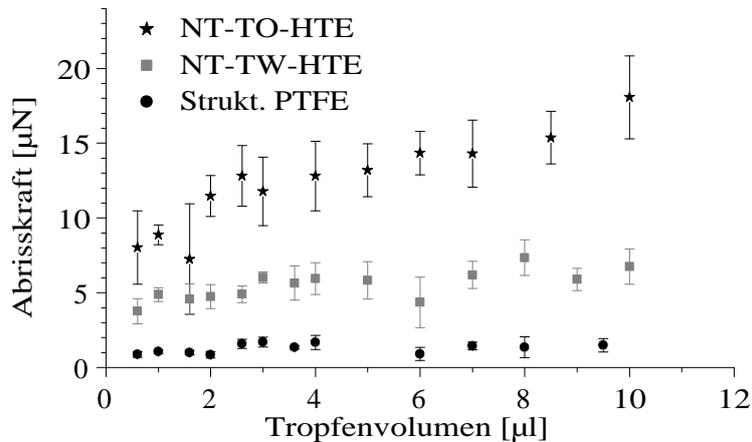


Abbildung 5.27: Abrisskraft eines Tropfens auf ultra hydrophoben Oberflächen mit Kontaktwinkeln θ bis zu 170° als Funktion des Tropfenvolumens. Zur Struktur der Proben siehe Abschnitt 4.1.3.

denen Stellen auf den Oberflächen durchgeführt. Die Messunsicherheiten ergaben sich aus der Berechnung der Standardabweichung der zehn Werte.

Die Abrisskraft steigt mit größer werdendem Tropfenvolumen, was auf steigende Kontaktflächen bei größeren Tropfen zurückzuführen ist. Außerdem sind deutliche

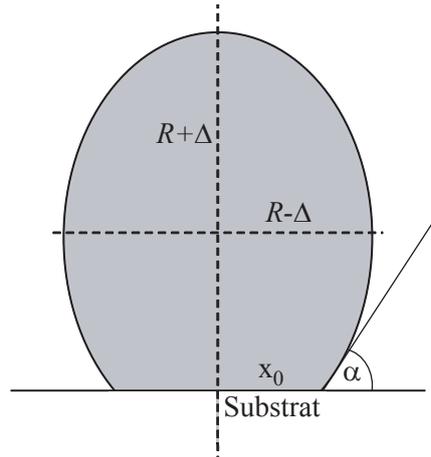


Abbildung 5.28: Wassertropfen im Moment des Abrisses. Der Tropfen mit Radius R ist um Δ gestreckt und hat mit der Unterlage die Kontaktfläche $A_c = \pi x_0^2$. Der Winkel α ergänzt sich mit dem Kontaktwinkel θ zu 180° .

Unterschiede zwischen den einzelnen Oberflächen zu erkennen. Die Adhäsion ist bei den strukturierten PTFE-Folien am kleinsten und bei den beiden Kupferfolien größer. Sie skaliert mit den Kontaktwinkeln von Wasser. Große Randwinkel bedeuten niedrige Adhäsion. Umgekehrt führen niedrige Randwinkel zu hoher Adhäsion. Im folgenden soll dieses Verhalten mit einem einfachen Modell beschrieben werden.

Während des Kontaktes von Tropfen und Oberfläche bildet sich, wie bei Festkörpern [112], eine endliche Kontaktfläche aus. Die Adhäsion zwischen zwei Körpern ist immer positiv, was zu einem Anpressen des Tropfens führt. Beim Abziehen wird der Tropfen gedehnt und vergrößert seine Oberfläche, was Energie kostet und bis zum Abriss durch den Energiegewinn an der Kontaktfläche kompensiert wird.

Im Moment des Abrisses ist der Tropfen mit Radius R um Δ gedehnt und hat eine elliptische Gestalt angenommen, siehe Abbildung 5.28. Die beiden Halbachsen sind (bei nicht zu großem Δ) $R_0 + \Delta$ und $R_0 - \Delta$. Der Tropfen hat eine vergrößerte Oberfläche, d.h. die potentielle Energie $3,17\gamma_l\Delta^2$, siehe Abschnitt 2.3.7. Außerdem wirkt eine Adhäsionskraft mit dem Substrat, die durch die Kontaktfläche A_c vermittelt wird. Sie ergibt sich zu:

$$W_a = W_{\text{asl,eff}} A_c. \quad (5.2.2)$$

Die spezifische Adhäsionsarbeit $W_{\text{asl,eff}}$ ist dabei nicht die eigentliche Adhäsionsarbeit W_{asl} , da der Kontakt der Flüssigkeit mit der Unterlage auf strukturierten Oberflächen nur auf den Spitzen der Rauigkeiten stattfindet. W_{asl} ist für den innigen Kontakt gültig und einer Messung ausschließlich auf glatten Oberflächen zugänglich. Im Moment des Abrisses ist die Adhäsionsarbeit an der Kontaktfläche gleich der po-

tentiellen Energie (aus Gleichung 2.3.27):

$$W_a = W_{\text{asl,eff}} A_c = 3,17\gamma_l \Delta^2 = W_{\text{pot}}. \quad (5.2.3)$$

Durch Verwendung einfacher Gleichungen aus der analytischen Geometrie [219] lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Winkel $\alpha = 180^\circ - \theta$ und den beiden Halbachsen der Ellipse finden:

$$\tan^2 \alpha = \frac{(R + \Delta)^2}{(R - \Delta)^4} \frac{x_0^2}{\left(1 - \frac{x_0^2}{(R - \Delta)^2}\right)}. \quad (5.2.4)$$

Umstellen nach x_0 liefert den Radius des Kontaktkreises als Funktion von α , dem Tropfenradius R und der Tropfendehnung Δ :

$$x_0 = \frac{(R - \Delta) \tan \alpha}{\sqrt{\frac{(R + \Delta)^2}{(R - \Delta)^2} + \tan^2 \alpha}}. \quad (5.2.5)$$

Nimmt man an, dass die maximale Tropfendehnung Δ klein gegen den Radius ist, kann man schreiben:

$$x_0 \approx \frac{(R - \Delta) \tan \alpha}{\sqrt{1 + \tan^2 \alpha}}. \quad (5.2.6)$$

Jetzt kann man die Kontaktfläche mit πx_0^2 abschätzen. Eingesetzt in 5.2.3 ergibt sich eine quadratische Gleichung für Δ :

$$W_{\text{asl,eff}} \pi \frac{(R - \Delta)^2 \tan^2 \alpha}{1 + \tan^2 \alpha} = 3,17\gamma \Delta^2. \quad (5.2.7)$$

Vernachlässigt man den quadratischen Term in Δ auf der linken Seite und schreibt für $\tan^2 \alpha / (1 + \tan^2 \alpha) = \sin^2 \alpha$, ergibt sich:

$$\gamma_{\text{eff}} \pi (R^2 - 2\Delta R)^2 \sin^2 \alpha = 3,17\gamma \Delta^2. \quad (5.2.8)$$

Da Δ nur positiv sein kann, erhält man eine eindeutige Lösung:

$$\Delta = -\frac{W_{\text{asl,eff}}}{3,17\gamma} \pi R \sin^2 \alpha + \sqrt{\left(\frac{W_{\text{asl,eff}}}{3,17\gamma} \pi R \sin^2 \alpha\right)^2 + \frac{W_{\text{asl,eff}}}{3,17\gamma} \pi R^2 \sin^2 \alpha} \quad (5.2.9)$$

Die folgende Abschätzung ist im Grunde nicht notwendig, führt aber zu einer einfach zu handhabenden Formel. Nimmt man außerdem an, dass $\pi/3,17 \approx 1$, erhält man für Δ :

$$\Delta = R \sin \alpha \sqrt{\frac{W_{\text{asl,eff}}}{\gamma_l}} \quad (5.2.10)$$

Da $\alpha = 180^\circ - \theta$, lässt sich die Gleichung auch als Funktion des Kontaktwinkels schreiben. Außerdem wird der Radius R in Vielfachen des experimentell leichter zugänglichen Tropfenvolumens ($V = 4\pi/3R^3$) ausgedrückt. Damit ergibt sich:

$$\Delta = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} \sin \theta \sqrt{\frac{W_{\text{asl,eff}}}{\gamma_l}}. \quad (5.2.11)$$

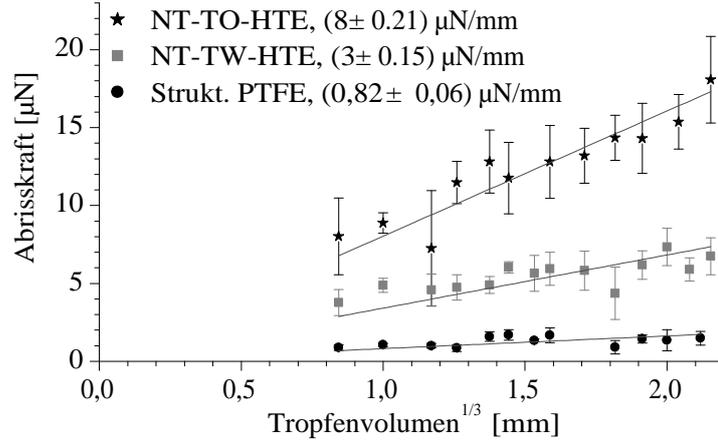


Abbildung 5.29: Gradient G der Abrisskraft als Funktion der dritten Wurzel des Volumens V für die unterschiedlichen Oberflächen als Funktion von. Die Messkurven wurden linear angepasst. Es ergaben sich die o.g. Anstiege.

Die Ableitung der potentiellen Energie nach Δ liefert die Abrisskraft F_{ad} :

$$F_{\text{ad}} = 6,34\gamma_1\Delta = 3,93V^{1/3} \sin\theta \sqrt{W_{\text{asl,eff}}\gamma_1} \quad (5.2.12)$$

Damit hängt die Adhäsionskraft von der dritten Wurzel des Tropfenvolumens, dem Sinus des Kontaktwinkels und der Quadratwurzel der spezifischen Adhäsionsarbeit ab. Deshalb wurden die Messwerte als Funktion von $V^{1/3}$ dargestellt und mit einer linearen Funktion (Gradient G) angepasst, siehe Abbildung 5.29.

Strukturiertes PTFE hat erwartungsgemäß den kleinsten Anstieg der Abrisskraft als Funktion der dritten Wurzel des Volumens. Es hat den größten Kontaktwinkel und die PTFE-artigen Schichten haben die niedrigste Oberflächenenergie. Die Gradienten der Kupferfolien sind mit 8 und $3 \mu\text{N}/\text{mm}$ deutlich höher, was in den größeren Randwinkeln begründet liegt. Gemäß Gleichung 5.2.12 ist G proportional zu $\sin\theta \sqrt{W_{\text{asl,eff}}}$. $W_{\text{asl,eff}}$ wiederum ist proportional r . Es folgt:

$$G \sim \sin\theta \sqrt{W_{\text{asl,eff}}} \sim \sin\theta \sqrt{r}. \quad (5.2.13)$$

Die gemessenen Kontaktwinkel auf diesen Oberflächen waren 130° , 150° und 170° . Nach Gleichung 2.3.12 kann r (Verhältnis aus benetzter zu scheinbarer Fläche) aus dem Randwinkel berechnet werden. Es ergibt sich:

- $r_{130^\circ} \approx 0,4 \pm 0,08$, $\sin 130^\circ = 0,77$,
- $r_{150^\circ} \approx 0,2 \pm 0,05$, $\sin 150^\circ = 0,5$,

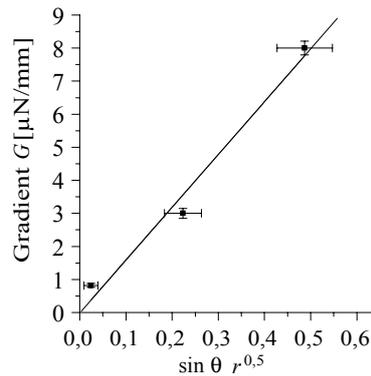


Abbildung 5.30: Gradient G der Abrisskraft als Funktion der dritten Wurzel des Volumens V für die unterschiedlichen Oberflächen als Funktion von $\sin \theta \sqrt{r}$.

- $r_{170^\circ} \approx 0,023 \pm 0,02$, $\sin 170^\circ = 0,17$.

Die Messunsicherheiten wurden unter der Annahme ermittelt, dass die Kontaktwinkel auf 3° genau bestimmt wurden. Die Gradienten G wurden als Funktion von $\sin \theta \sqrt{r}$ dargestellt, siehe Abbildung 5.30. Die Korrelation der beiden Größen ist erkennbar, was das Modell bestätigt. Große Kontaktwinkel führen zu großen G .

Eigentlich müsste sich in der Grafik eine ideale Gerade ergeben, die den Koordinatenursprung schneidet. Da das abgeschätzte r aber empfindlich von θ abhängt (daraus resultieren die hohen Messunsicherheiten für $\sin \theta \sqrt{r}$), ergibt sich vermutlich die Abweichung von der Geradenform.

Trotzdem wurde somit eine Methode entwickelt, um ultrahydrophobe Oberflächen zusätzlich zu Randwinkelmessungen zu charakterisieren. Durch die Messung sind Aussagen über die tatsächliche benetzte Fläche möglich. Umgekehrt sind aus Kontaktwinkelmessungen zumindest Abschätzungen über die Adhäsion von Mikrotröpfchen möglich. Dazu muss aus den Randwinkeln das Kontaktverhältnis und daraus die effektive Adhäsionsarbeit berechnet werden. Mittels Gleichung 2.3.12 oder einfach durch Abbildung 5.30 kann dann die Abrisskraft abgeschätzt werden. Beispielsweise würde ein Kontaktwinkel von 140° einem r von 0,36 entsprechen. Damit ist $\sin \theta \sqrt{r} \approx 0,39$, woraus aus Abbildung 5.30 $G \approx 5,6 \mu\text{N}/\text{mm}$ folgt. Die Adhäsion $F_{\text{ad},140^\circ}$ eines Tropfens mit Volumen V [μl] kann dann mit $F_{\text{ad},140^\circ} \approx 5,6V^{1/3} \mu\text{N}$ abgeschätzt werden. Dies kann für mikrofluidische Anwendungen genutzt werden, denkt man beispielsweise daran, dass Tropfen gezielt abgesetzt werden müssen.

Grenzen des Modells

Es wurde angenommen, dass Δ klein gegen den Radius ist. Das kann tatsächlich in einer Überschlagsrechnung bestätigt werden. Die maximal gemessenen Kräfte lagen bei $20 \mu\text{N}$, womit unter Benutzung von Gleichung von $F = 6,34\gamma_1\Delta$ die maximale Dehnung bei $140 \mu\text{m}$ liegt. Der Radius liegt ist typischerweise bei 1 mm und ist somit deutlich größer.

Problematischer ist wahrscheinlich eine andere Näherung. Der Tropfen wurde als Ellipse angenähert. Tatsächlich war der Tropfen aber an einer Platte befestigt und war damit ungefähr eine Halbkugel.

Die relativ große Messunsicherheit der Werte ist wahrscheinlich auf Ungleichmäßigkeiten auf der Probenoberfläche zurückzuführen. Bei den Proben handelt es sich um raue Oberflächen, die naturgemäß nicht homogen sind.

Eine echte Überprüfung des entwickelten Modells wird nur auf besonders präparierten Oberflächen möglich sein. Besonders interessant wären hier Kontaktwinkel, die Zwischengrößen darstellen, beispielsweise 140° oder 160° , was gleichzeitig auch mehr Messpunkte ergeben würde. Derzeit werden dazu Proben in Zusammenarbeit mit dem ZMN der TU Ilmenau hergestellt und Untersuchungen durchgeführt.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Benetzbarkeit von Oberflächen hat einen großen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften von Mikrosystemen und deren Wechselwirkungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen. In dieser Arbeit wurden die Reibung und Adhäsion von oberflächenmodifizierten Mikrokontakten bestehend aus Silizium an Luft und in Kontakt mit einer Flüssigkeit mikrotribologisch untersucht.

Messgerät war ein Mikrotribometer mit einer Kraftauflösung von 100 nN und einer Maximalkraft von 200 mN. Die Benetzbarkeit von Siliziumoberflächen wurde durch Ätzen (Kontaktwinkel unmessbar klein), SAMs (OTS und FDTS, KW 110°) und durch Aufrauung (KW bis zu 170°) variiert. Mittels Abrisskraftmessungen von Mikrotröpfchen konnten superhydrophobe Oberflächen charakterisiert werden.

Mikrokontakte an Luft

- **Mikroreibung** wurde als Funktion der **Normalkraft** bestimmt. Die hydrophilen Proben wiesen an Luft hohe Reibung (Reibungskoeffizient $\mu \approx 0,5$) und Adhäsion ($\approx 200 \mu\text{N}$) durch Kapillarkräfte auf. Aufgrund ihrer Unbenetzbarkeit haben OTS ($\mu \approx 0,05$) und FDTS ($\mu \approx 0,1$) eine bis zu zehn mal kleinere Reibung als das Substratmaterial. Die Reibung ist proportional der Normalkraft für FDTS und für OTS proportional der Kontaktfläche, die nach dem Hertzschen Kontaktmodell berechnet werden kann. Die höhere Reibung von FDTS liegt in der unterschiedlichen Molekularstruktur (kürzere Ketten, größerer Durchmesser der Fluorkarbonketten) begründet.
 - Bei weiteren Messungen der **Reibungskraft** zeigte sich, dass die Reibung mit wachsender **Gleitgeschwindigkeit**, die von $0,5 \mu\text{m/s}$ bis $300 \mu\text{m/s}$ variiert wurde, für das hydrophile Substrat aufgrund der Wirkung der Kapillarhalse sinkt, während sie für die hydrophoben organischen Schichten proportional dem Logarithmus der Gleitgeschwindigkeit (OTS: $\mu = 0,03 \dots 0,1$, FDTS: $\mu =$
-

0,1 ... 0,16) steigt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass der Anstieg der Reibung mit der Gleitgeschwindigkeit für OTS und FDTS proportional der Kontaktfläche ist.

- Der Anstieg der Reibungskraft mit der Gleitgeschwindigkeit führt zu einer völlig gleichförmigen Bewegung, was zur Entwicklung eines neuen **Führungsprinzips** mit nm-Genauigkeit beitrug. Die notwendigen Genauigkeiten für die Führungen werden dabei aus Oberflächen abgeleitet, die von sich aus extrem eben sind. Die Oberflächen müssen dann durch eine reibungs- und adhäsionsvermindernde Schicht, wie die untersuchten SAMs, getrennt werden.
- Die **Reibungskraft** wurde außerdem als Funktion der **Rauigkeit** der Gegenprobe gemessen. Mit steigender Rauigkeit sinkt die Reibung für die hydrophilen (um ca. 40%) und FDTS-bedeckten Proben (um ca. 20%) an Luft, was mit einer Verringerung der realen Kontaktfläche erklärt wurde. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Reibung für OTS (um ca. 60%). Die Linearisierung der Reibungs-Last-Kurven wurde auf eine Veränderung der realen Kontaktfläche zurückgeführt, die bei rauen Proben proportional der Normalkraft ist. Die Reibungs- Last- Kurven der hydrophilen Proben schneiden den Ursprung, da die Kapillarkraft stark verringert war.
- Die **kritischen Lasten** wurden als Funktion der relativen **Luftfeuchte** gemessen. Bei 40% rel. Luftfeuchte zeigte sich, dass OTS mit 140 mN eine höhere kritische Last hat als FDTS mit 30 mN. Bei 5% rel. Luftfeuchte waren die kritischen Lasten verringert (OTS: 22 mN, FDTS: 26 mN). Eine gewisse Menge Wasser ist zur Stabilisierung der tribologischen Eigenschaften notwendig.
- Die **Lebensdauer** und die **kritischen Lasten** wurden ebenfalls als Funktion der **Rauigkeit** gemessen. Auf den rauen Oberflächen waren die kritischen Lasten auf 1/3 des Ausgangswertes (OTS: 140 mN, FDTS: 30 mN) reduziert. OTS wandelt sich jedoch schon bei mN Kräften nach längerer Beanspruchung in Kohlenstoff um, was zu einer Verdopplung der Reibungskraft führt. FDTS hat eine geringere kritische Last als OTS - ist aber während längerer Laufzeiten stabiler. Die Lebensdauer und kritischen Lasten verringern sich mit steigender Rauigkeit, was bei der Verwendung in der Mikrosystemtechnik beachtet werden muss.

Wechselwirkungen mit Flüssigkeiten

- Eingetaucht in Wasser wiesen benetzbare Oberflächen aufgrund von elektrischen Doppellagenkräften und Hydrationskräften repulsive Kräfte auf. Diese betragen abstandsabhängig bis zu $1\mu\text{N}$. Mit 10% Vol. Ethanol wurde die repulsive Wechselwirkung auf $0,4\mu\text{N}$ verringert. Die Abstandsabhängigkeit wurde mit einem exponentiellen Abfall angepasst.
-

- Auch mit einem Modellöl konnte bei benetzenden Proben Abstoßung ($0,4\ \mu\text{N}$) beobachtet werden, die durch Verwendung eines Additivs mit polarer Kopfgruppe erhöht war ($1\ \mu\text{N}$). Viskose Kräfte waren bei der Verwendung von Additiven ebenfalls vergrößert. Das Additiv ist in der Lage, sich an die ebenfalls polare Siliziumoberfläche zu binden und so die tribologischen Eigenschaften lokal zu beeinflussen.
 - Reibungsexperimente in Wasser zeigten, dass sich die Reibungskraft für hydrophile Proben stark verringert ($\mu = 0,3$), da Kapillarkräfte dort nicht mehr wirksam sind. Es wirkt nur noch die viskose Kraft der im Kontakt befindlichen Flüssigkeitsschichten.
 - Unbenetzbare Oberflächen mit Kontaktwinkeln über 90° zeigen in Wasser hydrophobe Anziehung. In geschmierten Systemen würde dieses Verhalten zu einer Verschlechterung der Schmierungseigenschaften führen, da trotz Schmiermittels direkter Festkörperkontakt wahrscheinlich wird.
 - Die Wechselwirkungen von Siliziumproben in Flüssigkeiten wurden als Funktion der Benetzbarkeit gemessen. Hydrophile Proben stoßen sich in Wasser ab, hydrophobe ziehen sich an. Es handelt sich folglich um eine Umkehr der Verhältnisse an Luft, was beim Betrieb der MEMS berücksichtigt werden muss. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen als alternative Möglichkeit der Schmierung von Mikrosystemen die Verwendung von Flüssigkeiten auf.
 - Die Adhäsion kleiner Wassertropfen an drei unterschiedlichen superhydrophoben Oberflächen (Kontaktwinkel größer 130°) gemessen. Es zeigten sich deutliche Unterschiede, die mit dem Kontaktwinkel der Oberflächen korrelierten. Große Kontaktwinkel bewirkten kleine Kräfte.
 - Die Abrisskraft konnte mit einem Modell beschrieben werden. Die Kraft hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dem Kontaktwinkel, dem Tropfenvolumen und der effektiven Grenzflächenspannung ab.
 - Mittels der Ermittlung der effektiven Grenzflächenspannung sind Aussagen über die reale Kontaktfläche eines Tropfchens mit der Unterlage möglich. Umgekehrt können über Kontaktwinkelmessungen auch Abschätzungen über die Adhäsion getroffen werden. Die Überlegungen erlauben gezielte Anwendungen für die Mikrofluidik wie die Manipulation von einzelnen Tropfen.
-

Ausblick

- Die bisher erhaltenen Ergebnisse wurden mit einem oszillierenden Tribometer gemessen. Ein interessanter Vergleich ist die Durchführung der Messungen mit einem Kugel-Scheibe-Tribometer, da viele technische Anwendungen wie Mikrokgellager auf einer rotierenden Bewegung basieren.
 - Interessant wären auch tribologische Untersuchungen an SAMs, die ihre Benetzbarkeit beim Anlegen einer elektrischen Spannung ändern. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich dadurch auch die tribologischen Eigenschaften und damit die Kräfte an der Grenzfläche beim Anlegen einer Spannung ändern. Diese SAMs wurden noch nie mikrotribologisch untersucht.
 - Da in der Praxis meist das ganze MEMS beschichtet ist und deshalb der Kontakt immer zwischen zwei SAM-beschichteten Oberflächen stattfindet, sind weitere interessante Untersuchungen die von SAMs gegen SAMs.
 - Die Wirksamkeit von Additiven konnte mit einfachen Experimenten nachgewiesen werden. Hier sollten sich systematische Studien mit unterschiedlichen Additiven anschließen. Insbesondere wäre es gut, die Molekularstruktur zu kennen, so dass Voraussagen (bzw. Messungen) über das Bindungsverhalten an die Oberfläche getroffen werden können. Dies könnte mit tribologischen Eigenschaften korreliert werden.
 - In diesem Zusammenhang wären auch interferometrische Schichtdickenmessungen von nm-Ölfilmen von großem Interesse. Der Bereich der Grenzschmierung (Einfluss der Benetzbarkeit sowie Additive) könnte so detailliert charakterisiert werden.
 - Interessant wären tribologische Experimente mit hydrophilen Siliziumoberflächen in methanolhaltiger Atmosphäre. Adsorbiert das Methanol auf der Oberfläche, sollten sich die tribologischen Eigenschaften stark verändern, da es zu einem direkten Festkörperkontakt käme.
 - Die Messung der Adhäsion von Wassertropfchen könnte neben Kontaktwinkelbestimmungen zur Standardanalyse unbenetzbarer Oberflächen benutzt werden. Hier wäre auch eine gezielte Modifikation der Oberflächenspannung des Tropfens (beispielsweise durch Zugabe von Ethanol oder Tensiden) von Interesse.
-

Literaturverzeichnis

- [1] MENZ, W. ; MOHR, J.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. 2nd. edn. Weinheim : Wiley-VCH, 1997
 - [2] MADOU, M. J.: *Fundamentals of microfabrication*. 2nd. edn. Boca Raton : CRC Press, 2002
 - [3] WEHL, W.: Tintendruck: Strahlt er oder strahlt er nicht, das ist hier die Frage! In: *CHIP* 8 (1994), S. 104 – 112
 - [4] KÖHLER, J.M. ; KIRNER, T.: Nanoliter segment formation in micro fluid devices for chemical and biological micro serial flow processes in dependence on flow rate and viscosity. In: *Sensors and Actuators A* 119 (2005), S. 19–27
 - [5] GÜNTHER, P. M. ; MÖLLER, F. ; HENKEL, T. ; KÖHLER, J. M. ; GROSS, G. A.: Formation of Monomeric and Novolak Azo Dyes in Nanofluid Segments by Use of a Double Injector Chip Reactor. In: *Chem. Eng. Tech.* 28 (2005), S. 520–527
 - [6] KÖHLER, J.M.: Chipreaktoren im Labor - ein Beitrag zur nachhaltigen Umweltvorsorge. In: *Chem. Ing. Tech.* 76 (2004), S. 605–607
 - [7] VELEV, O.D. ; PREVO, B.G. ; BHATT, K.H.: On-chip manipulation of free droplets. In: *Nature* 426 (2003), S. 515–516
 - [8] DUFT, D. ; LEISNER, T.: The index of refraction of supercooled solutions determined by the analysis of optical rainbow scattering from levitated droplets. In: *INT J MASS SPECTROM* 233 (2004), S. 61–65
 - [9] DUFT, D. ; LEISNER, T.: Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004), S. 1997–2000
 - [10] MABOUDIAN, R.: Surface Processes in MEMS Technology. In: *Surf. Sci. Rep.* 30 (1998), S. 207–269
 - [11] SALIM, R. ; WURMUS, H. ; HARNISCH, A. ; HUELSENBERG, D.: Microgrippers created in microsturcturable glass. In: *Microsyst Tech* 4 (1997), S. 32–34
-

- [12] ISRAELACHVILLI, J.: *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd. edn. San Diego : Academic Press, 1995
 - [13] GRANICK, S.: Motions and Relaxations of Confined Liquids. In: *Science* 253 (1991), S. 1374–1379
 - [14] SCHERGE, M. ; GORB, S. N.: *Biological Micro- and Nanotribology*. 1. Berlin : Springer-Verlag, 2001 (NanoScience and Technology)
 - [15] COURTESY SANDIA NATIONAL LABORATORIES. *A typical MEMS*. <http://www.mems.sandia.gov>
 - [16] OPITZ, A.: *Nanotribologische Untersuchungen von ultradünnen Wasserfilmen auf hydrophilen und hydrophoben Siliziumoberflächen*, TU Ilmenau, Diss., September 2002
 - [17] GRANICK, S. ; LIN, Z. ; BAE, S.C.: Molecules squeezed and stroked. In: *Nature* 425 (2003), S. 467–468
 - [18] REBHAN, M.: *Untersuchungen zum Einfluss der Endbearbeitung auf tribologische Eigenschaften von kupferbasierten Legierungen*, TU Ilmenau, Diplomarbeit, 2004
 - [19] SCHERGE, M. ; SHAKHVOROSTOV, D. ; PÖHLMANN, K.: Fundamental wear mechanisms of metals. In: *Wear* 255 (2003), S. 395–400
 - [20] SCHERGE, M. ; PÖHLMANN, K. ; GERVE, A.: Wear Measurement using Radio-Nuclide-Technique (RNT). In: *Wear* 254 (2003), S. 801–817
 - [21] SHAKHVOROSTOV, D. ; PÖHLMANN, K. ; SCHERGE, M.: An energetic approach to friction, wear and temperature. In: *Wear* 257 (2003), S. 124–130
 - [22] BECKER, T. ; MUGELE, F.: Nanofluidics: Viscous Dissipation in Layered Liquid Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 166104–1–166104–4
 - [23] BHUSHAN, B.: Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003), S. 2262–2297
 - [24] BHUSHAN, B.: *Handbook of Micro/Nanotribology*. 2. Boca Raton : CRC Press, 1999
 - [25] BREGLIOZZI, G. ; AHMED, S.I.-U. ; SCHINO, A. D. ; KENNY, J.M. ; HAEFKE, H.: Friction and wear behavior of austenitic stainless steel: Influence of atmospheric humidity, load range and grain size. In: *Trib. Lett.* in press (2004)
-

-
- [26] BLODGETT, Katharine B.: Films Built by Depositing Monomolecular Layers on a Solid Surface. In: *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), S. 1007–1022
- [27] BHUSHAN, B. ; KULKARNI, A.V. ; KOINKAR, V.N.: Microtribological Characterisation of Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayers by Atomic and Friction Force Microscopy. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 3189–3199
- [28] SCHREIBER, F.: Structure and Growth of self-assembling monolayers. In: *Progress in Surf. Sci.* 65 (2000), S. 151–256
- [29] LIU, H. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHERGE, M.: Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: A comparative study. In: *Thin Solid Films* 381 (2001), S. 135–142
- [30] CELICHOWSKI, G. ; PIONSKI, I. ; CICHOMSKI, M. ; KORALEWSKI, K. ; PLAZA, S. ; OLEJNICZAK, W. ; GROBELNY, J.: The influence of methyl group content on tribological properties of organo-silica films. In: *Trib. Lett.* 14 (2003), S. 181–185
- [31] MABOUDIAN, R. ; CARRARO, W.R. Ashurst C.: Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS: Characteristics and recent developments. In: *Sensors and Actuators* 82 (2000), S. 219–223
- [32] ASHURST, W.R. ; YAU, C. ; CARRARO, C. ; MABOUDIAN, R. ; DUGGER, M.T.: Dichlordimethylsilane as an Anti-Stiction Monolayer for MEMS: A comparison to the Octadecyltrichlorosilane Monolayer. In: *J. MEMS* 10 (2001), S. 41–49
- [33] KIM, B.H. ; CHUNG, T.D. ; OH, C.H. ; CHUN, K.: A New Organic Modifier for Anti-Stiction. In: *J. MEMS* 10 (2001), S. 33–40
- [34] DENG, K. ; COLLINS, R.J. ; MEHREGANY, M. ; SUKENIK, C.N.: Performance Impact of Monolayer Coating of Polysilicon Micromotors. In: *IEEW 0-7803-2503-6* (1995), S. 368–373
- [35] LEE, S. ; SHON, Y.-S. ; COLORADO, R. ; GUENARD, R. L. ; LEE, T.R. ; PERRY, S.S.: The influence of packing density and surface order on the frictional properties of alkanethiol Self-Assembled Monolayers on gold: A comparison of SAMs derived from Normal- and Spiroalkanethiols. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 2220–2224
- [36] XIAO, X. ; HU, J. ; CHARYCH, D.H. ; SALMERON, M.: Chain Length Dependence of the Frictional Properties of Alkylsilane Molecules Self-Assembled on Mica Studied by Atomic Force Microscopy. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 235–237
-

- [37] PERRY, S.S. ; LEE, S. ; SHON, Y.-S. ; COLORADO, R. ; LEE, J. ; LEE, T.R.: The relationship between interfacial friction and the conformational order of organic thin films. In: *Tribol. Lett.* 10 (2001), S. 81–87
- [38] LIO, A. ; CHARYCH, D.H. ; SALMERON, M.: Comparative Atomic Force Microscopy Study of the Chain Length Dependence of Frictional Properties of Alkanethiols on Gold and Alkylsilanes on Mica. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), S. 3800–3805
- [39] AHMED, S.I. ; SCHERGE, M. ; LI, X. ; SCHAEFER, J. A.: Microtribological Properties of Self Assembled Monolayers. In: *Tagungsband: Fachtagung der Gesellschaft fuer Tribologie*, 1999
- [40] BARRENA, E. ; KOPTA, S. ; OGLETREE, D.F. ; CHARYCH, D.H. ; M.SALMERON: Relationship between Friction and Molecular Structure: Alkylsilane Lubricant Films under Pressure. In: *Phys. Rev. Lett* 82 (1999), S. 2880–2883
- [41] CLEAR, S.C. ; NEALEY, P.F.: The effect of chain density on the frictional behavior of surfaces modified with alkylsiloxanes and immersed in n-alcohols. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2000), S. 2802–2811
- [42] CLEAR, S.C. ; NEALEY, P.F.: Lateral Force Microscopy Study of the Frictional Behavior of Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane on Silicon/Silicon Dioxide Immersed in n-Alcohols. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 720–732
- [43] KIM, H.I. ; KOINI, T. ; LEE, T.R. ; PERRY, S.S.: Systematic Studies of the Frictional Properties of Fluorinated Monolayers with Atomic Force Microscopy: Comparison of CF₃- and CH₃-Terminated Films. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 7192–7196
- [44] BREWER, N.J. ; BEAKE, B.D. ; LEGGETT, G.J.: Friction Force Microscopy of Self-Assembled Monolayers: Influence of Adsorbate Alkyl Chain Length, Terminal Group Chemistry, and Scan Velocity. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 1970–1974
- [45] LIU, Y. ; EVANS, D.F.: Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 1235–1244
- [46] RIEDO, E. ; GNECCO, E. ; BENNEWITZ, R. ; MEYER, E. ; BRUNE, H.: Interaction Potential and Hopping Dynamics Governing Sliding Friction. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 084502
- [47] TOMLINSON, G. A.: A Molecular Theory of Friction. In: *Philos. Mag.* 7 (1929), S. 905
-

-
- [48] SHEN, M.W. ; LUO, J.B. ; WEN, S.Z.: Effects of surface physicochemical properties on the tribological properties of liquid paraffin film in the nanoscale. In: *Surf. Int. Anal.* 32 (2001), S. 286–288
- [49] PERSSON, B.N.J.: *Sliding Friction*. 2. Berlin : Springer, 2000
- [50] HILD, W. ; OPITZ, A. ; SCHAEFER, J. A. ; SCHERGE, M.: The effect of wetting on the microhydrodynamics of surfaces lubricated with water and oil. In: *Wear* 254 (2003), S. 871–876
- [51] CHO, J.-H. ; LAW, B.M. ; RIEUTORD, F.: Dipole-Dependent Slip of Newtonian Liquids at Smooth Solid. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 166102–1–166102–4
- [52] THOMPSON, P.A. ; TROIAN, S.M.: A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces. In: *Nature* 389 (1997), S. 360–362
- [53] BARRAT, J.L. ; BOCQUET, L.: Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 4671–4674
- [54] TRAVIS, K.P. ; GUBBINS, K.E.: Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 1984–1994
- [55] THOMPSON, P.A. ; ROBBINS, M.O.: Shear flow near solids: Epitaxial order and flow boundary conditions. In: *Phys. Rev. A* 41 (1990), S. 6830–6837
- [56] CIEPLAK, M. ; KOPLIK, J. ; BANAVAR, J.R.: Boundary Conditions at a Fluid-Solid Interface. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 803–806
- [57] KOPLIK, J. ; BANAVAR, J.R.: No-Slip Condition for a Mixture of Two Liquids. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (2001), S. 5125–5128
- [58] ZHU, Y. ; GRANICK, S.: Limits of the Hydrodynamic No-Slip Boundary Condition. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 106102–1–106102–4
- [59] BONACCURSO, E. ; KAPPL, M. ; BUTT, H.-J.: Hydrodynamic Force Measurement: Boundary Slip of Water on Hydrophilic Surfaces and Electrokinetic Effects. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 076103–1–076103–4
- [60] URBAKH, M. ; DAIKHIN, L. ; KLAFTER, J.: Dynamics of confined liquids under shear. In: *Phys. Rev. E* 51 (1995), S. 2137–2141
- [61] ZHU, Y. ; GRANICK, S.: Rate-Dependent Slip of Newtonian Liquid at Smooth Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 096105–1–096105–4
- [62] WATANABE, K. ; AKINO, T.: Drag Reduction in Laminar Flow Between Two Vertical Coaxial Cylinders. In: *J. Fluids Eng.* 121 (1999), S. 541–547
-

- [63] HILD, W. ; OPITZ, A. ; SCHAEFER, J.A. ; SCHERGE, M.: The effect of wetting on the microhydrodynamics of surfaces lubricated with water and oil. In: *Wear* 254 (2003), S. 871–875
- [64] CRAIGH, V.S.J. ; NETO, C. ; WILLIAMS, D.R.: Shear-Dependent Boundary Slip in an Aqueous Newtonian Liquid. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 054504–1–054504–4
- [65] SUBRAMANIAN, V.: *Effects of Long-chain Surfactants, Short-chain Alcohols and Hydrolyzable Cations on the Hydrophobic and Hydration Forces*, Virginia Polytechnic Institute and State University, PhD Thesis, 1998
- [66] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of sacred lotus or escape from contaminations in biological surfaces. In: *Planta* 202 (1997), S. 1–7
- [67] BARTHLOTT, W. ; WICHMANN, B. *Funktionsprinzip des Lotuseffekt*. http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/de/lotus_effect.html.html
- [68] WAGNER, P. ; FÜRSTNER, R. ; BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. In: *J. Exp. Botany* 54 (2003), S. 1–9
- [69] SUZUKI, K. ; UYEDA, Y.: Load-carrying capacity and friction characteristics of a water droplet on hydrophobic surfaces. In: *Trib. Lett.* 15 (2002), S. 77–82
- [70] HIRATSUKA, K. ; BOHNO, A. ; KUROSAWA, M.: Ultra-low friction between water droplets and hydrophobic surface. In: BUSHAN, B. (Hrsg.): *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro/Nanoscales*, Kluwer Academic, 1999, S. 345–348
- [71] SUNG, I.-H. ; YANG, J.-C. ; KIM, D.-E. ; SHIN, B.-S.: Micro/nano-tribological characteristics of self-assembled monolayer and its application in nano-structure fabrication. In: *Wear* 255 (2003), S. 808–818
- [72] DERJAGUIN, B.V. ; CHURAEV, N.V. ; MULLER, V.M.: *Surface forces*. 2. New York : Consultants Bureau, 1987
- [73] HOOK, J.R. ; HALL, H.E.: *Solid State Physics*. 2. Chichester : John Wiley & Sons, 1991
- [74] HEITLER, W. ; LONDON, F.: Wechselwirkung neutraler Atome und homoeopolare Bindung nach der Quantenmechanik. In: *Zeitschrift für Physik* 44 (1927), S. 455
- [75] LIFSHITZ, E. M.: The theory of Molecular Attractive Forces Between Solids. In: *Soviet Phys. JETP (Engl. Übers.)* 2 (1956), S. 73
-

-
- [76] FROHN, A. ; ROTH, N.: *Dynamics of droplets*. Berlin : Springer, 2000
- [77] OPITZ, A. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHERGE, M. ; SCHAEFER, J.A.: Nanofriction mechanisms derived from the dependence of friction on load and sliding velocity from air to UHV on hydrophilic silicon. In: *Trib. Lett., accepted* (2005)
- [78] ZISMAN, W.: Contact Angle, Wettability and Adhesion. In: *Advances in Chemical Series* 43 (1964), S. 1
- [79] FOWKES, F.M.: Attractive forces at interfaces. In: *Ind. Eng. Chem* 56 (1964), S. 1
- [80] WU, S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. In: *J. Adhesion* 5 (1973), S. 39–55
- [81] GUDDEI, B.: *Entwurf, Aufbau und Test eines Kraftmesssystems für den Mikro- und Nanobereich*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2005
- [82] GUDDEI, B.: *Vorbetrachtungen zu Adhäsionsmessungen im Mikro- und Nanobereich / Technische Universität Ilmenau*. 2005. – Belegarbeit
- [83] WENZEL, R.N.: Surface roughness and contact angle. In: *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936), S. 988–994
- [84] ADAMSON, A.W. ; GAST, A.P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th. edn. New York : Wiley, 1997
- [85] HILD, W. ; HUNGENBACH, G. ; LIU, Y. ; SCHAEFER, J.A. ; GUBISCH, M. ; SCHERGE, M.: Einfluß der Korngröße auf die tribologischen Eigenschaften und das Einlaufverhalten von gesputterten Chromschichten. In: *Tribologie + Schmierungstechnik* in press (2005)
- [86] BICO, J. ; THIELE, U. ; QUERE, D.: Wetting of textured surfaces. In: *Colloids and Surfaces* 206 (2002), S. 41–46
- [87] LAFUMA, A. ; QUERE, D.: Superhydrophobic states. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 457–460
- [88] LEE, J. ; HE, B. ; PATANKAR, N.A.: A roughness-based wettability switching membrane device for hydrophobic surfaces. In: *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005), S. 591–600
- [89] NORM DIN EN ISO 4287. *Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren; Benennung, Definition und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Oktober 1998
-

- [90] MABOUDIAN, R. ; HOWE, R.T.: Critical Review: Adhesion in surface micro-mechanical structures. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997), S. 1–20
- [91] KARCHER, R.: *Lexikon der Chemie: A-Z*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 2001
- [92] ISRAELACHVILY, J. ; PASHLEY, R.M.: The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. In: *Nature* 300 (1982), S. 341–342
- [93] HÜTTL, G. ; HEGER, K. ; KLEMM, V. ; THEISSIG, J. ; WAGNER, W. ; MÜLLER, E.: Force measurements on hydrophobized silica surfaces by using AFM. In: *Journal of Analytical Chemistry* 363 (1999), S. 206
- [94] CLAESSEON, P.M. ; BLOM, C.E. ; HERDER, P.C. ; NIMHAN, B.W.: Interaction between water-stable hydrophobic Langmuir-Blodgett monolayers on mica. In: *J Coll Interf Sci* 114 (1986), S. 234–242
- [95] RABINOVITCH, Y.I. ; DERJAGUIN, B.V.: Interaction of hydrophobized filaments in aqueous electrolyte solutions. In: *Coll Surf* 30 (1988), S. 243–251
- [96] TANFORD, C.: *The Hydrophobic Effect*. 2. New York : Wiley, 1980
- [97] WIDOM, B. ; BHIMALAPURAM, P. ; KOGA, K.: The hydrophobic effect. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), S. 3085–3093
- [98] BARKEMA, G.T. ; WIDOM, B.: Model of hydrophobic attraction in two and three dimensions. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 2349
- [99] SPALLA, O.: Long-range attraction between surfaces: existence and amplitude. In: *Coll Interf Sci* 11 (2000), S. 5–12
- [100] ATTARD, P.: Nanobubbles and the hydrophobic attraction. In: *Adv. Coll. Int. Sci.* 104 (2003), S. 75–91
- [101] LAIDIG, K.E. ; DAGGETT, V.: Testing the Modified Hydration-Shell Hydrogen-Bond Model of Hydrophobic Effects using Molecular Dynamics Simulation. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 5616
- [102] CONSIDINE, R.F. ; HAYES, R.A. ; HORN, R.G.: Forces measured between latex spheres. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 1657–1659
- [103] TYRELL, J.W.G. ; ATTARD, P.: Images of Nanobubbles on Hydrophobic Surfaces and Their Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 176104–1–176104–4
-

-
- [104] GRASSO, D. ; SUBRAMANIAM, K. ; BUTKUS, M. ; STREVETT, K. ; BERGENDAHL, J.: A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 1 (2002), S. 17–38
- [105] HORN, R.G. ; SMITH, D.T. ; HALLER, W.: Surface Forces and Viscosity of Water Measured Between Silica Sheets. In: *J. Chem. Phys.* 162 (1989), S. 404–408
- [106] LORD RAYLEIGH ; J.W.STRUTT: On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. In: *Philos. Mag.* XIV (1882), S. 184–186
- [107] TRINH, E. ; ZERN, A. ; WANG, T.G.: An experimental study of small-amplitude drop oscillations in immiscible liquid systems. In: *J. Fluid Mech.* 115 (1982), S. 453–474
- [108] DUFT, D. ; LEBIUS, H. ; HUBER, B.A. ; GUET, C. ; LEISNER, T.: Shape oscillations and stability of charged microdroplets. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002)
- [109] BOWDEN, F. P. ; TABOR, D.: *The friction and lubrication of solids*. Oxford : Clarendon Press, 1950
- [110] BOWDEN, F. P. ; TABOR, D.: *Reibung und Schmierung fester Körper*. Berlin/Göttingen/Heidelberg : Springer-Verlag, 1959
- [111] HERTZ, H.: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. In: *J. Reine Angew. Math.* 92 (1881), S. 156
- [112] JOHNSON, K. L. ; KENDALL, K. ; ROBERTS, A. D.: Surface energy and contact of elastic solids. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 324 (1971), S. 301
- [113] DERJAGUIN, B. V. ; MULLER, V. M. ; TOPOROV, Y. P.: Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. In: *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975), S. 314
- [114] MULLER, V. M. ; YUSHCHENKO, V. S. ; DERJAGUIN, B. V.: On the Influence of Molecular Forces on the Deformation of an Elastic Sphere and Its Sticking to a Rigid Plane. In: *J. Colloid Interface Sci.* 77 (1980), S. 91
- [115] MAUGIS, D.: Adhesion of Spheres: The JKR-DMT Transition Using Dugdale Model. In: *J. Colloid Interface Sci.* 150 (1992), S. 243
- [116] MAUGIS, D.: *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids*. Berlin/Heidelberg/New York : Springer-Verlag, 1999
-

- [117] JOHNSON, K.L.: *Contact Mechanics*. Cambridge : Cambridge University Press, 1994
- [118] KITSCHKE, M.: *Einfluss verschiedener Faktoren auf die Adhäsion von Elastomeren*. Postfach 100565, 98684 Ilmenau, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 12 2004
- [119] PESCHEL, G. ; ADELINGER, K.H.: Viscosity Anomalies in Liquid Surface Zones. In: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970), S. 351
- [120] ISRAELACHVILI, J. ; GOURDON, D.: Putting Liquids under Molecular-Scale Confinement. In: *Science* 292 (2001), S. 867–868
- [121] A.L.DEMIREL: Origins of solidification when a simple molecular fluid is confined between two plates. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 1498–1512
- [122] LUENGO, G. ; SCHMITT, F.J. ; HILL, R. ; ISRAELACHVILI, J.: Thin Film Rheology and Tribology of Confined Polymer Melts: Contrasts with Bulk Properties. In: *Macromolecules* 30 (1997), S. 2482–2494
- [123] BELL, R.C. ; WANG, H.F. ; IEDEMA, M.J. ; COWIN, J.P.: Nanometer-resolved interfacial fluidity. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 5176–5185
- [124] KLEIN, J. ; KUMACHEVA, E.: Confinement-Induced Phase Transitions in Simple Liquids. In: *Science* 269 (1995), S. 816–819
- [125] KUMACHEVA, J. Klein E.: Liquid-to-solid Transition in Thin Liquid Films Induced by confinement. In: *Physica A* 249 (1998), S. 206–215
- [126] RAVIV, U. ; LAURAT, P. ; KLEIN, J.: Fluidity of water confined to subnanometer films. In: *Nature* 413 (2001), S. 51–54
- [127] RAVIV, U. ; PERKINS, S. ; LAURAT, P. ; KLEIN, J.: Fluidity of water confined to subnanometer films. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 5322–5332
- [128] RAVIV, U. ; GIASSON, S. ; FREY, J. ; KLEIN, J.: Viscosity of ultra-thin water films confined between hydrophobic and hydrophilic surfaces. In: *J. Phys. Condensed Matter* 40 (2002), S. 9275–9283
- [129] ZHU, Y. ; GRANICK, S.: Viscosity of Interfacial Water. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 096104–1–096104–4
- [130] MIRANDA, P.B. ; XU, Lei ; SHEN, Y.R. ; SALMERON, M.: Icelike Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1997), Nr. 26, S. 5876 – 79
- [131] GRANICK, S. ; ZHU, Y. ; LEE, H.: Slippery questions about complex fluids flowing past solids. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 221–227
-

-
- [132] CIULLI, E.: Friction in lubricated contacts: From Macro- to Microscale Effects. In: BHUSHAN, B. (Hrsg.): *Fundamentals of tribology and bridging the gap between Macro- and Micro/Nanoscales*. Dordrecht : Kluwer Academic, 2001, S. 725
- [133] STRIBECK, R.: Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, The key qualities of sliding and roller bearings. In: *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure* 46 (1902), S. 1432
- [134] GLOVNEA, R.P. ; FORREST, A.K. ; OLVER, A.V. ; SPIKES, H.A.: Measurement of sub-nanometer lubricant films using ultra-thin film interferometry. In: *Trib. Lett.* 15 (2003), S. 217–230
- [135] LUO, J.B. ; SHEN, M.W. ; WEN, S.Z.: Tribological properties of nanoliquid film under an external electric field. In: *J. Appl. Phys.* 96 (2004), S. 6733–6738
- [136] ILER, R.K.: *The Chemistry of Silica*. 1. New York : John Wiley, Sons, 1979
- [137] HELMS, C.R. ; B.E. DEAL (EDS.): *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* 2. 1. New York : Plenum Press, 1993
- [138] OKORN-SCHMIDT, H.F.: Characterization of silicon surface preparation processes for advanced gate dielectrics. In: *IBM J. Res. Develop.* 43 (1999), S. 351–365
- [139] ANGERMANN, H. ; HENRION, W. ; REBIEN, M. ; RÖSELER, A.: Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces. In: *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004), S. 322–339
- [140] YATES, J.T.: Water interactions with silica surfaces: A big role for surface structure. In: *Surf. Sci.* 565 (2004), S. 103–106
- [141] WENDT, S. ; FRERICHS, : ; WEI, T. ; CHEN, M.S. ; KEMPTER, V. ; GOODMAN, D.W.: The interaction of water with silica thin films grown on Mo(112). In: *Surf. Sci.* 565 (2004), S. 107–120
- [142] AKI MIURA, Taka ; NIWANO, M. ; SHOJI, D. ; MIYAMOTO, N.: Kinetics of oxidation on hydrogen-terminated Si(100) and Si(111) surfaces. In: *J. Appl. Phys.* 79 (1985), S. 4373–4379
- [143] STUMM, W.: *Chemistry of Solid Water Interface*. 2. New York : John Wiley & Son, 1992
- [144] WELDON, M.K. ; STEFANOV, B.B. ; RHAGHAVACHARI, K. ; CHABAL, Y.J.: Initial H₂O-induced Oxidation of Si(100)–(2 × 1). In: *Phys. Rev. Lett* 79 (1997), S. 2851–2854
-

- [145] SCHAEFER, J.A. ; ANDERSON, J. ; LAPEYRE, G.J.: Water adsorption on cleaved silicon surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 3 (1985), S. 1443–1447
- [146] SNEH, O. ; CAMERON, M.A. ; GEORGE, S.M.: Adsorption and desorption kinetics of H₂O on a fully hydroxylated SiO₂ surface. In: *Surf. Sci.* 364 (1996), S. 61–78
- [147] OPITZ, A. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHAEFER, J. A. ; SCHERGE, M.: Friction of thin water films: a nanotribological study. In: *Surf. Sci.* 504 (2002), S. 199
- [148] RIEDO, E. ; LÈVY, F. ; BRUNE, H.: Kinetics of Capillary Condensation in Nanoscopic Sliding Friction. In: *Phs. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 185505–185510
- [149] ULMAN, A.: *An introduction to Ultra-thin organic films.* 1. New York : Academic Press, 1991
- [150] CALISTRI-YEH, M. ; KRAMER, E.J ; SHARMA, R. ; ZHAO, W. ; RAFAILOVICH, M. ; SOKOLOV, J. ; BROCK, J.D.: Structure and Growth of self-assembling monolayers. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 2747–2755
- [151] EREMTCHENKO, M. ; SCHAEFER, J. A. ; TAUTZ, F. S.: Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. In: *Nature* 425 (2004), S. 602–605
- [152] EREMTCHENKO, M. ; BAUER, D. ; SCHAEFER, J. A. ; TAUTZ, F. S.: Polycyclic aromates on close-packed metal surfaces, "functionalisation" molecular chemisorption centres and organic epitaxy. In: *New Journal of Physics* 6 (2004), S. 4–19
- [153] EREMTCHENKO, M. ; BAUER, D. ; SCHAEFER, J. A. ; TAUTZ, F. S.: Structure, bonding and growth at a metal-organic interface in the weak chemisorption regime: perylene/Ag(111). In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), S. 2028–2039
- [154] OKADA, R. ; MIYADERA, T. ; SHIMADE, T. ; KOMA, A. ; UENO, K. ; SAIKI, K.: Methyl-terminated Si(111) surface as the ultra thin protection layer to fabricate position-controlled alkyl SAMs by using atomic force microscope. In: *Surf. Sci.* 552 (2004), S. 46–52
- [155] HAYES, W.A. ; KIM, H. ; YUE, X. ; PERRY, S.S. ; SHANNON, C.: Nanometer-Scale Patterning of Surfaces Using Self-Assembly Chemistry. 2. Preparation, Characterisation, and Electrochemical Behavior of Two-Component Organothiol Monolayers on Gold Surfaces. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 2511–2518
- [156] MASUDA, Y. ; SUGIYAMA, T. ; LIN, H. ; SEO, W.S. ; KOUMOTO, K.: Selective Deposition and micropatterning of titanium dioxide thin film on self-assembled monolayers. In: *Thin Solid Films* 382 (2001), S. 153–157
-

-
- [157] BALGAR, T. ; FRANZKA, S. ; HARTMANN, N. ; HASSELBRINK, E.: Preparation of submicron-structured alkylsiloxane monolayers using prepatterned. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 3525–3527
- [158] HARDER, P. ; BIERBAUM, K. ; WÖLL, Ch. ; GRUNZE, M. ; HEID, S. ; EFFENBERGER, F.: Induced orientational order in Long Alkyl Chain Aminosilane Molecules by Preadsorbed Octadecyltrichlorosilane on Hydroxylated Si(100). In: *Langmuir* 13 (1997), S. 445–454
- [159] LAHANN, J. ; MITRAGOTRI, S. ; TRAN, T. ; KAIDO, H. ; SUNDARAN, J. ; HOFFER, S. ; SOMORJAI, G. A. ; LANGER, R.: A Reversibly Switching Surface: The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiol Mechanism. In: *Science* 299 (2003), S. 371–374
- [160] ZHANG, L. ; LI, L. ; CHEN, S. ; JIANG, S.: Measurements of Friction and Adhesion for Alkyl Monolayers of Si(111) by Scanning Force Microscopy. In: *Trib. Lett.* 15 (2003), S. 169–176
- [161] MAJOR, R.C. ; KIM, H.I. ; HOUSTON, J.E. ; ZHU, X.-Y.: Tribological properties of alkoxy monolayers on oxide terminated silicon. In: *Trib. Lett.* 14 (2003), S. 237–244
- [162] CHOI, J. ; ISHIDA, T. ; T.KATO ; FUJIWA, S.: Self-Assembled monolayer on diamond-like carbon surface: formation and friction measurement. In: *Tribol. Int.* 36 (2003), S. 285–290
- [163] KIM, H.I. ; BOIADJIEF, V. ; ZHU, X.-Y. ; KIELY, J.D.: Tribological properties of self-assembled monolayers on Au, SiO_x and Si surfaces. In: *Tribol. Lett.* 10 (2001), S. 97–101
- [164] ASHURST, W.R. ; YAU, C. ; CARRARO, C. ; LEE, C. ; KLUTH, G.J. ; HOWE, R.T. ; MABOUDIAN, R.: Alkene based monolayer films as anti-stiction coatings for polysilicon MEMS. In: *Sensors and Actuators A* 91 (2001), S. 239–248
- [165] PARIKH, A.N. ; ALLARA, D.L.: An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled n-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 7577–7590
- [166] HEISTER, K. ; JOHANSSON, L.S.O. ; GRUNZE, M. ; ZHARNIKOW, M.: A detailed analysis of the C1s photoemission of n-alkanethiolate films on noble metal substrates. In: *Surf. Sci* 529 (2003), S. 36–46
- [167] POIRIER, G.E. ; PYLANT, E.D.: The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiol on Gold. In: *Thin Solid Films* 382 (2001), S. 153–157
-

- [168] PFLAUM, J. ; BRACCO, G. ; SCHREIBER, F. ; COLORADO, R. ; SHMAKOVA, O.E. ; LEE, T.R. ; SCOLES, G. ; KAHN, A.: Films Built by Depositing Monomolecular Layers on a Solid Surface. In: *Surf. Sci.* 498 (2002), S. 89–104
- [169] BRISCOE, B.J. ; EVANS, D.C.B.: The shear properties of Langmuir-Blodgett layers. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 380 (1982), S. 389–407
- [170] DE BOER, M.P.: Adhesion Hysteresis of Silane Coated Microcantilevers. In: *Acta Mater.* 48 (2000), S. 4531–4541
- [171] SRINIVASAN, U. ; HOUSTON, M.R. ; HOWE, R.T.: Alkyltrichlorosilane- Based Self- Assembled Monolayer Films for Stiction Reduction in Silicon Micromachines. In: *J. of MEM. Systems* 7 (1998), S. 252–259
- [172] HAYASHI, K. ; SUGIMURA, H. ; TAKAI, O.: Frictional Properties of Organosilane Self-Assembled Monolayer in Vacuum. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001), S. 4344–4348
- [173] RÜHE, J. ; NOVOTNY, V.J. ; KANAZAWA, K.K. ; CLARKE, T. ; STREET, G.B.: Structure and Tribological Properties of Ultrathin Alkylsilane Films Chemisorbed to Solid Surfaces. In: *Langmuir* 9 (1993), S. 2383–2388
- [174] QIAN, L. ; TIAN, F. ; XIAO, X.: Tribological properties of self-assembled monolayers and their substrates under various humid environments. In: *Trib. Lett.* 15 (2003), S. 169–176
- [175] TUPPER, K.J. ; COLTON, R.J. ; BRENNER, D.W.: Simulation of Self-Assembled Monolayers under Compression: Effect of Surface Asperities. In: *Langmuir* 10 (1994), S. 2041–2043
- [176] SIEPMANN, J.I.: Monte Carlo Simulation of the Mechanical Relaxation of a Self-Assembled Monolayer. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 453–456
- [177] LEE, S. ; SHON, Y.-S. ; COLORADO, R. ; GUENARD, R.L. ; LEE, T.R. ; PERRY, S.S.: The Influence of Packing Densities and Surface Order on the Frictional Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold: A comparison of SAMS Derived from Normal and Spiroalkanedithiols. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 2220–2224
- [178] MCDERMOTT, M.T. ; GREEN, J.-B. D. ; PORTER, M.D.: Scanning Force Microscopy Exploration of the Lubrication Capabilities of n-Alkanethiolate Monolayers Chemisorbed at Gold: Structural Basis of Microscopic Friction and Wear. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 2504–2510
-

-
- [179] BREWER, N.J. ; BEAKE, B.D. ; LEGGET, G.J.: Friction Force Microscopy of Self-Assembled Monolayers: Influence of Adsorbate Alkyl Chain Length, Terminal Group Chemistry and Scan Velocity. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 1970–1974
- [180] OVERNEY, R.M. ; MEYER, E. ; FROMMER, J. ; BRODBECK, D. ; LÜTHI, R. ; HOWALD, L. ; GÜNTERODT, H.-J. ; FUJIHIRA, M. ; TAKANO, H. ; GOTOH, Y.: Friction measurements on phase-separated thin films with a modified atomic force microscope. In: *Letters to Nature* 359 (1992), S. 133–135
- [181] DEPALMA, V. ; TILLMAN, N.: Friction and Wear of Self-Assembled Trichlorosilane Monolayer Films on Silicon. In: *Langmuir* 5 (1989), S. 868–872
- [182] LIU, H. ; AHMED, S. I.-U. ; SCHERGE, M.: Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: A comparative study. In: *Thin Solid Films* 381 (2001), S. 135–142
- [183] CHA, Kum-Hwan ; KIM, Dae-Eun: Investigation of the tribological behavior of octadecyltrichlorosilane deposited on silicon. In: *Wear* 251 (2001), S. 1169–1176
- [184] CLECHET, P. ; MARTELET, C. ; BELIN, M. ; ZARRA, H. ; JAFFREZIC-RENAULT, N.: Lubrication of silicon micromechanisms by chemical grafting of long chain molecules. In: *Sensors and Actuators A* 44 (1992), S. 77–81
- [185] REN, S. ; YANG, S. ; ZHAO, Y. ; ZHOU, J. ; XU, T. ; LIU, W.: Friction and wear studies of octadecyltrichlorosilane SAM on silicon. In: *Trib. Lett.* 13 (2002), S. 233–239
- [186] AHMED, S.I.-U. ; SCHERGE, M.: Wear of Self Assembled Monolayer Films on Silicon Surfaces. In: *Tagungsband: Fachtagung der Gesellschaft fuer Tribologie, 2000*
- [187] TIAN, F. ; XIAO, X. ; LOY, M.M.T.: Humidity and Temperature Effect on frictional Properties of Mica and Alkylsilane Monolayer Self-Assembled on Mica. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 244–249
- [188] HARNISCH, A. ; HUELSENBERG, D. ; HECHT-MIJIC, S. ; MROTZEK, S. ; BROKMANN, U.: Ultraviolet microstructurable glasses: An overview. In: *Glass Technol.* 43 (2002), S. 259–264
- [189] SCHERGE, M. ; AHMED, S.I. ; MOLLENHAUER, O. ; SPILLER, F.: Detection of Micronewton Forces in Tribology. In: *tm* 7-8 (2000), S. 324–327
- [190] SCHERGE, M. ; BÜCHNER, H. ; JÄGER, G. ; SCHAEFER, J.A.: Interferometric detection of adhesion-induced nano-deflections. In: *J. Opt.* 29 (1998), S. 23–27
-

- [191] CAPPELLA, B. ; DIETLER, G.: Force-distance curves by atomic force microscopy. In: *Surf. Sci. Rep.* 34 (1999), S. 1–159
- [192] MROTZEK, S. ; HARNISCH, A. ; HUNGENBACH, G. ; STRAHL, H. ; HUELSENBERG, D.: Exposure of photosensitive glasses with pulsed UV-laser radiation. In: *Microsyst Tech* 8 (2002), S. 102–104
- [193] MROTZEK, S. ; HARNISCH, A. ; HUELSENBERG, D. ; BROKMANN, U.: Crystallisation mechanism in ultraviolet sensitive microstructurable glasses. In: *Glass Tech* 45 (2004), S. 97–100
- [194] HARNISCH, A. ; HUELSENBERG, D.: Mechanical properties of microstructurable glasses. In: *Glass Sci Tech* 73 (2000), S. 67–72
- [195] BROKMANN, U. ; HARNISCH, A. ; HUELSENBERG, D.: Influence of UV-laser parameter on geometrical structuring of photosensitive glass. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34 (2003), S. 666–670
- [196] MROTZEK, S. ; HARNISCH, A. ; HUNGENBACH, G. ; STRAHL, H. ; HUELSENBERG, D.: Processing techniques for photostructurable glasses. In: *Glass Sci. Technol.* 76 (2003), S. 22–27
- [197] BROKMANN, U. ; HARNISCH, A. ; ERTEL-INGRITSCH, W. ; HUELSENBERG, D.: UV-laser for microstructuring of photostructurable glasses. In: *Glass Sci. Technol.* 77 (2004), S. 249–252
- [198] PFEIFER, T. ; EIKELMANN, E.: Fiber-optic reflex sensors for industrial applications. In: *Measurement* 12 (1994), S. 291–304
- [199] BRÖCHER, B.: *Faseroptische Sensoren zur Prozeßüberwachung in der Mikrosystemtechnik*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, Juni 2000
- [200] TETRA-GESELLSCHAFT FÜR ROBOTIK SENSORIK UND AUTOMATION MBH. *Faseroptischer Sensor mit optoelektronischem Wandler, Technische Daten.*
URL: http://www.tetra-ilmenau.de/d/index_d.html
- [201] BÜCHNER, H. ; JÄGER, G.: Interferometrisches Messverfahren zur beruehrungslosen und quasi punktförmigen Antastung von Messoberflaechen. In: *tm* 59 (1992), S. 43–47
- [202] WANG, Y.C. ; MANSKE, E. ; JÄGER, G.: Untersuchungen zur Gleichzeitigen Längen- und Winkelmessung mit einem Planspiegelinterferometer. In: *tm* 68 (2001), S. 319–325
-

-
- [203] SIOS MESSTECHNIK GMBH. *Datenblatt zum Miniaturinterferometer mit Planspiegelreflektor*.
URL: <http://www.sios.de/DEUTSCH/PRODUKTE/SP1.HTM>
- [204] WIKIPEDIA. *Albert Abraham Michelson*.
URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Albert_Abraham_Michelson. 2004
- [205] STIEBIG, H. ; BÜCHNER, H. ; BUNTE, E. ; MANDRYKA, V. ; KNIPP, D. ; JÄGER, G.: Standing-wave interferometer. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), S. 12–14
- [206] BÜCHNER, H.J. ; STIEBIG, H. ; BUNTE, E. ; MANDRYKA, V. ; JÄGER, G.: An optical standing-wave interferometer for displacement measurements. In: *Meas. Sci. Tech.* 14 (2003), S. 311–316
- [207] YANEV, V.: *Erzeugung, Charakterisierung und Strukturierung von Fluorocarbon- Plasmapolymere für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik*, TU Ilmenau, Diss., September 2004
- [208] WOODGATE, G.K.: *Elementary Atomic Structure*. Oxford : Clarendon Press, 1992
- [209] BRIGGS, D. ; SEAH, M.P.: *Practical Surface Analysis*. New York : John Wiley and Sons, 1990
- [210] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K.D.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie : Physical Electronics, Inc., 1995
- [211] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative Electron Spectroscopy - A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in solids. In: *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979), S. 2–11
- [212] WHEELER, D.R. ; PEPPER, S.V.: Effect of x-ray flux on polytetrafluoroethylene in x-ray photoelectron spectroscopy. In: *J. Vac. Sci. Tech.* 20 (1982), S. 226–232
- [213] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. In: *Surf. Interface Anal.* 17 (1991), S. 911
- [214] HILD, W.: *Mikrohydrodynamik an oberflächenmodifizierten Reibpaarungen*, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, 2002
- [215] JOHNSON, K. L. ; GREENWOOD, J. A.: An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. In: *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997), S. 326
- [216] POPOV, V. *Private communication*
-

- [217] LIU, Y. ; HILD, W. ; SCHERGE, M. ; SCHAEFER, J.A. ; JÄGER, G. *Teilprojekt B5: Tribologische Eigenschaften*. Sonderforschungsbereich 622, genehmigt von der DFG. 5 2005
- [218] SPILLER, F. ; HILD, W. ; SCHAEFER, J.A. ; ALBRECHT, A. ; O.MOLLENHAUER. *Realisierung eines zweidimensionalen Positioniersystems mit nm Genauigkeit mit integrierten Präzisionsführungen (PraeFue)*. Verbundvorhaben, genehmigt vom TMWFK. 10 2004
- [219] GELLERT, W. ; KÜSTNER, H. ; HELLWICH, M. ; KÄSTNER, H.: *Kleine Enzyklopädie Mathematik*. 2. Leipzig : VEB Bibliographisches Institut, 1965
- [220] OETIKER, T. ; PARTL, H. ; HYNÄ, I. ; SCHLEGL, E.: *The Not So Short Introduction to LaTeX 2*. 3. open source, 2003
- [221] HILD, W. ; HUNGENBACH, G. ; AHMED, S.I.-U. ; SCHERGE, M. ; SCHAEFER, J.A.: Microtribological properties of silicon and silicon coated with self-assembled monolayers: Effect of applied load and sliding velocity. In: *Trib. Lett.* submitted (2003)
-

Eigene Publikationen

- [1] Hild, W. ; Opitz, A. ; Schaefer, J.A. ; Scherge, M.: The effect of wetting on the microhydrodynamics of surfaces lubricated with water and oil. In: *Wear* 254 (2003), S. 871-876
 - [2] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Ahmed, S.I.-U. ; Schaefer, J.A.: Die tribologischen Eigenschaften von hydrophoben selbstorganisierten organischen Monoschichten: Einfluss der Gleitgeschwindigkeit und Messungen der Lebensdauer. In: *Tribologie + Schmierungstechnik* 13 (2004), S. 5-8
 - [3] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Schaefer, J.A. ; Fischer, M. ; Ahmed, S.I.-U. ; Scherge, M.: Einfluss der Rauheit auf die mikrotribologischen Eigenschaften von unterschiedlich strukturierten Siliziumoberflächen bedeckt mit selbstorganisierten Monoschichten. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 35 (2004), S. 626-631
 - [4] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Ahmed, S.I.-U. ; Scherge, M. ; Schaefer, J.A.: Microtribological Properties of Silicon and Silicon Coated with Octadecyltrichlorosilane (OTS) and Perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS). In: *Tribotest* (2005), in press
 - [5] Liu, Y. ; Gubisch, M. ; Hild, W. ; Scherge, M. ; Spieß, L. ; Knedlik, C. ; Schaefer, J.A.: Nanoscale multilayer of WC/C developed for nanopositioning II friction and wear. In: *Thin solid films* (2005), in press
 - [6] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Liu, Y. ; Schaefer, J.A. ; Gubisch, M. ; Scherge, M.: Einfluß der Korngröße auf die tribologischen Eigenschaften und das Einlaufverhalten von gesputterten Chromschichten. In: *Tribologie + Schmierungstechnik* (2005), in press
-

Eigene Konferenzbeiträge

- [1] Opitz, A. ; Hild, W. ; Ahmed, I. ; Schaefer, J.A. ; Scherge, M.: Reibung von dünnen Wasserfilmen: Eine nanotribologische Studie. In: *Verhandlungen zur Frühjahrstagung*, Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V., Hamburg - 2001, Poster
 - [2] Hild, W. ; Schaefer, J.A. ; Scherge, M.: Microhydrodynamical studies of hydrophilic and hydrophobic surfaces. In: *13th International Colloquium Tribology*, Stuttgart - 2002, Vortrag
 - [3] Hild, W. ; Opitz, A. ; Schaefer, J.A. ; Scherge, M.: Microhydrodynamical studies of hydrophilic and hydrophobic surfaces. In: *WE Heraeus Workshop*, Ilmenau - 2002, Poster
 - [4] Hild, W. ; Scherge, M. ; Schaefer, J.A.: Der Einfluss der Benetzbarkeit auf die Mikrohydrodynamik von Oberflächen geschmiert mit Wasser und Öl, *Tribologie-Fachtagung*, Gesellschaft für Tribologie e.V., Göttingen - 2002, Vortrag
 - [5] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Liu, Y. ; Opitz, A. ; Ahmed, I. ; Scherge, M. ; Schaefer, J.A.: Einfluss von tribologischen Eigenschaften auf die Positioniergenauigkeit, In: *Verhandlungen zur Frühjahrstagung*, Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V., Dresden - 2003, Vortrag.
 - [6] W. Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Schaefer, J.A. ; Ahmed, I. ; Scherge, M.: Microtribological Properties of Silicon and Silicon Coated with Octadecyltrichlorosilane (OTS) and Perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS). In: *Symposium: Microtribology Tribology in Microsystems*, Neuchâtel - 2003, Vortrag
 - [7] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Ahmed, I. ; Schaefer, J.A.: Reibungs- und Lebensdaueruntersuchungen von selbstorganisierten organischen Monoschichten. In: *Tribologie - Fachtagung*, Gesellschaft für Tribologie e.V., Göttingen - 2003, Vortrag
-

- [8] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Schaefer, J.A. ; Fischer, M. ; Ahmed, I. ; Scherge, M.: Einfluss der Rauheit auf die mikrotribologischen Eigenschaften von unterschiedlich strukturierten Siliziumoberflächen bedeckt mit selbstorganisierten Monoschichten. In: *Reibung und Verschleiß*, Tagung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde, Fürth - 2004, Vortrag.
- [9] Hild, W. ; Hungenbach, G. ; Liu, Y. ; Schaefer, J.A. ; Gubisch, M. ; Scherge, M.: Einfluss der Korngröße auf die tribologischen Eigenschaften und das Einlaufverhalten von gesputterten Chromschichten, In: *Tribologie - Fachtagung*, Gesellschaft für Tribologie e.V., Göttingen - 2004, Vortrag
- [10] Liu Y. ; Hild, W. ; Kitsche, M. ; Doering, S. ; Hungenbach, G. ; Scherge, M. ; Schaefer, J.A.: Monitoring the motion of linear bearings with a resolution down to nanometers. In: *Cansmart*, Montreal - 2004, Vortrag
- [11] Liu, Y. ; Hild, W. ; Kitsche, M. Doering, S. ; Lasse, S. Hungenbach, G. ; Scherge, M. ; Schaefer, J.A.: Bearings and bearing materials tested for Nanopositioning. In: *31th Lyon-Leeds Symposium*, Leeds - 2004, Vortrag
- [12] Liu, Y. Hild, W. ; Scherge, ; M. Schaefer, J.A.: Bearing Materials Tested for Nanopositioning, In: *Thüringer Werkstofftag*, Ilmenau - 2004, Poster
- [13] Hild, W.: Tribologische Eigenschaften von Selbstorganisierten Organischen Monoschichten sowie Chromschichten und die Vorstellung des SFB 622. In: *Kolloquium des Arbeitskreises der Gesellschaft für Tribologie Sachsen Anhalt*, Otto von Guericke Universität, Magdeburg - 2004, Vortrag
- [14] Hild, W. ; Guddei B. ; Schäfer, J.A. ; Duft, D. ; Leisner T.: Interactions of water droplets with superhydrophobic surfaces. In: *Verhandlungen zur Frühjahrstagung*, Deutsche Physikalische Gesellschaft, Berlin - 2005, Poster
- [15] Machleidt, T. ; Hild, W. ; Liu, Y. ; Spiess, L. ; Schaefer, J.A. ; Franke, K.-H.: Quantitative assessment of the wear of an AFM tip by blind tip estimation. *1st Vienna International Conference, Micro- and Nano-Technology*, Wien - 2005, Vortrag.
-

Anhang A

Abkürzungen

AFM	engl.: A tomic F orce M icroscopy Rasterkraftmikroskopie
DLVO	Theorie der Oberflächenpotentiale nach Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek
DMT	Kontakt-Modell nach Derjaguin, Muller, Toporov
JKR	Kontaktmodell nach Johnson, Kendall und Roberts
LB	Langmuir- Blodgett- Schichten
MEMS	M ikro e lektro m echanische S ysteme
OTS	O ctadecyl T richloro S ilane, $C_{18}H_{37}SiCl_3$
FDTS	Per F luoro D ecyl T richloro S ilane
RMS	engl.: R oot M ean S quare mittlere quadratische Schwankung für Rauheitsmessungen
SAMs	engl.: S elf A sssembling M onolayers Selbstassemblierende Monolagen
SFA	engl.: S urface F orces A pparatus Oberflächen-Kraft-Apparat
STM	engl.: S canning T unneling M icroscopy Rastertunnelmikroskopie
UHV	U ltra h och v akuum
XPS	engl.: X -ray induced P hoto E lectron S pectroscopy durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie

Anhang B

Wichtige physikalische Größen

η	Viskosität
γ	Spezifische Oberflächenenergie
λ_D	Debye-Länge
μ	Reibungskoeffizient
ρ	Dichte
τ	Scherfestigkeit
θ	Kontakt- oder Randwinkel
A_c, a_c	Kontaktfläche, Radius der Kontaktfläche
A_{Ham}	Hamakerkonstante
E	Energie, z.B. van der Waals Energie E_{vdW}
F_f	Reibungskraft
F_{kap}	Kapillarkraft
F_n	Normalkraft, Externe Last
k	Boltzmannkonstante
K	Reduziertes Elastizitätsmodul
P	Druck
r	Wenzel- oder Rauigkeitsverhältnis
R	Radius
v	Geschwindigkeit
w_a	Spezifische Adhäsionsarbeit
z	Abstand

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name : Wolfram Hild
Geburtsdatum : 14. Mai 1977
Geburtsort : Erfurt/Thüringen
Familienstand : ledig

Schulbildung

09/1983 - 08/1991 Polytechnische Oberschule 8 in Erfurt
09/1991-06/1995 Gymnasium 7 in Erfurt
mathematisch-naturwissenschaftlicher Spezial-
schulteil

Universitäre Ausbildung

11/1996 - 03/2002 Technische Universität Ilmenau
Studium der Technischen Physik
Diplomarbeit: Mikrorheologische Untersuchun-
gen von hydrophoben und hydrophilen Siliziu-
moberflächen
Abschluss: Diplomingenieur
04/2002 - Technische Universität Ilmenau
Promovierend
09/2002 Auszeichnung mit dem Förderpreis der Gesell-
schaft für Tribologie

Danksagung

Diese Arbeit ist in einem Umfeld entstanden, das für ihr Gelingen von großer Bedeutung war. Ich bin meiner Familie, meinen Freunden und Kollegen zu großem Dank verpflichtet.

Jürgen Schäfer und Matthias Scherge danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die Freiheit, mich zu entwickeln und die guten, immer nützlichen Ratschläge. Beide haben mich und die Arbeit jederzeit gefördert und zu ihrem Gelingen ganz wesentlich beigetragen.

Herzlichster Dank gebührt allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Tribologiearbeitsgruppe. Mit Imad Ahmed, Gudrun Hungenbach, Bernhard Guddei, Martin Kitsche, Mikhail Kosinskiy, Yonghe Liu, Andreas Opitz und Martin Rebhan verbinde ich viele schöne Erinnerungen. In der Zusammenarbeit mit Euch habe ich Einiges erreicht und sehr viel mehr gelernt.

Weiterhin danke ich dem ganzen Fachgebiet Technische Physik I der TU Ilmenau für das angenehme Arbeitsklima. Anregende wissenschaftliche und technische Diskussionen führte ich mit Maxim Eremtchenko, Gerd Hartung, Günter Hartung, Marcel Himmerlich, Stefan Krischok, Rolf Ötting und Vasil Yanev. Karin Schiller und Jana Spindler halfen mir bei Papierkrieg und Literaturbeschaffung.

Thomas Leisner und Dennis Duft danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente mit den Tröpfchen und bei der Auswertung. Maik Gubisch danke ich für die Unterstützung bei den topographischen und elektronenmikroskopischen Messungen. Peter Wager, Christoph Neinhuis, Michael Fischer und Mike Stubenrauch stellten mir die ultrahydrophoben Oberflächen zur Verfügung.

Auch bei Olaf Mollenhauer möchte ich mich bedanken. Er steckt voller Ideen und sieht die Welt aus einem ganz anderen Blickwinkel.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Thüringen.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und meiner Lebensgefährtin Anika für ihre tatkräftige Hilfe und die Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Ilmenau, den 25. Oktober 2005

Wolfram Hild