

**Experimentelle Untersuchung der
Wechselwirkung von Flüssigkeiten und Gasen
mit Oberflächen von Magnetspeicherplatten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl. Chem. Holger Röhl

geb. am 22.09.1971 in Traben-Trarbach

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen

Siegen 2007

1.Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
2.Gutachter: Prof. Dr. Bernd Wenclawiak

Tag der mündlichen Prüfung: 31.08.2007

Promotionskommission: Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt
Prof. Dr. Bernd Wenclawiak
Prof. Dr. Alf Mews

Für meine Familie:

meine Mutter,

meinen Vater (in memoriam),

meine Schwiegermutter (in memoriam),

meinen Schwiegervater

und natürlich ganz besonders für meine Frau und die Kinder

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1. Motivation und Zielsetzung.....	1
2. Vom Glassubstrat zur Festplatte.....	6
2.1 Substratherstellung.....	6
2.2 Der Sputterprozess.....	8
2.2.1 DC-Magnetronputtern.....	8
2.2.2 Vakuumbogenverdampfung.....	9
2.2.3 Vergleich DC-Magnetronputtern / Vakuumbogenverdampfung.....	9
2.3 Aufbau einer Magnetspeicherplatte.....	10
2.4 Der Schreib- / Lesevorgang.....	11
3. Adsorption.....	12
3.1 Allgemeine Aspekte.....	12
3.2 Adsorptionsisothermen.....	13
3.2.1 Die Langmuir-Isotherme.....	13
3.2.2 Die BET-Isotherme.....	14
3.2.3 Harkins und Jura.....	15
3.2.4 Potentialtheorie.....	15
3.2.5 Polarisationsmodell, De Boer und Adolphs.....	16
3.2.6 Dubinin-Radushkevich-Theorie, Kaganer.....	16
3.2.7 Weitere Theorien.....	17
3.3 Isostere Adsorptionswärme.....	18
3.4 Adsorption von SO₂ an Festkörperoberflächen.....	18
4. Die Quarzmikrowaage.....	20
4.1 Allgemeine Eigenschaften von Schwingquarzen.....	20
4.2 Die Gleichung von Sauerbrey.....	22
5. Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie.....	24
5.1 Grundlagen	24
5.2 Ionenquellen.....	25
5.3 Die Stoßkaskade.....	27
5.4 Ionisation.....	29
6.4.1 Anorganische Substanzen.....	29
6.4.2 Organische Substanzen	29
5.5 Reflektron und Analysator.....	30

6. Grundlagen der Multivariaten Analyse.....	31
6.1 Principal Component Analysis (PCA).....	31
6.2 Partial Least Squares (PLS).....	35

Experimenteller Teil

7. Adsorptionsmessungen und Ätzversuche.....	37
7.1 QCM	37
8.1.1 Apparativer Aufbau.....	37
8.1.2 Der Schwingquarz.....	38
8.1.3 Die Adsorptionsmessung.....	40
7.2 Versuche mit Schwefeldioxid.....	42
7.3 Recycling mit flüssigen Ätzmedien.....	42
8. ToF-SIMS-Messungen.....	43

Ergebnisse und Diskussion

9. QCM-Adsorptionsmessungen.....	47
9.1 Magnetron-gesputterte Kohlenstoffschichten.....	47
9.1.1 Alterungsphänomene.....	48
9.1.2 Effekt der Lubrizierung.....	55
9.2 ARC-COC: Temperaturabhängigkeit der Adsorption.....	61
9.3 Vergleich magnetron-gesputterter COC und ARC-COC.....	68
9.4 Zusammenfassung der QCM-Messungen.....	70
10. Recycling von Festplattensubstraten.....	71
10.1 Adsorptionsmessungen mit Schwefeldioxid.....	71
10.1.1 SO ₂ -Begasungsversuche in einem Glasexsikkator.....	71
10.1.2 Reaktionsmechanismus.....	72
10.1.3 Resputtern der recycelten Substrate.....	75
10.2 Flüssige Ätzmedien.....	79
10.2.1 Auswahl des geeigneten Ätzmediums.....	79
10.2.2 Reaktionsmechanismus des Ätzprozesses mit ClO ⁻	80
10.2.3 Resputtern der recycelten Substrate.....	80
10.3 Patentanmeldungen.....	81
10.4 Zusammenfassung der Recycling-Versuche.....	81

11. Lubrikant-Analyse mit ToF-SIMS.....	82
11.1 Lubrikant-Spektren.....	82
11.2 Partial Least Squares (PLS): Quantifizierung.....	90
11.2.1 Modellerstellung.....	90
11.2.2 Kalibriergeraden.....	93
11.2.3 Praktische Anwendungen.....	95
12.2.3.1 Radiale Lubrikant-Verteilung auf einer Festplatte.....	95
12.2.3.2 Auswertungen von 2D-Ionenverteilungsbildern.....	98
11.3 Principle Component Analysis (PCA): Klassifizierung.....	99
11.3.1 1.PCA-Versuch.....	100
11.3.2 2.PCA-Versuch.....	106
11.4 Zusammenfassung der ToF-SIMS-Messungen.....	113
12. Zusammenfassung und Ausblick.....	114
 Anhang	
A. Danksagung.....	i
B. Literaturverzeichnis.....	iii
C. Lubrikant-Fragmente.....	xi
D. Peak-Liste.....	xiv
E. Patentschrift US 6,585,906 B2.....	xxvi

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Dissertation werden die Adsorptionseigenschaften der Oberflächen von Magnetspeicherplatten mit der Quarzmikrowaage (QCM) simuliert und Variationen der Produktionsparameter sowie die Auswirkungen der Alterung und der Lubrizierung mit perfluorierten Polyethern quantitativ untersucht. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass der Oxidationsgrad der Oberflächen und die Diffusion von Metallionen aus der Magnetspeicher- auf die schützende Kohlenstoffschicht (COC) entscheidenden Einfluss auf die Adsorption unpolarer Verunreinigungen aus der Umgebungsluft haben. Adsorptionsversuche mit Schwefeldioxid führten zu einem Patent für das Recycling von Festplattensubstraten aus Glas und zu weiteren Experimenten mit flüssigen korrosiven Medien wie Natriumhypochlorit.

Die in den Flugzeit-Sekundärionenmassenspektren (ToF-SIMS) von perfluorierten Polyethern („Lubrikants“) enthaltenen Daten und Informationen werden mit Hilfe multivariater Verfahren analysiert. Die „Principle Component Analysis“ (PCA) ermöglicht die Einordnung der Proben in Gruppen („Clustern“) gleicher Oberflächeneigenschaften und die Identifikation der Peaks, die für den Unterschied zwischen den Gruppen verantwortlich sind. Die „Partial Least Square“-Methode (PLS) liefert darüber hinaus quantitative Aussagen über die Dicke der Lubrikant-Schichten. Inhomogene Verteilungen des Lubrikants auf Magnetspeicherplatten im Subnanometerbereich lassen sich somit sicher und reproduzierbar detektieren.

Abstract:

In this thesis the adsorption behaviour of surfaces of hard disks for magnetic storage devices was simulated with the use of a Quartz Crystal Microbalance (QCM). Investigations of the influence of sputter parameters, aging and the effect of lubrication with perfluorinated polyethers (“lubricants”) showed that oxidation and the diffusion of metal ions of the magnetic storage layers onto the surface of the protecting carbon overcoat (COC) are the key players for the different amounts of nonpolar contaminations adsorbed on the surfaces of such hard disks. Experiments with sulphur dioxide led to a patent for the recycling of hard disks substrates made of glass and to further investigations of corrosive liquids like sodium hypochlorite.

The data out of spectra of lubricants on hard disk surfaces generated by Time of Flight-Secondary Ion mass Spectrometry (TOF-SIMS) were analyzed with statistical approaches. The “Principal Component Analysis” (PCA) defines clusters of samples with the same surface properties and identifies the relevant peaks responsible for the differences between the clusters. The “Partial Least Squares” method (PLS) additionally gives quantitative data about the thickness of lubricant films. This enables the researcher to measure inhomogeneities in the lubricant distribution on a hard disk in the range below 1 nm in a safe and reproducible way.

Einleitung

Kapitel 1

Motivation und Zielsetzung

Computer sind inzwischen in allen Bereichen des Lebens unverzichtbare Hilfsmittel geworden. Sowohl in Wissenschaft und Technik als auch im Dienstleistungs- und Privatbereich finden sie breite Anwendung. Ohne sie wäre der heutige wirtschaftliche Fortschritt nicht denkbar. Die insbesondere in den letzten Jahren erfolgte Erhöhung der Flächenspeicherdichte auf den in Festplattenlaufwerken (HDD = Hard Disk Drive) eingesetzten Festplatten (HD = Hard Disks) auf zurzeit etwa 70 Gbit/inch² ermöglicht die Verarbeitung von bis vor kurzem ungeahnten Datenmengen (s. Abb. 1.1, 1.2) [J.Rob01].

Dieser Wert der Flächenspeicherdichte entspricht in etwa der seit längerem aufgrund des „Superparamagnetischen Effekts“ prognostizierten Grenze der Speicherdichte der magnetischen Dünnschichten [E.Gro94]. Dieser Effekt besagt, dass die magnetischen Einzelinformationen, die sogenannten Bits, so klein werden, dass sie hinsichtlich der erwarteten Lebensdauer einer Festplatte nicht mehr hinreichend thermisch stabil sind. Gespeicherte Informationen gingen somit verloren. Das Einfügen einer nur drei Atomlagen „dicken“, nichtmagnetischen Ruthenium-Schicht (bekannt geworden unter dem Begriff „pixie dust“, von IBM im Mai 2001 erstmals in der Massenproduktion eingesetzt, s. Abb. 1.3) zwischen zwei Magnetspeicherschichten bewirkt eine antiferromagnetische Kopplung dieser Schichten, was zu einer Stabilisierung der Bits führt (sogenannte AFC-Medien = Anti Ferromagnetic Coupled). Dadurch ist das Erreichen von Speicherdichten von über 200 Gbit/inch² ermöglicht worden.

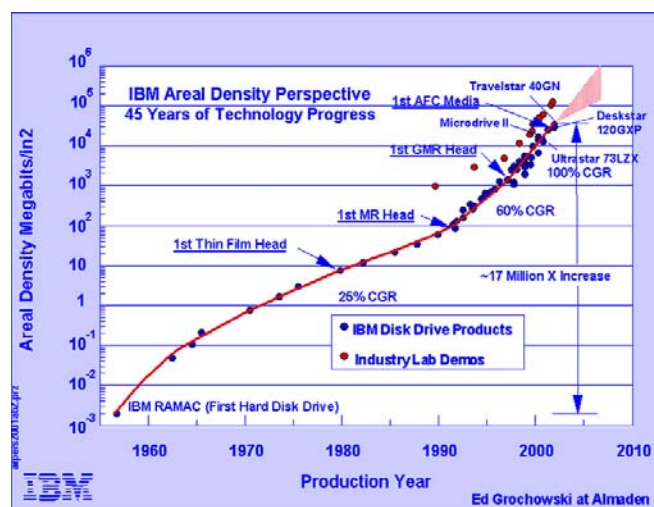


Abb. 1.1: Entwicklung der Speicherdichte von IBM Festplattenspeichersystemen (Quelle: Ed Grochowski, IBM Research Center in Almaden).

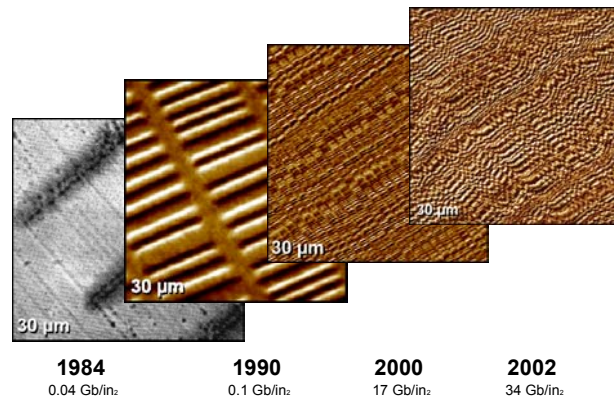


Abb. 1.2: Entwicklung der Bit-Größe im Laufe der letzten 20 Jahre (MFM-Aufnahmen (Quelle: IBM)).

Eine weitere Erhöhung der Flächenspeicherdichte kann durch eine senkrechte Ausrichtung der Bits erreicht werden („perpendicular recording“), im Gegensatz zur heute verwendeten parallelen (longitudinalen) Ausrichtung [R.Woo00]. Diese Entwicklung macht starke technische Änderungen an den jeweiligen Einzelkomponenten in HDDs notwendig. Nicht nur die Art und Weise, wie die magnetischen Informationen geschrieben oder gelesen werden, muss an die neuen Dimensionen angepasst, sondern auch der Abstand des Schreib-/Lesekopfes („Slider“) über der rotierenden Platte muss noch weiter verringert werden, um zu vermeiden, dass sich beim Schreib-/Lesevorgang Signale benachbarter Informationsspuren störend auswirken. Dies macht eine Verringerung des magnetischen Abstandes notwendig (s. Abb. 1.4), die durch eine Reduktion der Flughöhe des Kopfes über der Festplatte oder durch eine Verringerung der Dicke der sehr harten Schutzschicht aus amorphem Kohlenstoff (COC = Carbon Over Coat) erreicht werden kann [A.Les99], [Y.Chu98].

Der COC soll die magnetischen Schichten vor Korrosion und mechanischen Beschädigungen schützen und hat eine Dicke von ca. 5 nm (s. Abb. 1.4, 2.4) [B.Zha98]. Bei einer Verdopplung der aktuellen Speicherdichte ist es notwendig, die Dicke des COC auf etwa 2,5 nm zu reduzieren [A.Men99], [A.Khu01] (zum Vergleich, die Gitterkonstante von Diamant beträgt 0,36 Å bei einer Bindungslänge von 1,54 Å, [P.Joe94]). Dabei müssen jedoch die schützenden Eigenschaften des COC erhalten bleiben, was mit den derzeit eingesetzten magnetrongesputterten Schichten nicht gewährleistet werden kann [R.Wal99]. Darum werden für den Kohlenstoff andere Abscheidungsverfahren (z.B. „Cathodic Arc“ = kathodische Vakuumbogenverdampfung) und veränderte Sputterparameter für eine Anwendung in späteren Produkten intensiv getestet [M.Neu01], [J.Rob01].

Ein Blick auf den Abstand des Schreib-/Lesekopfes zur Disk, der nur etwa 10 nm beträgt (s. Abb. 1.4) [K.Kom00], zeigt deutlich, dass der Oberflächengüte und Sauberkeit des COC neben seiner Schutzfunktion eine entscheidende Rolle für die fehlerfreie Funktion der HDD zukommt.

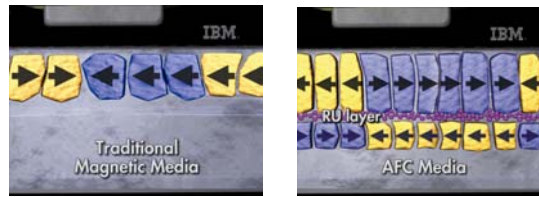


Abb. 1.3: Traditionelle, longitudinale Speichermedien und AFC-Medien im Vergleich (Quelle: IBM-Intranet).

Kleinste Fehlstellen, Kontaminationen oder andere Defekte sowohl auf der Substrat- als auch auf der gesputterten Diskoberfläche können zu einem Kontakt von Kopf und Platte oder zu einem „Kleben“ („sticking“ [Z.Zha96]) des Kopfes auf der Plattenoberfläche und damit zu einem möglichen Ausfall des gesamten Laufwerkes führen. Trotz der Reinraumbedingungen ist die Umgebungsluft während des Fertigungsprozesses der HDD eine Hauptquelle für Verunreinigungen, z.B. Staubteilchen oder gasförmige Stoffe wie die mittlerweile ubiquitären Weichmacher). Daneben können Ausgasungsprodukte, die während des Betriebes in der HDD entstehen, zu der beschriebenen Problematik führen [R.Lei01], [J.Smi00], [D.Fow00]. Eine Kontrolle der Adsorptionseigenschaften des COC gegenüber diesen gasförmigen Verbindungen ist somit eine Hauptaufgabe für die Qualitätskontrolle einer Festplatte.

Aber nicht nur der COC soll die Magnetschichten der Festplatte schützen oder eine Adsorption von Kontaminationen verhindern. Ein aus einem perfluorierten Polyether (PFPE) bestehender ultradünner Gleitfilm (Lubrikant) mit einer durchschnittlichen Dicke von ca. 1 nm wird zusätzlich auf die Oberfläche der Kohlenstoffschicht aufgebracht, ohne den ein Betrieb des HDDs nicht möglich wäre [M.Doe96], [T.Kit92]. Wird das Lubrikant-Molekül z.B. durch Al_2O_3 katalytisch in zwei Fragmente mit einer Fluorcarbonyl- bzw. Trifluormethoxy-Endgruppe gespalten (s. Abb. 1.5, [P.Kas01], [P.Li00]), bilden sich aus diesem degradierten Lubrikant Mikrotropfen, die durch den Kopf aufgenommen werden können. Das zur Katalyse notwendige Aluminiumoxid ist Bestandteil des Substrats des Schreib-/Lesekopfes. Diese Mikrotropfen bzw. generell Inhomogenitäten in der Lubrikant-Dicke können zu Schwingungen des Kopfes und damit zu Fehlern beim Schreib-/Lesevorgang führen [A.Khu01].

Durch die immer weiter ansteigenden Anforderungen an die Qualität der Festplatten ist auch mit einem prozentualen Anstieg der Disks zu rechnen, die diesen Standards nicht genügen, und damit als Ausschuss entsorgt werden müssen.

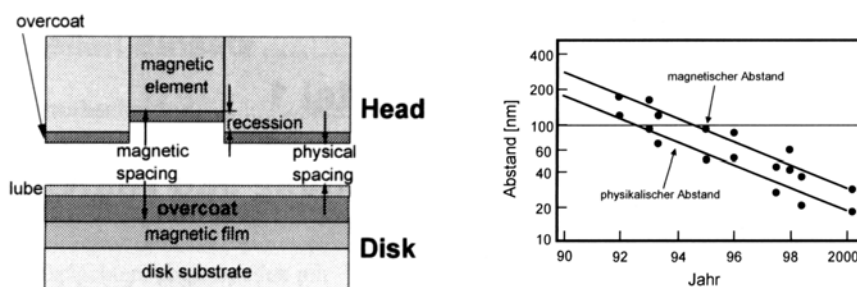


Abb. 1.4: Magnetischer und physikalischer Abstand: Änderung in den letzten Jahren [D.Spe99].

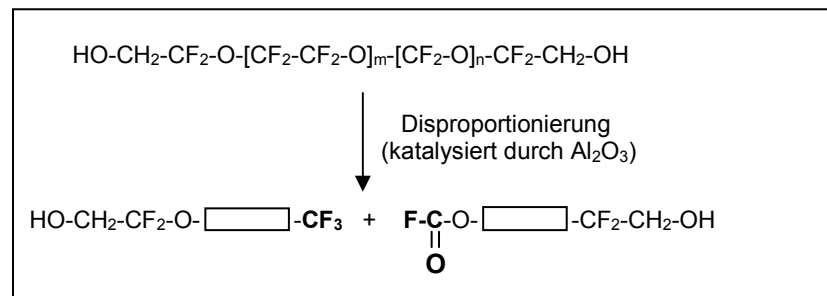


Abb. 1.5: Degradation von Z-DOL (Quelle: [P.Kas01]).

Ein Recycling-Verfahren, das es erlaubt, die gesputterten Schichten wieder zu entfernen, und das wiedergewonnene Substrat erneut in die Produktion zurück zu führen, wäre nicht nur aus wirtschaftlichen, sondern auch umweltschonenden Gründen äußerst lukrativ. Seit mehreren Jahren werden bei IBM überwiegend Glassubstrate verwendet, deren Oberfläche wegen der hohen Umdrehungszahlen (über 10.000 Umdrehungen/Minute [R.Lei01]) chemisch vorgespannt oder gehärtet wird. Dabei werden im Glas vorkommende Li-Ionen in einer $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Schmelze teilweise gegen Natrium und Kalium-Ionen ausgetauscht, die durch ihren größeren Ionenradius eine Spannung im Glas induzieren. Der Recycling-Prozess darf diese Spannung weder reduzieren noch das Glas in einer anderen Weise angreifen oder verändern, da eine zu aufwendige Nachbearbeitung der recycelten Substrate nicht wirtschaftlich ist. Außerdem muss sichergestellt sein, dass keine Rückstände der gesputterten Schichten oder des eingesetzten Recycling-Mediums vorhanden sind, die bei einem späteren Resputterprozess zu Problemen führen könnten.

Alle genannten Gründe erfordern eine intensive Kontrolle und Untersuchung der Oberflächenqualitäten und -eigenschaften sowohl der Substrate als auch der späteren fertigen Produkte. Da, wie schon beschrieben, selbst kleinste Verunreinigungen große Probleme beim Betrieb des Festplattenlaufwerkes bewirken können, müssen sehr empfindliche und oberflächensensitive Untersuchungsmethoden zum Einsatz kommen. Die Quarzmikrowaage (QCM = Quartz Crystal Microbalance) und die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS = Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) sind oberflächenanalytische Methoden, die die oben angeführten Forderungen in idealer Weise erfüllen.

Mit der Quarzmikrowaage lassen sich Massenbelegungen auf der Oberfläche eines Quarzes im Bereich von wenigen ng/cm^2 sicher und reproduzierbar messen bzw. der zeitliche Verlauf der Adsorption aus der Gasphase in situ verfolgen (s. Kapitel 4, 7 und 9). Mit Hilfe dieser Messmethode sollen die Adsorptionseigenschaften verschiedener COC-Schichten untersucht werden, die mittels kathodischer Vakuumbogenverdampfung auf den Schwingquarzen aufgebracht werden. Diese Ergebnisse werden im Rahmen des BMBF-Projektes „Kubisches Bornitrid (c-BN) und Kohlenstoffnitrid (CN_x) - Schichtmaterialien für innovative Werkzeuge, magnetische Speicher und Glasprodukte“, Fördernummer

03N1034A5, mit den Adsorptionseigenschaften von CH_x - und CN_x -Schichten verglichen, die mit DC-Magnetronspattern aufgebracht wurden, ein Verfahren, das bis vor kurzem im IBM-Werk in Mainz bei der Festplattenproduktion benutzt wurde [IBM01]. Testsubstanz bei allen Versuchen war Stearinsäuremethylester, der als Ausgasungsprodukt und damit potentielle Kontaminationsquelle in HDDs nachgewiesen wurde. Von besonderem Interesse sind sowohl die Einflüsse von Substrattemperatur, Stickstoffgehalt, Lubrikant-Dicke und Alterung des COC, als auch die Temperatur der Messungen.

Die Umsetzung der Ergebnisse von Adsorptionsmessungen mit SO_2 , die aufgrund der Reaktivität des Gases nicht mit der Quarzmikrowaage ausgeführt werden können, in ein Patent für das Recycling von Glassubstraten bildet einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit [Patent No. US 6,585,906 B2]. In dem Versuch, dieses Patent in einen großtechnischen Prozess zu überführen, wurden weitere Experimente mit flüssigen Ätzmedien unternommen, die zur Anmeldung eines Folgepatentes führten. Die recycelten Glassubstrate wurden nach einer eingehenden oberflächenanalytischen Charakterisierung wiederum in die Produktion überführt und nach Beendigung des Sputterprozesses durch Klima-, Magnet- und Gleitheittests auf ihre Einsatztauglichkeit hin untersucht.

Durch ToF-SIMS-Messungen (Time-of-Flight-Secondary-Ion-Mass-Spectrometry) erhält man Informationen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der ersten wenigen Nanometer einer Probenoberfläche (s. Kapitel 6). Deswegen wird diese Messmethode zur spektroskopischen Untersuchung der nur wenigen Moleküllagen dicken Lubrikant-Schichten eingesetzt. Hintergrund für diese Untersuchungen ist, dass die Degradation des Lubrikants als möglicher Auslöser für einen bestimmten Fehlertyp beim induktiven Schreibvorgang postuliert wird. Andere Fehler oder Auffälligkeiten auf einer Festplatte gehen in ToF-SIMS-Analysen häufig als Orte höherer oder niedrigerer Lubrikant-Signalintensitäten hervor. Hauptsächliches Ziel der ToF-SIMS-Experimente im Rahmen dieser Arbeit ist es, die anfallenden großen Datenmengen mittels multivariater statistischer Verfahren (PCA = Principal Component Analysis und PLS = Partial Least Square, s. Kapitel 7) auszuwerten, um aus späteren Messungen unbekannter Proben Rückschlüsse auf Art, Dicke und Verteilung des Lubrikants ziehen zu können. Darüber hinaus können Aussagen darüber gemacht werden, welche Auswirkungen Umwelteinflüsse (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) oder der abschließende Polierprozess (FTP = Final Tape Polishing) auf das Lubrikant haben.

Im Mittelpunkt dieser Dissertation steht die Untersuchung der Wechselwirkung verschiedener Gase bzw. Dämpfe und Flüssigkeiten mit der Kohlenstoffschutzschicht von Magnetspeicherplatten. Wechselwirkungen, die die Leistung eines Festplattenlaufwerkes auf unterschiedlichste Weise maßgeblich beeinflussen. Bevor in den späteren Kapiteln detailliert auf die durchgeführten Experimente, deren Ergebnisse und Interpretation eingegangen wird, soll zuvor ein kurzer Überblick über die Festplattenproduktion, einige Adsorptionsmodelle und den theoretischen Hintergrund der eingesetzten Messmethoden gegeben werden.

Kapitel 2

Vom Glassubstrat zur Festplatte

Im Jahr 2000 wurden weltweit ca. 210 Millionen Festplattenlaufwerke mit etwa 550 Millionen Festplatten mit einer mittleren Speicherdichte von 10 Gbit / inch² verkauft. Dies entspricht einem Marktvolumen von über 30 Milliarden € für HDD-Systeme und von über 1,5 Milliarden € für die Substrate der Magnetspeicherplatten.

2.1 Substratherstellung

Die Verarbeitungsgeschwindigkeit der gespeicherten Daten hängt entscheidend von der erreichbaren Umdrehungsgeschwindigkeit der Festplatten und damit von den mechanischen Eigenschaften des Substratmaterials ab (s. Tab 2.1). IBM setzt aus diesem Grund schon seit Jahren ausschließlich Substrate aus Glas für die Festplattenproduktion ein und hat damit die vorher verwendete, mit NiP beschichtete Aluminium-Magnesium-Legierung ersetzt. Glas besitzt mit bis zu 100 GPa (abhängig von der Glasart) gegenüber der Al-Mg-Legierung (71 GPa) das wesentlich höhere Elastizitätsmodul.

Um die mechanischen Eigenschaften des Glases wie Härte oder Steifigkeit zu erhöhen und dessen Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, werden die Gläser bei 380°C ca. 4h in eine KNO₃/NaNO₃-Schmelze (60% / 40%) getaucht. Es kommt zu einem Austausch von Li-Ionen gegen Na-Ionen und von Na-Ionen gegen K-Ionen, deren Radius um etwa 65% größer ist als der der Li-Ionen. Dadurch wird an der Oberfläche ein hoher kompressiver Stress induziert.

Phys./chem. Eigenschaft	Substrateigenschaft
E-Modul	Steifigkeit → Vermeidung von Disk-Flattern bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten
Härte	Bearbeitbarkeit → Oberflächengüte Struktur und Wechselwirkung mit Funktionsschichten
Chemische Zusammensetzung	Chemische Beständigkeit → Reinigung
Mechanische Spannung	Festigkeit → Betriebsstabilität

Tab. 2.1: Wichtige physikalische/chemische Eigenschaften des Glases.

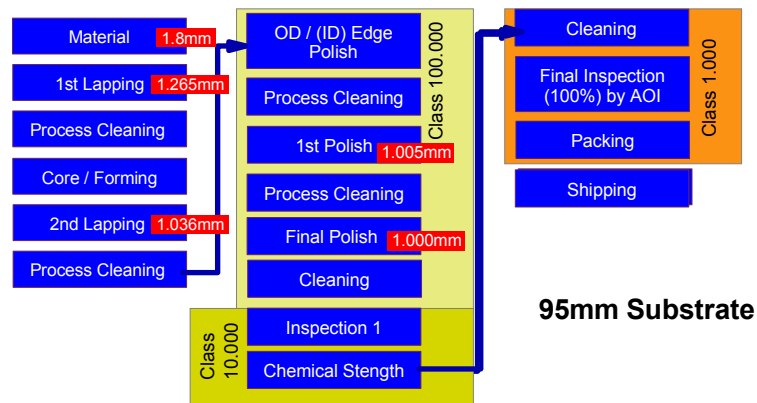


Abb. 2.1: Produktionsschema für ein 95 mm-Glassubstrat.

An den Herstellungs- und Verarbeitungsprozess der Glassubstrate werden hohe technologische Anforderungen gestellt. Als Beispiel hierfür ist das Produktionsschema für ein 95 mm Glassubstrat dargestellt (Abb. 2.1). Ausgehend von einem 1,8 mm dicken Substrat erhält man durch mehrere Schleif- und Polierschritte die geforderte Dicke von 1,0 mm. Die abschließenden Prozessschritte und Qualitätskontrollen finden in Reinräumen der Klassen 10.000 bzw. 1.000 statt, da sich Staubpartikel wie bereits beschrieben sehr negativ auf die Qualität des fertigen Produkts auswirken.

Neben den 95 mm-Substraten (Server) sind noch IBM-Produkte mit einem Außendurchmesser von 65 mm (Laptop) und 84 mm (Desktop) auf dem Markt. Nachdem die Rohlinge das oben beschriebene Produktionsschema durchlaufen haben, können die Substrate (s. Abb. 2.2) in den Sputterprozess überführt werden (RTS = Ready To Sputter).

Ein auf diese Weise hergestelltes Glassubstrat kostet circa 3 \$. Die aufwendige und teure Herstellungsweise macht deutlich, warum es für alle Festplatten-Produzenten von hohem Interesse ist, die funktionalen Dünnschichten von fehlerhaften Festplatten zu entfernen und das wieder gewonnene Glassubstrat erneut zu besputtern.

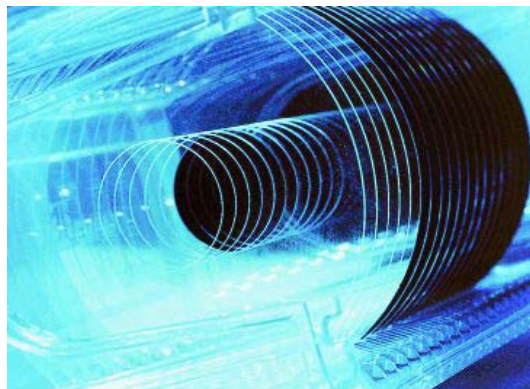


Abb. 2.2: Glassubstrate für die Festplattenproduktion.

2.2 Der Sputterprozess

2.2.1 DC-Magnetronspütern

Zum Aufbringen der funktionalen Schichten einer Festplatte auf das Glassubstrat wird das DC-Magnetronspütern eingesetzt, das wegen der hohen Depositionsraten, der Vielzahl an einsetzbaren Substratmaterialien und möglichen Sputterparameter sowie der Reinheit und Homogenität der deponierten Schichten ein Standardbeschichtungsverfahren darstellt [R.Bun94], [H.Fre87]. Ein weiterer großer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen Isolatoren sowohl als Target- als auch als Substratmaterial eingesetzt werden können [R.Hae87], [R.Ber68].

Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau einer DC-Magnetron-Sputteranlage. Anode (Substrat) und Kathode (Target) befinden sich in einem Abstand von ca. 20-50 cm in einer Vakuumkammer (Rezipient), in die Argon als Inertgas und bei Abscheidung von CN_x -Kohlenstoffschutzschichten zusätzlich Stickstoff als Reaktivgas eingeleitet wird. Das Anlegen einer Gleichspannung (DC) bewirkt eine Gasentladung und man erhält dadurch eine anteilige Ionisierung der Ar-Atome im Plasma. Ar^+ -Ionen werden durch das elektrische Feld zur Kathode beschleunigt und schlagen dort bei hinreichendem Impulsübertrag Material (Atome, Cluster, etc.) aus dem Target heraus, das sich auf dem Substrat als Schicht abscheiden kann.

Diesen Vorgang bezeichnet man als Kathodenerstäuben oder Sputtern. Auf diese Weise werden alle Funktionsschichten einer Festplatte auf das Glassubstrat abgeschieden. Durch Anbringen von Permanentmagneten hinter der Kathode lässt sich die Abtragsrate an den Targets und damit die Beschichtungsrate noch bis zu einem Faktor 20 erhöhen [T.Wei98]. Das gekoppelte elektrische und magnetische Feld zwingt in der Nähe des Targets die freien Elektronen des Plasmas auf Gyrationenbahnen um die Magnetfeldlinien. Damit kommt es zu einer erhöhten Stoßzahl mit Argon-Atomen und so zu einer höheren Ionisationsrate im Plasma. Im IBM Werk in Mainz erfolgte die Herstellung der Magnetspeicherplatten mit Hilfe der Magnetronspüternanlage vom Typ BPS Circulus M12, eine Einzelplatten-Umlaufanlage mit 12 separaten Kammern, die in Form eines Revolvers angeordnet sind [Cir93].

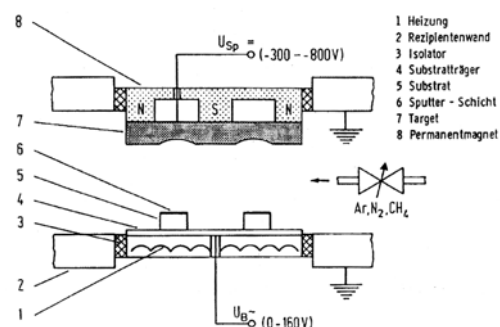


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des DC-Magnetronspüterns [VDI92].

Unter Vakuum werden die einzelnen Substrate durch einen Greifer in die unterschiedlichen Kammern weitergeleitet, die zur Be- und Entladung, zum Aufheizen, Abkühlen oder Beschichten dienen. Bei einer Zykluszeit von etwa 7s ergibt sich ein Durchsatz von ca. 500 Disks/Stunde.

2.2.2 Vakuumbogenverdampfung

Wird die Dicke der magnetrongesputterten COCs unter die momentan verwendeten 5 nm reduziert, erfüllen diese Schichten nicht mehr die an sie gestellten Anforderungen (s. Kapitel 2.3; [B.Zha98]). Aus diesem Grund werden andere Abscheidungsverfahren für die Kohlenstoffschutzschicht intensiv getestet. Wegen der hohen Beschichtungsrate, der guten mechanischen und tribologischen Eigenschaften [G.Pha96], [S.And95], [V.Ink00] und der sehr hohen Härte und Homogenität der damit erzeugten dünnen Schichten [C.Bha99], [S.And97] eignet sich die Vakuumbogenverdampfung [C.Bha98], [J.Rob99], [B.Jüt95] in besonderem Maße für den Einsatz in der Magnetspeicherindustrie [T.Sch99], [B.Tay97].

Ein Vakuumbogen entsteht, wenn zwischen zwei Elektroden im Hochvakuum bei niedriger Brennspannung eine stromstarke elektrische Entladung erfolgt [R.Box95]. Dabei kommt es auf der Kathodenoberfläche zur Ausbildung von Kathodenbrennflecken oder Kathodenspots, die nur wenige μm groß sind [T.Sch96]. Da sich der gesamte Stromfluss in diesen Bereichen konzentriert, heizen sich diese sehr stark auf und Kathodenmaterial wird verdampft. Das sich bildende Plasma ist fast vollständig ionisiert und expandiert wegen der hohen kinetischen Energie der Ionen, die auf jeder Oberfläche kondensieren können. Der große Nachteil dieser Methode liegt jedoch in der Generierung von Makropartikeln, die die Funktion eines Festplattenlaufwerkes erheblich erschweren oder sogar unmöglich machen können [Y.Chu98], [I.Bro96]. Abhilfe kann durch einen gepulsten Betrieb der Anlage und einen Magnetfilter geschaffen werden. Höhere Stromstärken sorgen noch zusätzlich für eine weitere Erhöhung der Beschichtungsrate (High Current pulsed Arc = HCA, [P.Sie94]).

2.2.3 Vergleich DC-Magnetronspütern / Vakuumbogenverdampfung

Die zwei wesentlichen Unterschiede zwischen DC-Magnetronspütern und gepulster Hochstromvakuumbogenverdampfung bestehen im Ionisierungsgrad und der Energieverteilung der Ionen des Plasmas. Während der Ionisierungsgrad im Falle der Vakuumbogenverdampfung nahe 1 liegt, beträgt er beim Magnetronspütern gerade 10^{-4} bis 10^{-3} [B.Cha80]. Dies hat zur Folge, dass im ersten Fall bei Abscheidung eines COC die schichtbildende Spezies hauptsächlich aus C^+ -Ionen, im anderen aber aus neutralen C-Atomen besteht. Außerdem sind die Ionendichte und damit auch die Ionenstromdichte um Größenordnungen unterschiedlich. Die Energie der C^+ -Ionen liegt mit bis zu 50-100eV um einen Faktor 5-10 höher als die maximale Energie der C-Atome [F.Ric96]. Damit lassen sich mittels der Vakuumbogenverdampfung wesentlich dichtere Schichten mit einem hohen Vernetzungsgrad herstellen. Dies ist die Voraussetzung für die Reduktion der Schichtdicke auf ca. 2 nm unter Erhalt der Funktionalität des COC.

2.3 Aufbau einer Magnetspeicherplatte

Abbildung 2.4 zeigt schematisch den allgemeinen Aufbau einer Magnetspeicherplatte. Die Aufgabe der „seed“-, „under“- und „onset-layer“ liegt neben einer guten Haftvermittlung vor allem in einer gewünschten Anordnung der Metallatome in der Magnetschicht, z.B. die erforderliche Epitaxie der Co-Atome im Kristallgitter, um damit die gewünschte Ausrichtung der magnetischen Domänen zu begünstigen [B.Tom00]. Je nach Produkt bestehen diese Schichten aus unterschiedlichen Reinetallen oder Legierungen. Die Informationen werden in der Magnetschicht gespeichert, deren Hauptbestandteil eine CoPtCr-Legierung ist, die Anteile von B oder Ta enthalten kann. Im Falle der AFC-Medien besteht die Magnetschicht aus einem Multilayersystem (s. Abb. 1.3).

Der COC aus amorphem Kohlenstoff mit einem hohen Anteil an sp^3 -hybridisierten C-Atomen schützt die Magnetschicht vor Korrosion, mechanischen Beschädigungen und Verschleiß [V.Bru89], [B.Zha98], [S.Zha99]. Solche Schichten nennt man „diamantartig“ (DLC = Diamond Like Carbon) oder ta-C-Schichten (tetrahedral amorphous carbon). Sie zeichnen sich unter anderem durch eine hohe Härte, chemische Inertheit, einen geringen Reibungskoeffizienten sowie eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus [S.Fuj96]. Um die Schichteigenschaften für den Einsatz in HDDs weiter zu optimieren, werden während des Sputterprozesses Wasserstoff oder Stickstoff als Reaktivgase zugeleitet. Man erhält auf diese Weise CH_x - oder CN_x -Schichten [M.Yan97], [R.Wan95].

Auf den COC wird abschließend noch ein Lubrikant-Film mit einer Dicke von ca. 1 nm aufgebracht, der die tribologischen Eigenschaften und den Korrosionsschutz des COC maßgeblich verbessert [F.Tal95], [H.Lee93], [K.Joh00]. Bei den derzeit eingesetzten Lubrikants handelt es sich um perfluorierte Polyether, die sich nur aufgrund der jeweiligen Endgruppe -X voneinander unterscheiden ($X-CF_2-O-[CF_2-CF_2-O]_m-[CF_2-O]_n-CF_2-X$) [Fom00]. Für den Einsatz in Festplattenlaufwerken benötigen die Substanzen eine Reihe von essentiellen Materialeigenschaften, die in Tabelle 2.2 zusammengefasst sind.

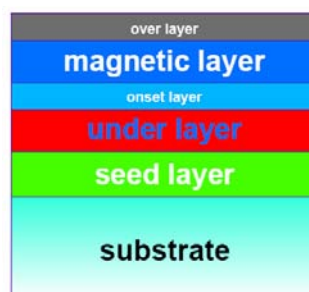


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau einer Magnetspeicherplatte (Quelle: Dr. M. Wahl, IBM Mainz, Materiallabor).

Benötigte Materialeigenschaft:	Wichtig für:
- Chemische und thermische Stabilität	→ Begrenzte Zersetzung / Degradation
- Niedrige Oberflächenspannung	→ Hohe Bedeckung / Spreitung
- Niedriger Dampfdruck	→ Geringes Ausgasen (Hochvakuum / höhere Temperatur)
- Optimierter Viskositätsparameter	→ Geringe Viskositätsänderungen über weiten Temperaturbereich
- Optimierte Diffusionseigenschaften	→ „Selbsteilung“ / „self coating“
- Bindung zur Oberfläche	→ Verbleib des Lubrikants auf der Disk / flache Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche
- Exzellente Lubrizität	→ Reduktion der mechanischen Beschädigungen / Tribokoeffizient

Tab. 2.2: Wichtige Materialeigenschaften von Lubrikants.

2.4 Der Schreib- / Lesevorgang

Der Schreibvorgang ist nach wie vor ein induktiver Prozess, der mit Hilfe einer stromdurchflossenen Spule ausgeführt wird. Das Lesen der geschriebenen Daten erfolgt durch einen GMR-Sensor („Giant Magnetoresistive Head“), der eine durch das wechselnde Magnetfeld der Festplatte hervorgerufene elektrische Widerstandsänderung detektiert. An dieser Stelle soll nicht näher auf die Details dieses Vorgangs eingegangen werden, sondern es wird auf die weiterführende Literatur verwiesen [K.Ash97]. Um die Komplexität des Aufbaus des Schreib-/Lesekopfes zu verdeutlichen, wird in Abbildung 2.5 eine schematische Darstellung des Systems gezeigt.

Diese „kurze“ Zusammenstellung soll darstellen, welches immenses Know-how für die Festplattenproduktion notwendig ist. Und dabei wurde nicht mit einem Wort auf die bis zu 350 verschiedenen Einzelprozesse der Fertigung der Schreib-/Leseköpfe eingegangen.

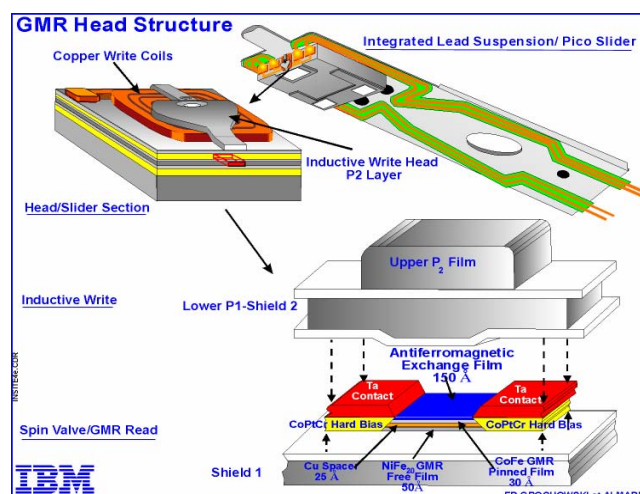


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus des Schreib-/Lesekopfes (Quelle: Ed Grochowski IBM Almaden).

Kapitel 3

Adsorption

Der Begriff Adsorption bezeichnet die Anreicherung von Atomen oder Molekülen (Adsorptiv) auf der Oberfläche einer Phase (Adsorbens) [G.Wed70]. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird ein Überblick über die Wechselwirkungen von Gasen bzw. Dämpfen mit Festkörperoberflächen und deren mathematische Beschreibung gegeben. Für Abhandlungen über das System Flüssigkeit / Festkörper wird auf die Literatur verwiesen [J.Kip65], [R.Def66], [G.Sch70], [A.Dab90].

3.1 Allgemeine Aspekte

Da eine detaillierte Ausführung den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen würde, werden nur die fundamentalen Aspekte angeschnitten, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind. Sofern es notwendig ist, wird im experimentellen Teil näher auf die jeweiligen Einzelheiten eingegangen. Tabelle 3.1 stellt einen Teil der Wechselwirkungen zusammen, die ein Teilchen erfährt, das sich aus der Gasphase der Oberfläche eines Adsorbens nähert. Außerdem müssen bei hinreichender Annäherung zusätzlich Wasserstoffbrücken, Charge-Transfer-Komplexe oder die chemische Bindungsbildung, aber auch repulsive Kräfte durch Überlappung der Elektronenorbitale berücksichtigt werden. Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen spielen in vielen Systemen eine bedeutende Rolle [D.You62], [J.Isr92], [W.Ste93], [L.Bru97].

Liegt die Adsorptionswärme unterhalb von 50 kJ/mol, so spricht man von Physisorption. Die Bindung zum Adsorbens ist reversibel und eine Bildung von Multilagenn ist möglich. Bei der Chemisorption, deren Adsorptionswärme im Bereich chemischer Bindungen liegt (100-400 kJ/mol), bilden sich dagegen ausschließlich Monolagen aus [A.Ada90]. Der Adsorptionsvorgang führt häufig zu einer Dissoziation des Adsorbats, so dass dieser Prozess irreversibel ist.

Wechselwirkung	Potential
Coulomb	$U \sim 1/r^2$
Ladung-Molekül	$U \sim 1/r^4$
Dipol-Molekül	$U \sim 1/r^6$
Dipol-Dipol	$U \sim 1/r^6$
Dispersion	$U \sim 1/r^6$

Tab. 3.1: Wechselwirkungspotentiale zwischen Adsorbens und Adsorptiv.

In einer als lokalisiert definierten Adsorption nimmt das Adsorptiv diskrete Plätze mit minimaler potentieller Energie ein. Die thermische Energie kT der adsorbierten Atome oder Moleküle ist dabei viel kleiner als die Tiefe der Potentialmulden. Liegt diese allerdings im Bereich von kT , so können die Teilchen auf der Oberfläche des Adsorbens diffundieren [A.Cla70].

Die Quantität und die Art der Adsorption hängen unter anderem ab von der chemischen Natur des Adsorbens bzw. des Adsorptivs, der Oberflächenstruktur des Adsorbens (Flächenspezifität der Adsorption unterschiedlicher kristallographischer Ebenen), dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase, der Temperatur und der Zusammensetzung des Gases (selektive Adsorption aus Gasgemischen, Verdrängungsadsorption) [G.Wed87].

Die Abhängigkeit der adsorbierten Substanzmenge wird meist bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des Gasdrucks ermittelt (Adsorptionsisotherme). Es gibt viele verschiedene Ansätze, die experimentell ermittelten Isothermen mathematisch zu beschreiben und auf diese Weise physikalisch relevante Daten zu erhalten, die es ermöglichen, einen Einblick in das System Adsorptiv / Adsorbens zu gewinnen. Für eine Übersicht der vielseitigen experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung einer Adsorptionsisotherme gibt es in der Literatur eine Reihe von Reviews und Zusammenfassungen [T.Par85], [A.Dab90], [C.Tie94], [M.Jar98], [F.Rou99].

3.2 Adsorptionsisothermen [M.Don98], [M.Kha03]

Im Folgenden werden einige der grundlegenden Theorien zur Beschreibung der Adsorption von Gasen bzw. Dämpfen auf Festkörperoberflächen vorgestellt. Dies geschieht in der Art, dass kurz auf die (vereinfachenden) Annahmen hingewiesen wird, unter denen die mathematischen Formeln hergeleitet wurden.

3.2.1. Die Langmuir-Isotherme

In der Langmuir-Theorie stellt das Adsorbens eine energetisch homogene Fläche dar mit einer definierten und äquivalenten Anzahl an Adsorptionsstellen, an denen jeweils ein Molekül eines idealen Gases in einer lokalisierten Adsorption binden kann. Laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Molekülen werden vernachlässigt [I.Lan18]. Eine kinetische Herleitung liefert:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{bn_m} + \frac{p}{n_m} \quad \text{mit } b = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}} \quad (3.1)$$

n ist die bei dem Druck p adsorbierte Substanzmenge. n_m stellt die Substanzmenge einer Monolage dar und b entspricht dem Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. Desorption. Die Darstellung von p/n gegen p sollte demzufolge eine Gerade

der Steigung $1/n_m$ und dem Achsenabschnitt $1/(bn_m)$ liefern. Die Langmuir-Gleichung findet Ihren Einsatz vor allem in der Untersuchung der Chemisorption.

Bei niedrigen Oberflächenbelegungen geht Gleichung 3.1 in die Henrysche Adsorptionsisotherme ($n = n_m bp$) über [G.Wed70].

Nähert sich der Gasdruck dem Sättigungsdampfdruck, nähert sich die adsorbierte Stoffmenge asymptotisch dem Wert n_m für eine komplette Monolage.

Zahlreiche Anstrengungen wurden unternommen, die Langmuir-Gleichung durch Berücksichtigung der lateralen Wechselwirkungen und der Mobilität des Adsorbats und die Heterogenität der Adsorbensoberfläche zu verallgemeinern [R.Fow52], [D.You62].

3.2.2. Die BET-Theorie

Brunauer, Emmett und Teller leiteten 1938 erstmals eine Gleichung ab, die die Bildung von Multischichten beschreibt [S.Bru38]. Ausgangspunkt ihrer Überlegungen war, dass die Langmuir-Gleichung auf jede Schicht angewendet werden kann. Alle adsorbierten Moleküle stellen wiederum ein neues Adsorptionszentrum für weitere Moleküle dar. Die Adsorptionswärme der ersten Schicht (E_1) entspricht dabei einem für das System Adsorbens/Adsorptiv spezifischen Wert, für jede weitere Monolage jedoch der Kondensationswärme des Adsorptivs (E_2). So entstehen über den Adsorptionsstellen quasi Säulen adsorbierter Moleküle. Diese Säulen stehen jedoch untereinander nicht in Wechselwirkung.

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)p/p_0}{cn_m} \quad \text{mit} \quad c \approx e^{(E_1-E_2)/RT} \quad (3.2)$$

Durch Ermittlung von n_m und unter Kenntnis der molekularen „cross-sectional area“ σ_0 des Adsorptivs lässt sich wie im Falle der Langmuir-Theorie die spezifische Oberfläche des Adsorbens berechnen. Bei Annäherung an p_0 geht die Adsorption gegen unendlich. Bei niedrigen relativen Dampfdrücken geht die BET- in die Langmuir-Isotherme über. In der Praxis hat sich gezeigt, dass Gleichung 3.2 für Werte von $0,05 < p/p_0 < 0,35$, in Ausnahmefällen bis 0,5, sehr gut einsetzbar ist [A.Dab01], [J.Osk82].

Die Kritikpunkte an der BET-Theorie bestehen darin, dass bei niedrigen Dampfdrücken zu niedrige Adsorptionswerte und bei hohen Drücken zu hohe Werte vorhergesagt werden. Ebenso sind die berechneten Enthalpien zu klein und die Entropiewerte zu groß. Außerdem kann die BET-Theorie nicht zur Beschreibung der Adsorption auf einem mikroporösen Adsorbens eingesetzt werden [J.Mil02].

3.2.3 Harkins und Jura [W.Har44]

Unter der Annahme, dass das Adsorbat wie ein zwei-dimensionaler Film einer Monolage auf einem flüssigen Substrat angesehen werden kann, lassen sich eine Vielzahl neuer Adsorptionsisothermen herleiten. In einem kondensierten Film wurde empirisch folgender Zusammenhang zwischen dem Oberflächendruck π und der durch ein Molekül des Adsorbats durchschnittlich belegten Fläche σ gefunden:

$$\pi = b - a\sigma \quad \text{mit } a, b = \text{const.} \quad (3.3)$$

Unter Anwendung der Gibbsschen Transformation erhält man:

$$\ln \frac{p}{p_0} = D - \frac{C}{n^2} \quad \text{mit } C = \frac{aM^2S^2}{2NRT} \quad \text{und} \quad D = \ln \frac{p_1}{p_0} + \frac{aM^2S^2}{2NRTn_1^2} \quad (3.4)$$

n_1 ist der korrespondierende Adsorptionswert beim Druck p_1 , S ist die spezifische Oberfläche des Adsorbens, $a = \text{const.}$

3.2.4 Potentialtheorie

In der erstmals von Polanyi formulierten Potentialtheorie ist ein Potential an der Oberfläche des Adsorbens für die Bildung von Multischichten des Adsorbats verantwortlich [M.Pol14], [M.Pol16], [A.Euc14], [A.Nei94]. Der adsorbierte Film hat die höchste Dichte an der Oberfläche, die mit zunehmender Entfernung abnimmt. Unter der Annahme, dass die hauptsächliche Wechselwirkung der glatten Adsorbens-Oberfläche mit dem Adsorptiv dispersiver Natur ist, sollte das Potential (ε_0) kubisch mit der Entfernung abnehmen. Die entsprechende Isotherme wird über folgende Gleichung beschrieben:

$$n = -\frac{a\Sigma}{V_l} + \frac{\Sigma}{V_l} \left(\frac{\varepsilon_0}{RT} \right)^{1/3} (\ln p_0 / p)^{-1/3} \quad (3.5)$$

Σ ist dabei die spezifische Oberfläche des Adsorbens und V_l das Molvolumen des Adsorptivs als Flüssigkeit, a ist ein Abstand in der Größenordnung eines molekularen Radius.

Ein allgemeiner Ansatz ist als Frenkel-Halsey-Hill-Gleichung (FHH) in der Literatur bekannt [Y.Fre46], [G.Hal48], [T.Hil52]:

$$\left(\frac{n}{n_m} \right)^b = \frac{\varepsilon_0 / x_m^b RT}{\ln(p_0 / p)} \quad x_m = \text{Monolagen-Filmstärke, } b = \text{const.} \quad (3.6)$$

3.2.5 Polarisationsmodell, De Boer und Adolphs

De Boer und Zwicker [J.deB29] erklärten die Adsorption unpolarer Substanzen dadurch, dass polare Oberflächen in der ersten Monolage des Adsorbats einen Dipol induzieren, dieser wiederum einen in der zweiten Monolage und so fort. Dies führt zu einer exponentiellen Abnahme des Potentials und zu folgender Isothermengleichung:

$$\ln \ln \frac{p_0}{p} = \ln \frac{\varepsilon_0}{RT} - \frac{aV_l}{\Sigma} n \quad (3.7)$$

Sowohl die Potentialtheorie als auch das Polarisationsmodell liefern gute Ergebnisse für den Druckbereich $0,1 < p/p_0 < 0,8$. Kritikpunkt an beiden Theorien ist jedoch der Einwand, dass spätestens nach zwei Monolagen der Adsorbatfilm von den Eigenschaften des Adsorbens isoliert sein sollte.

Eine sehr anschauliche und einfache Theorie zur Beschreibung der Adsorption sowohl aus der Gas- als auch der flüssigen Phase wurde von J. Adolphs und M.J. Setzer entwickelt [J.Ado96a], [J.Ado96b], [J.Ado98]. Sie beschreiben die Adsorption als offenes System in mechanischem und thermischem Gleichgewicht, d.h. das chemische Potential und die Temperaturen für jede Phase sind identisch. Dagegen wird die Änderung des chemischen Potentials während des Adsorptionsprozesses über den relativen Dampfdruck beschrieben. Unter der Annahme, dass das totale Differential der „excess surface work“ ($\Phi = n \cdot \Delta\mu$) in der Monolagenbelegung ein Minimum annimmt, erhält man:

$$\ln |\Delta\mu| = \ln |\Delta\mu_0| - \frac{n}{n_{mono}} \quad \text{mit} \quad \Delta\mu = RT \ln p / p_0 \quad (3.8) \text{ und } (3.9)$$

Trägt man $\ln |\Delta\mu|$ gegen die adsorbierte Substanzmenge auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $1/n_{mono}$ und dem Achsenabschnitt $\ln |\Delta\mu_0|$. Die physikalische Bedeutung von $\Delta\mu_0$ wird aus folgender Grenzwertbetrachtung deutlich:

$$\lim_{n \rightarrow 0} \ln |\Delta\mu| = \ln |\Delta\mu_0| \quad (3.10)$$

$\Delta\mu_0$ bezeichnet die Änderung des chemischen Potentials zu Beginn der Adsorption. Mit Hilfe der Gleichung 3.8 lassen sich Adsorptionsisothermen über den gesamten Druckbereich beschreiben.

3.2.6 Dubinin-Radushkevich-Theorie, Kaganer

Nach Dubinin [M.Dub47], [M.Dub75], [A.Nei94] wird das Adsorptionspotential durch dispersive und polare Kräfte zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv hervorgerufen und ist damit abhängig von den jeweiligen Polarisierbarkeiten α_i , aber nicht von der Temperatur. Liegt ein

mikroporöses Adsorbens mit einer Gaußverteilung [C.Aha95] der Adsorptionsvolumina der Poren vor, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge und dem relativen Druck p/p_0 :

$$\log_{10} n = \log_{10} (W_0 \rho) - D(\log_{10} p_0 / p)^2 \quad (3.11)$$

W_0 ist das Gesamtvolumen aller Mikroporen, ρ die Dichte des Adsorptivs als Flüssigkeit, D ist eine Konstante. Durch Auftragung von $\log_{10} n$ gegen $(\log_{10} p_0/p)^2$ kann man aus dem Achsenabschnitt direkt W_0 ermitteln. Diese Theorie ist auch unter dem Begriff „theory of volume filling micropores“ (TVFM) bekannt [J.Par95], [H.Mar97], [C.Aha98] und findet in Druckbereichen von $0,1 < p/p_0 < 0,2$ Anwendung.

Kaganer [M.Kag59] modifizierte Dubinins Ansatz, um einen Zusammenhang zwischen dem relativen Dampfdruck und der spezifischen Oberfläche herzustellen:

$$\log_{10} n = \log_{10} x_m - D_1(\log_{10} p_0 / p)^2 \quad (3.12)$$

Gleichung 3.12 wird im unteren Druckbereich angewendet für $p/p_0 < 10^{-4}$ [S.Gre67]. Im Zusammenhang mit der Adsorption in Poren ist noch die Kapillarkondensation zu erwähnen, die von Zsigmondy erstmals beschrieben wurde [R.Zsi11]. Charakteristisch für die Kapillarkondensation ist das Auftreten von Hysteresekurven [D.Eve58].

3.2.7 Weitere Theorien

Reale Oberflächen haben eine polykristalline und amorphe Struktur. Die Adsorption eines Gases an solchen Proben kann durch eine Summe von Langmuir-Gleichungen approximiert werden [I.Lan18]. Ist die Zahl der Adsorptionszentren mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien allerdings zu groß, muss die Summation durch eine Integration ersetzt werden [J.Zel34].

Moderne Verfahren zur Behandlung von Adsorptionsphänomenen basieren auf Computersimulationen wie z.B. die Monte-Carlo-Simulation (MC). [M.Bor00] gibt einen zusammenfassenden Überblick über diese Methoden. Außerdem wird in [A.Dab01] für den interessierten Leser eine umfassende Auflistung der Literatur über das Thema Adsorption präsentiert.

3.3 Isostere Adsorptionswärme

Das chemische Potential des auf der Oberfläche des Adsorbens gebundenen Adsorptivs kann als totales Differential dargestellt werden [G.Wed70]:

$$d\mu_s = \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_{p,\Gamma} dT + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial p} \right)_{T,\Gamma} dp + \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \Gamma} \right)_{p,T} d\Gamma \quad (3.13)$$

wobei Γ die Oberflächenbelegung des Adsorbens angibt. Im Gleichgewicht sind die Potentiale des Adsorptivs in der Gasphase und auf der Oberfläche des Adsorbens identisch. Für eine konstante Belegung Γ und der Annahme, dass das Gas dem idealen Gasgesetz gehorcht erhält man:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (3.14)$$

q_{st} ist die Differenz der molaren Enthalpie des Adsorptivs und der partiellen molaren Enthalpie des Adsorbats und wird als isostere Adsorptionswärme bezeichnet [J.Con02].

3.4 Adsorption von SO₂ an Festkörperoberflächen

Adsorbiert Schwefeldioxid an eine Oberfläche, ist eine direkte Weiterreaktion des SO₂ mit Sauerstoff über einen Eley-Rideal-Mechanismus unter Bildung von Sulfat sehr unwahrscheinlich. Schwefeldioxid muss dagegen vor einer Weiterreaktion erst chemisorbiert werden [T.Jir98]. Abbildung 3.1 zeigt die Bindungsmöglichkeiten für ein SO₂-Molekül und die nach ab-initio-Rechnungen [H.Sel96] bevorzugten Bindungskonfigurationen von SO₃ und SO₄.

Viele wissenschaftliche Untersuchungen konzentrieren sich auf die Adsorption von SO₂ an aktivierten Kohlenstoffen und die Rolle von oxidierenden Reaktionsschritten in diesem Vorgang. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von Raymundo-Piñero [E. Ray00] und Llanos [J.Lla03] genannt.

Eine Möglichkeit der Sulfatbildung auf einer Festplattenoberfläche ist somit die Adsorption von SO₂ auf der Kohlenstoffschutzschicht und die katalytische Oxidation dieses Adsorbats unter Mitwirkung von co-adsorbiertem Luftsauerstoff (molekular oder atomar) oder von ebenfalls in der Umgebungsluft vorkommendem NO_x-Spezies.

Metallionen aus den Multifunktionsschichten, die sich nach Diffusion durch den COC ebenfalls auf seiner Oberfläche befinden können, bilden neben dem Kohlenstoff potentielle Adsorptionsstellen für reaktive Gase, wie zahlreiche Studien auf Einkristalloberflächen von Reinmetallen gezeigt haben [J.Rod99], [H.Sel96], [T.Jir98]. Sie stellen außerdem katalytische Zentren für die Dekomposition bzw. Oxidation der adsorbierten Spezies dar [H.Sel97].

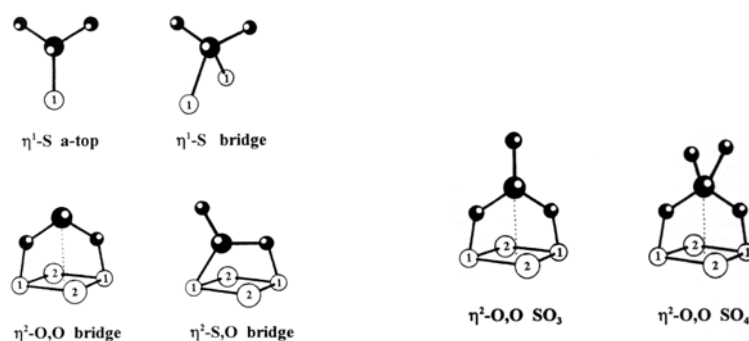


Abb. 3. 1: Bindungsmöglichkeiten für ein SO₂-Molekül (links) und die nach ab-initio-Rechnungen [H.Sel96] bevorzugten Bindungskonfigurationen von SO₃ und SO₄ (rechts) aus [T.Jir98].

Nicht alle Übergangsmetalle begünstigen diese Reaktionen. SO₂ adsorbiert und desorbiert molekular von Au- oder Ag-Oberflächen [G.Liu02]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der Bindung zwischen Metall und Schwefeldioxid die Verschiebung von Ladung vom Metall in das LUMO (3b₁) von SO₂ eine entscheidende Rolle für die Bindungsenergie des Moleküls spielt [J.Rod01], [S.Sak85]. Da das LUMO von SO₂ ein S-O-antibindendes Orbital ist, resultiert daraus eine Schwächung der genannten Bindung und erleichtert somit die bereits erwähnten Folgereaktionen. Die Energieniveaus der d-Orbitale von Au oder Ag liegen tiefer als z.B. die von Kupfer [Y.Bae70]. Die daraus resultierende schwache π-Rückbindung bewirkt eine schwache Chemisorption und verhindert, dass das Molekül dissoziiert. Auf allen anderen Übergangsmetallen dagegen wird eine vollständige Dissoziation beobachtet [T.Jir99].

Der interessierte Leser wird an dieser Stelle auf die Literaturangaben und die weiterführenden Hinweise darin verwiesen.

Kapitel 4

Die Quarzmikrowaage

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden der Piezo-Effekt und weitere grundlegende Eigenschaften der für die Adsorptionsversuche eingesetzten Schwingquarze erläutert. Der zweite Teil ist der für die Auswertung der QCM-Messungen notwendigen Formel von Sauerbrey gewidmet.

4.1 Allgemeine Eigenschaften von Schwingquarzen

Pierre und Charles Curie entdeckten 1880 bei Versuchen mit Quarz (SiO_2), Rochelle-Salz und Tourmalin, dass in deren Kristalle bei mechanischer Belastung elektrische Spannungen induziert werden [W.Cad46]. Dies bezeichnet man als Piezo-Effekt. Nur ein Jahr später wurde der von Lippmann theoretisch vorhergesagte inverse Piezo-Effekt, die Deformation der Kristalle durch eine von außen angelegte Spannung, ebenfalls von den Brüdern Curie experimentell bestätigt [W.Mas48].

Heute ist Quarz wegen seiner Wasserunlöslichkeit und Temperaturbeständigkeit (bis ca. 580°C) das am häufigsten für piezoelektrische Detektoren verwendete Material. Weitere Vorteile liegen in dem hohen akustischen Resonator-Qualitätsfaktor (Q-Faktor) und der Unempfindlichkeit gegenüber Temperatur-, Druck- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen. Die Unempfindlichkeit gegenüber diesen äußeren Bedingungen erreicht man durch Schnitte des Kristalls mit speziellen Winkeln Θ zur Kristallstruktur (s. Abb. 4.1). Da z.B. die elastischen Temperatur-Frequenz-Kopplungskonstanten (T-f-Kopplungskonstanten) der Quarzkristalle temperaturabhängig sind und in linearer Näherung entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, gibt es Kristallschnitte mit Schermoduli, die orthogonal zur Schnittebene eine verschwindende T-f-Kopplung besitzen [V.Bot82]. Es sei angemerkt, dass diese Temperaturkompensation in der Regel nur für eine, meistens die Grundmode, möglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden ausschließlich AT-geschnittene Quarzkristalle ($\Theta = 35^\circ 10'$) mit einer Grundfrequenz von 5 MHz eingesetzt, die auf eine minimale Temperatur-Frequenz-Kopplung optimiert sind. In AT-Quarzen ist der Piezo-Effekt mit $\kappa^2 \sim 1\%$ relativ klein (κ = elektro-mechanische Kopplungskonstante), wobei κ^2 dem Quotienten aus elastischem und elektrischem Anteil der Schwingungsenergie entspricht (zum Vergleich erreichen ferroelektrische Piezokeramiken wie BaTiO_3 Kopplungen von $\kappa^2 \sim 90\%$) [D.Joh91].

Durch auf beiden Seiten des Quarzes befindliche Elektroden wird ein zur Oberfläche senkrechtes oszillierendes elektrisches Feld erzeugt, das eine mechanische Oszillation im Quarz induziert. Die Richtung der Oszillation ist abhängig von der Orientierung der Kristallschicht zum elektrischen Feld. In den verwendeten Schwingquarzen liegen die Schwingungen in der Ebene parallel zur Oberfläche.

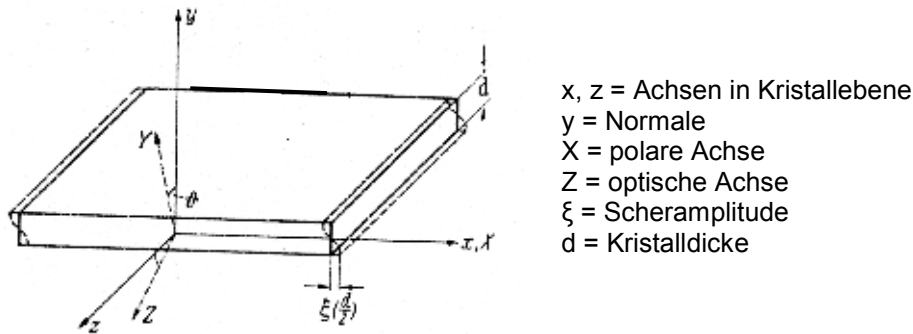


Abb. 4.1: Ideale Dickenscherschwingung eines Quarzkristalls.

Durch Kopplung der mechanischen und elektrischen Oszillation ergibt sich eine charakteristische Resonanzfrequenz, deren Größe von der Temperatur, dem Druck und der Dicke, Dichte und dem Schermodul des Quarzes abhängig ist. Die Dichte und Viskosität der umgebenden Phase (Luft oder Flüssigkeit) sind ebenfalls wichtige Parameter für die Größe der Resonanz- oder Grundfrequenz. Durch einen geeigneten Versuchsaufbau kann die Grundfrequenz unterdrückt und Obertöne können als ungerade Vielfache ($n = 3, 5, \dots$) der Grundfrequenz angeregt werden.

Die elastische Deformation des Kristalls außerhalb der Resonanzfrequenz ist wegen des kleinen Piezo-Effekts sehr gering [B.Mar89]. Ein 4-MHz-AT-Kristall zeigt an Luft bei Anlegen einer Spannung von 350 mV eine Deformation von ca. 0,005 Å. In der Resonanz erhöht sich jedoch diese Auslenkung um die Güte der Resonanz $Q = f/\Delta f$. Typische Werte für Q liegen im Bereich von $10^5 - 10^6$, und die Deformation erreicht somit 50 - 500 nm.

Um eine möglichst hohe Güte der Resonanz Q zu erreichen, muss vor allem die innere Dämpfung, die u.a. durch Kristallfehler, Schallabstrahlung an die Luft oder den Ohmschen Widerstand zustande kommt, minimiert werden [Sho67]. Kristallfehler und Schallabstrahlung sind im laufenden Experiment nicht vermeidbar.

Durch Verwendung dickerer Elektroden und die geeignete Wahl des Elektrodenmaterials (z.B. Gold) lässt sich aber der Ohmsche Widerstand herabsetzen. Die dickeren Elektroden, die sich nur im mittleren Bereich des Quarzes befinden und mit einer „Elektrodenfahne“ für die Stromzufuhr vom Rand her versehen sind, verringern außerdem durch Reflexion der Schwingung an der Elektrodenkante unerwünschte Randeffekte, die die innere Dämpfung ebenfalls beeinflussen. Da die Elektroden nicht die gesamte Kristalloberfläche bedecken, unterscheiden sich die Eigenfrequenzen für die bedeckten und freien Flächen. Die eigentliche Eigenfrequenz des Kristalls liegt zwischen diesen beiden. Da durch Anregung der Oszillation im bedeckten Bereich nicht die Eigenfrequenz der freien Quarzfläche getroffen wird, nimmt die Amplitude der Schwingung zum Rand hin zusätzlich ab.

4.2 Die Gleichung von Sauerbrey

Sauerbrey teilte den unter Abbildung 4.1 gezeigten Kristall in eine unendliche Anzahl von parallelen Schichten entlang der x,z-Ebene ein, die sich ohne Deformation gegeneinander verschieben können [G.Sau59], [G.Sau64]. Unter der Annahme einer idealen Scherschwingung (Isotropie und unendliche Ausdehnung des Kristalls) ist die Scheramplitude ξ nur noch abhängig von der kartesischen Koordinate y und der Kristalldicke d . Schichten, die sich nahe der Oberfläche des Kristalls befinden, verändern die Eigenfrequenz der Schwingung nur durch ihre träge Masse, nicht aber durch ihre elastischen Eigenschaften. Wird die Dicke des Quarzes um Δd erhöht, ändert sich die Schwingungsfrequenz um Δf . Dieselbe Frequenzänderung erhält man, wenn eine Fremdmasse homogen auf die Oberfläche des Kristalls aufgebracht wird, die der Massenänderung des Quarzes bei der Vergrößerung der Dicke um Δd entspricht:

$$\frac{\Delta f}{f_1} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m_q}{\rho_q \cdot F \cdot d} = -\frac{\Delta m}{\rho_q \cdot F \cdot d} \quad (4.1)$$

f_1 = Grundfrequenz der Schwingung des Quarzkristalls

d = Dicke des Quarzkristalls

ρ_q = Dichte des Quarzkristalls ($2,65 \text{ g cm}^{-3}$)

F = Fläche des Quarzkristalls

Δm_q = Masse einer Schicht der Dicke Δd

Δm = Masse einer beliebigen Schicht

Da der Kristall in der Grundmode schwingt, ergibt sich außerdem für die Eigenfrequenz f :

$$f_1 = \frac{v_{tr}}{2d} = \frac{\sqrt{\mu_q / \rho_q}}{2d} \quad (4.2)$$

v_{tr} = Geschwindigkeit der Transversalwelle

μ_q = Dickenschermmodulus des Quarzes ($2,95 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$)

Einsetzen in Gleichung 4.1 liefert:

$$\frac{\Delta m}{F} = -\frac{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}{2 f_1^2} \cdot \Delta f \quad (4.3)$$

Wird der Kristall auf der n-ten Mode betrieben, ändert sich Gleichung 4.3 wie folgt:

$$\frac{\Delta m}{F} = - \frac{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}}{2 f_1 \cdot f_n} \cdot \Delta f \quad (4.4)$$

f_n = Frequenz der Schwingung der n-ten Mode

Die Änderung der Masse pro Flächeneinheit ist somit umgekehrt proportional zur Frequenzänderung. Da alle Konstanten bekannt sind, kann Δm direkt aus den gemessenen Werten von Δf errechnet werden. Massenbestimmungen von Sub-Monolagen bis zu 0,5% der Schwingquarzmasse sind somit ohne Probleme realisierbar. Bei großen Dicken ergeben sich Abweichungen von der linearen Frequenz-Masse-Beziehung, und es ist nötig, die Materialeigenschaften der Test-Substanz zu berücksichtigen [C.Lu72], [C.Lu84].

Die in allen Adsorptionsversuchen verwendeten 5 MHz-Kristalle wurden auf der 3. Mode betrieben. Mit Gleichung 4.4 kann man leicht errechnen, dass eine Frequenzänderung von 1 Hz einer Änderung der Masse von ca. 6 ng/cm² entspricht. Da aus technischen Gründen das Vierfache des aktuellen Frequenzwertes angezeigt wurde, und die Frequenzstabilität <0,5 Hz war, ergibt sich eine reproduzierbare Genauigkeit der Adsorptionsergebnisse von deutlich <1 ng/cm² und eine Sensitivität von ca. 1,5 ng/(cm² Hz).

Kapitel 5

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) wird im Rahmen dieser Dissertation sowohl zur Charakterisierung von recycelten Glassubstraten als auch zur massenspektrometrischen Untersuchung perfluorierter Polyether (Lubrikants) auf der Kohlenstoffschutzschicht der Festplatte eingesetzt. Dabei werden die instrumentellen Vorteile der Messmethode voll ausgeschöpft:

- Hohe Massenauflösung im Spektroskopie-Modus mit einer Massenauflösung $m/\Delta m$ zwischen 6000-8000 bei einer Ortsauflösung von 2-5 μm .
- Hohe laterale Auflösung von 200-500 nm im Imaging-Modus, bei einer Massenauflösung $m/\Delta m$ von ca. 1000.
- Möglichkeit zur Analyse isolierender Proben (z.B. Glas).
- Abbildung großer Analysebereiche (bis zu 10 cm^2) im Makroraster-Modus bei einer lateralen Auflösung von ca. 500 μm .

Alle Messungen werden im so genannten statischen Modus durchgeführt. Aufgrund der im Vergleich zum dynamischen Modus geringen Primärionenstromdichten kann man für die Dauer einer Messung davon ausgehen, dass kein Punkt auf der Probenoberfläche mehr als einmal von einem Primärion getroffen wird. Die so erhaltenen spektralen Informationen stammen daher immer von der Oberfläche im Originalzustand. Dies limitiert die Zahl der Iontreffer pro Quadratzentimeter auf ca. 10^{12} (statisches Limit) [D.Br86].

5.1 Grundlagen

Wird eine Festkörperoberfläche von einem energiereichen Primärteilchen (z.B. Ga^+ , Ar^+ , Cs^+ mit ca. 1-25keV) getroffen, kommt es durch die im Innern des Festkörpers ausgelöste Stoßkaskade zur Emission von Sekundärteilchen wie Elektronen, neutralen oder positiv bzw. negativ geladenen Atomen, Clustern, Molekülen oder Molekülfragmenten (s. Abbildung 5.1). 95% aller emittierten Partikel stammen dabei aus den ersten beiden Atomlagen der untersuchten Oberfläche [J.Vic01].

Treffen niederenergetische Ionen auf eine Oberfläche, wird dadurch eine flache Stoßkaskade im Festkörper ausgelöst. Dabei wird der überwiegende Teil der Energie der Primärionen in der Oberflächenregion abgegeben, was zu einem hohen Fragmentierungsgrad der adsorbierten Spezies führt [T.Ast93], [T.Pra95]. Ga^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 25 keV, wie sie in der vorliegenden Dissertation zur Generierung der Spektren verwendet werden, haben allerdings eine hohe Eindringtiefe.

Diese tiefe Stoßkaskade führt zu einer geringeren primären Fragmentierung und außerdem zur Bildung von energiereichen Sekundärelektronen und weiteren elektronischen Anregungen von Substratatomten bzw. Adsorbens-Molekülen [M.Vin88].

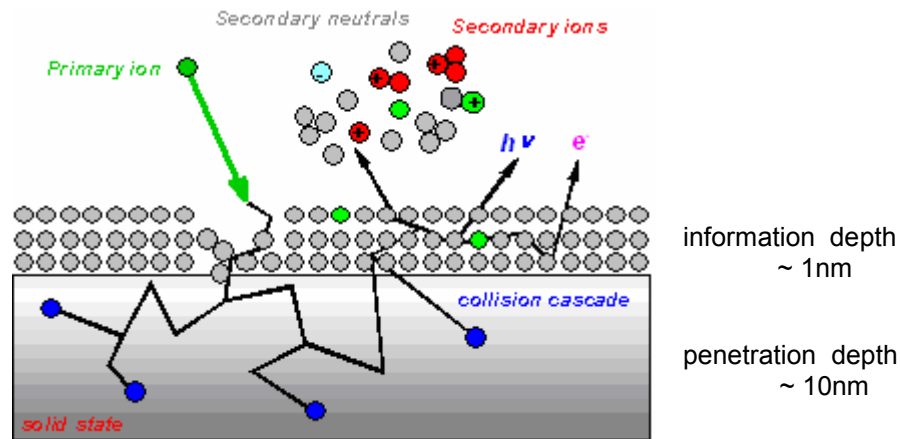


Abb. 5.1: Stoßkaskade im Festkörper und Emission von Sekundärteilchen nach Primärionenbeschuss (Quelle: Dr. M. Wahl, IBM Mainz)

Nur die geladenen Teilchen können durch ein elektrisches Feld direkt extrahiert und anschließend massenselektiv detektiert werden. Die Stärke des Sekundärionenstroms I_m der Ionenart m lässt sich nach Gleichung (5.1) beschreiben:

$$I_m = I_p Y_m \alpha^{+/-} \Theta_m \eta D_m \quad (5.1)$$

I_p = Strom der Primärteilchen

Y_m = Sputterausbeute für Spezies m

$\alpha^{+/-}$ = Ionisierungswahrscheinlichkeit für positive bzw. negative Ionen

Θ_m = fraktionelle Konzentration von m auf der Probenoberfläche

η = Transmission des verwendeten Gesamtsystems

D_m = Detektionswahrscheinlichkeit für Spezies m

5.2 Ionenquellen

Die zur Zeit am häufigsten verwendeten Ionenquellen sind Systeme aus flüssigen Metallen (LMIS = Liquid Metal Ion Source, s. Abb. 5.2) oder aus Gasen, die monoatomare Primärteilchen emittieren. Um die Sputterausbeuten gerade organischer Verbindungen zu erhöhen, wurde in den letzten Jahren der Einsatz polyatomarer Quellen intensiv untersucht [T.Gre03], [M.Sch06], [J.Che07].

Die am meisten eingesetzte Flüssigmetallionenquelle, die in durchweg allen Experimenten dieser Dissertation benutzt wird, besteht aus isotonenreinen ^{69}Ga . Würde die Quelle aus dem natürlichen Isotopenverhältnis für ^{69}Ga und ^{71}Ga bestehen, würde sich der Ionenstrahl während der Zeit, die er zum Target benötigt, auftrennen, und es ergäbe sich eine Laufzeitdifferenz von:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{m}{2eV}} \cdot L \cdot (\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}) \approx 10ns \quad (5.2)$$

Δt = Laufzeitunterschied
 m = Masse eines Protons
 e = Einheitsladung
 V = Beschleunigungsspannung
 L = Distanz zwischen Quelle und Target
 $m_{1/2}$ = Massen der Ionen 1 und 2

Dies würde eine starke Einschränkung der Massenauflösung bedeuten [P.Pre91], da es zur Ausbildung eines Doppelspektrums mit jeweils 2 dicht benachbarten Peaks käme. Zur Korrektur müssten Wien- oder Magnetsektor-Massenfilter eingesetzt werden, was zu einer spatialen Aberration im Ionenstrahl führen würde [J.Vic01].

Den schematischen Aufbau einer LMIS zeigt Abbildung 5.2. Das Reservoir und die Nadel, die sich auf dem Heiz-Filament befinden, sind mit Metall beschichtet. Gallium hat einen Schmelzpunkt von 29,8°C und kann deswegen bei Raumtemperatur im Vakuum eingesetzt werden. Das Heizfilament wird nur dann verwendet, um Oxide, die den Betrieb der LMIS beeinträchtigen, von der Oberfläche zu entfernen. Andere Metalle wie Indium, Gold oder Bismuth (Schmelzpunkt >1000°C) werden durch den Heizstrom verflüssigt. Wird über die kreisförmige Extraktionselektrode ein Potential von typischerweise –5 bis –10 kV angelegt, kommt es zur Ausbildung der so genannten Taylor-Cone, die bei Ga⁺ im Gleichgewicht zwischen elektrostatischer und Oberflächen-Spannung einen Halbwinkel von 49,3° besitzt. Die Ionenemission startet an der Spitze der Nadel und geht in ein dynamisches Gleichgewicht mit einem hohen, konstanten Ionenstrom mit einem Durchmesser von ca. 10 nm über.

Über elektrostatische Linsensysteme wird der Ionenstrahl zur Probenoberfläche geführt (s. Abbildung 5.3). Außerdem sind so genannte Ablenkplatten („deflection plates“) vorhanden, die es erlauben, den Ionenstrahl über die Probe zu rastern, um so Images (2D-Ionenverteilungsbilder) oder Tiefenprofile zu erstellen.

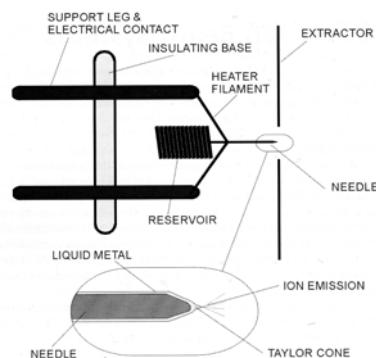


Abb. 5.2: Schematische Darstellung einer Flüssigmetallquelle (Quelle: [J.Vic01]).

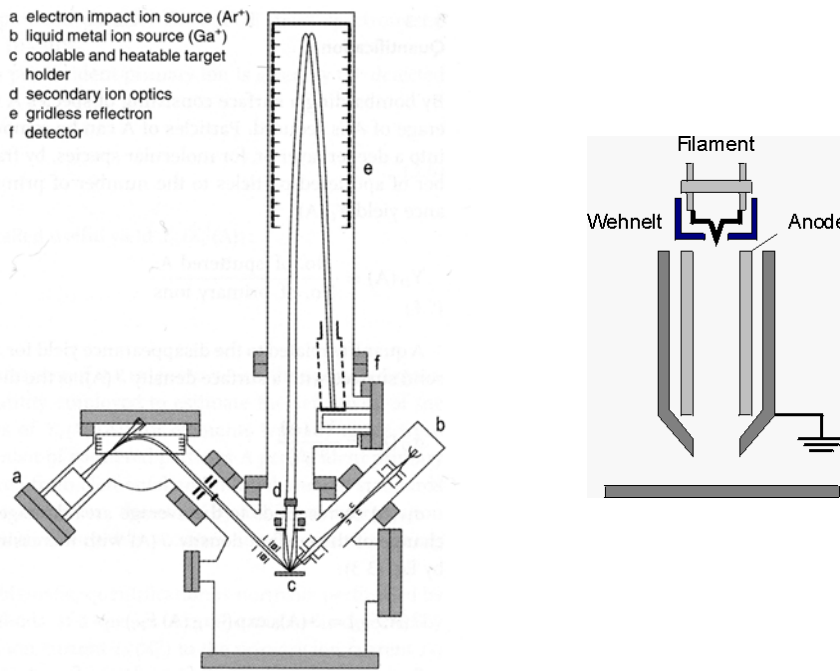


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des ToF-SIMS-Systems (links, Quelle: [H.Bub02]) und einer Flood Gun (rechts, Quelle: ION-TOF in Münster).

Weitere Ionenquellen bestehen aus Oberflächenionisations- (Cs^+), Gas- (Edelgase, Sauerstoff) oder polyatomaren (C_{60}^+ , SF_5^+ , Au_n^+) Quellen. Es wird auf die weiterführende Literatur verwiesen, [F.Köt98], [G.Gil98], [G.Gro97], [L.Swa94], [E.Nie89].

5.3 Die Stoßkaskade

Der durch die in 5.2 beschriebenen Quellen auf die Probenoberfläche treffende Ionenstrahl löst eine Stoßkaskade aus und überträgt dabei seine kinetische Energie auf die Atome des Festkörpers [J.Vic01], [H.Gna99], [M.Nas96], [R.Beh91]. Durch Kollisionen, die zur Oberfläche zurückführen („recoils“), werden neutrale und ionisierte Fragmente der obersten Schichten des Targets sowie adsorbierter Atome oder Moleküle emittiert. Diesen Vorgang bezeichnet man als Sputtern.

Die Sputterausbeute für ein elementares Target ist definiert als die Anzahl an Teilchen, die durch ein auf die Oberfläche treffendes Primärion ausgelöst werden, und ist von mehreren Parametern abhängig:

- Masse und Ordnungszahl des Primärteilchens und des Target-Elementes.
- Energie des Primärteilchens.
- Beschusswinkel.
- Oberflächenbindungsenergie der Targetatome.

Sigmund hat eine Formel hergeleitet, die die Sputterausbeuten für Kollisionskaskaden quantitativ beschreibt [P.Sig93]:

$$Y = \frac{1}{8} \frac{\Gamma_m \cdot F_D \cdot (E_0, z=0) \cdot \Delta x}{U} \quad (5.3)$$

Γ_m = Zahl $\cong 0,6$

F_D = Verteilung der deponierten Energie in niederenergetischen recoil-Bewegungen

$(E_0, z=0)$ = Ausgangsenergie einer Kaskade in der Nähe der Oberfläche

Δx = Tiefe des Ursprungs eines gesputterten Atoms

U = Oberflächenbindungsenergie

C_m = Konstante

mit
$$\Delta x = \frac{U^{2m}}{(1-2m) \cdot NC_m} \quad (5.4)$$

Einzelne Terme der Gleichung (5.3) lassen sich wie folgt interpretieren:

- „ $F_D \cdot (E_0, z=0) \Delta x$ “ ist der Betrag an Energie nahe der Oberfläche, der für den Sputterprozess zur Verfügung steht.
- „ $\Gamma_m F_D \Delta x / U$ “ entspricht der Anzahl der recoils mit einer Energie $> U$.
- Der Faktor $1/8$ steht für den Teil der recoils mit der Richtung zur planaren Oberfläche.

Besteht die Probe aus einem homogenen Gemisch zweier Elemente A und B mit den Konzentrationen c_A und c_B , ergibt sich für das Verhältnis der Sputterraten folgende Gleichung:

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{c_A}{c_B} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{2m} \left(\frac{U_B}{U_A} \right)^{1-2m} \quad (5.5)$$

Ist das Verhältnis der Sputterraten nicht proportional zum Verhältnis der Oberflächenkonzentration, tritt das bevorzugte Sputtern („preferential sputtering“) einer Ionenart ein. Dies ist auch bei Isotopengemischen der Fall ($U_A = U_B$). Das leichtere Element wird vorzugsweise gesputtert.

Die Energieverteilung der gesputterten Teilchen, die eine kosinusförmige Winkelverteilung besitzen, lässt sich mittels der Thompson-Formel bestimmen [M.Tho68]:

$$j(E) \propto \frac{E}{(E+U)^{3-2m}} \quad (5.6)$$

$j(E)$ = Sputterfluss; $m \cong 0$

Durch ihre Energie werden die Primärionen außerdem in das Gitter eingebaut, und es kommt zu Beschädigungen des Festkörpers wie Durchmischung bei Mehrschichtsystemen und Änderungen der Topographie. Diese Vorgänge können mittels Wechselwirkungspotentiale zwischen den einzelnen stoßenden Teilchen beschrieben werden. Dazu werden molekulardynamische Näherungen im Falle von Vielteilchensystemen oder quantenmechanische Ansätze mit repulsiven (Paar)Potentialen verwendet [J.Kei94].

5.4 Ionisation

Da im ToF-SIMS-Experiment nur geladene Spezies nachgewiesen werden können, ist die Frage nach der Bildung der Ionen von entscheidender Bedeutung. Da in dieser Dissertation ausschließlich dünne Filme einer organischen Verbindung untersucht werden, wird das Thema der anorganischen Materialien nur am Rande gestreift. Der Beschuss der Oberfläche mit niederenergetischen Elektronen („Flood Gun“, s. Abbildung 5.3) erlaubt die Untersuchung isolierender Proben, die sich während des Analyseverfahrens elektrostatisch aufladen. Da ein gepulster Primärionenbeschuss vorliegt, verbleibt in den Pausen genügend Zeit zur Ladungskompensation.

5.4.1 Anorganische Substanzen

Die Bildung der Sekundärionen anorganischer Substanzen [W.Ger89], [C.Plo77] wird sehr stark durch die Wechselwirkung der herausgeschlagenen Teilchen und der zurückbleibenden Oberfläche bestimmt (Matrix-Effekt [J.Vic01]). Die Ionisierungswahrscheinlichkeiten können sich im Periodensystem über mehrere Zehnerpotenzen hinweg unterscheiden und sind abhängig vom elektronischen Zustand der Oberfläche. Dies erschwert die Quantifizierung in erheblichem Maße.

5.4.2 Organische Substanzen

In der Nähe des Auftreffpunktes des Primärteilchens kommt es zu hochenergetischen Prozessen und damit zur starken Fragmentierung eines auf einer Oberfläche befindlichen Makromoleküls [R.Coo83]. Kompliziertere Umlagerungsreaktionen führen in der Regel zu geringeren Signalintensitäten. Der Ort des Bindungsbruchs ist nicht, wie es nach einer Zweiteilchen-Stoß-Theorie zu erwarten wäre, rein statistisch verteilt, sondern folgt bis zu einem gewissen Grad den klassischen Regeln der Chemie. Rekombinationen sind außer bei Wasserstoff, Halogenen und bestimmten Metallen nicht signifikant. Die kinetische Energie des Primärions nimmt mit der Zahl der Stöße exponentiell ab. Diese Stoßenergie wird zwischen den Atomen des Festkörpers übertragen und führt in weiterer Entfernung des Auftreffpunktes zur niederenergetischen Desorption ganzer Moleküle ohne Bindungsbrüche. Verschiedene Modelle gehen dabei von vielen Festkörperatomen mit korreliertem Impuls aus [H.Urb87], [G.Car83], [R.Joh89]. Neben kinetischer wird den Molekülen oder Molekülfragmenten auch innere Energie in Form von Vibrationen oder Rotationen übertragen. Diese können direkt in Oberflächennähe oder später eine Fragmentierung bewirken.

Die Desorption der Moleküle bzw. der Fragmente führt nicht zwangsläufig zu geladenen Produkten. Die Entstehung organischer Sekundärionen kann z.B. durch Verlust eines Elektrons (Kationenradikal M^{\pm} [A.Del98]), eine Säure-Base-Reaktion ($[M+H]^+$, $[M-H]^{\pm}$ [W.Lan84], [J.Inc84]) oder den Verlust von funktionellen Gruppen erfolgen [D.Bri00], [B.Hag94]. Diese Prozesse werden im Zuge des Desorptionsprozesses nur wenige Ångström über der Oberfläche stattfinden [K.Liu99].

Um den Ionisierungsgrad der Sekundärteilchen zu erhöhen, werden diese entweder nachionisiert (SNMS = Secondary Neutral Mass Spectrometry [H.Oec95]) oder direkt die Bildungswahrscheinlichkeit durch geeignete Probenpräparationen erhöht (Kationisierung [A.Ben94], [B.Hag97]). Einige Parameter des Primärionenstrahls beeinflussen ebenfalls die Sekundärionenausbeute. Die Masse, Energie und höhere Einfallswinkel zur Senkrechten erhöhen die Ausbeuten an geladenen Teilchen [A.Del99], [R.Zar98], [W.Szy89].

5.5 Reflektron und Analysator

Da die Sekundärionen sowohl eine Energie- als auch eine Winkelverteilung besitzen, würden Ionen nach einer Beschleunigung durch eine Extraktionsspannung und den Flug durch einen feldfreien Raum (s. Abbildung 5.3) trotz gleicher Masse zu unterschiedlichen Zeiten zum Detektor (MCP = Micro-Channel Plate) gelangen. Um diesen Effekt zu minimieren, wird im Massenspektrometer ein elektrisches Gegenfeld mit geeigneter Geometrie und einem abgestimmten Spannungsgradienten verwendet (Reflektron oder Ionenspiegel), in das schnellere Teilchen tiefer eindringen können, bevor sie reflektiert werden. Dadurch verlängert sich der Weg für die schnelleren im Vergleich zu den langsameren Ionen, und man erreicht so, dass beide zum gleichen Zeitpunkt am Detektor eintreffen. Die Massenauflösung wird dadurch um ein Vielfaches verbessert.

Kapitel 6

Grundlagen der Multivariaten Analyse

Moderne analytische Messverfahren generieren innerhalb kurzer Zeit große Datenmengen. Dies führt zu der Schwierigkeit, aus der Fülle der Informationen die für das untersuchte System entscheidenden Parameter zu extrahieren bzw. die Daten auf die wirklich wichtigen Gesichtspunkte zu reduzieren. Z.B. besteht das ToF-SIMS-Spektrum einer Oberfläche in der Regel aus hunderten bis tausenden Einzelpeaks. Um die verschiedenen Kombinationen, Verhältnisse oder Zusammenhänge der Peaks selbst eines einfachen Spektrums zu erfassen, benötigte man eine große Anzahl an Diagrammen. Wichtige Informationen über eine Probe liegen dabei oft nicht nur in den einzelnen Peakpositionen oder -intensitäten, sondern auch darin, wie sich die Intensitäten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung verändern. Multivariate Methoden der Datenanalyse sind für diese Art der Auswertung sehr gut geeignet [K.Bee98], [R.Kra98], [H.Mar89]. Sie finden auch in der Massenspektrometrie unter der Bezeichnung Chemometrics, „Die Verwendung von Mathematik und der Statistik für die Auswertung chemischer Daten“ [H.Mar89] immer breitere Anwendung [M.She03], [D.Gra02], [M.Wag02], [X.Eyn99], [W.Win83]. Häufige Problemstellungen sind die Aufklärung des Ursprungs einer Probe (Clusteranalyse und Klassifikation) oder die quantitative Analyse (multivariate Kalibrierung). Die zur Lösung dieser Problemstellungen in der vorliegenden Arbeit verwendeten statistischen Grundlagen werden in den folgenden beiden Abschnitten kurz erläutert.

6.1 Principal Component Analysis (PCA)

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe von m ToF-SIMS-Spektren lassen sich in einer $(m \times n)$ -Matrix \mathbf{X} zusammenfassen. Dabei ist n die Anzahl der integrierten Peakflächen. Jede Einzelmessung m_i stellt somit einen Vektor in einem n -dimensionalen Raum dar:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_{11} & \cdots & x_{m1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & \cdots & x_{mn} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

1901 führte Pearson das Konzept der PCA ein [M.And03]. Die prinzipielle Vorgehensweise besteht geometrisch betrachtet in der Reduktion der multidimensionalen Datenmenge durch Projektion auf einen Unterraum mit geringerer Dimensionalität. Oder anschaulicher in einer Matrixrotation, die ein neues Set von Basisvektoren (Hauptkomponenten = PCs (Principal Components)) generiert, die die Richtungen der größten Varianz innerhalb des Datensets definieren [D.Gra02]. Mathematisch entspricht dies einer Dekomposition der Matrix \mathbf{X} in eine score-Matrix \mathbf{T} und einer transponierten loading-Matrix \mathbf{P} plus einer Restmatrix \mathbf{E} [D.Mas97]:

$$X = T \cdot P^T + E = t_1 \underline{p}_1^T + t_2 \underline{p}_2^T + \dots + t_k \underline{p}_k^T + E \quad \text{mit } k = \min\{m, n\} \quad (6.2)$$

Die t_j bilden ein orthogonales ($t_i^T t_j = 0$ für $i \neq j$) und die \underline{p}_i ein orthonormales Set ($\underline{p}_i^T \underline{p}_j = 0$ für $i \neq j$ und $\underline{p}_i^T \underline{p}_i = 1$ für $i=j$). Der Vektor \underline{p}_1 (1.Hauptkomponente) wird so gewählt, dass die Varianz der Matrix \mathbf{X} maximiert wird [B.Sch98], [B.Wis] (s. Abb. 6.3):

$$\text{var}(X^T X / (m-1), \underline{p}_1) = \underline{p}_1^T (X^T X / (m-1)) \underline{p}_1 - \lambda (\underline{p}_1^T \underline{p}_1 - 1) \quad (6.3)$$

mit $X^T X / (m-1) =$ Kovarianzmatrix von X unter der Voraussetzung, dass die Spalten von X mittelwertzentriert („mean centered“) werden. Dies bedeutet, dass von jedem Element einer Spalte der Mittelwert der Spalte subtrahiert wird. Dazu muss die Ableitung nach \underline{p}_1 verschwinden und man erhält:

$$(X^T X / (m-1)) \underline{p}_1 - \lambda \underline{p}_1 = 0 \quad (6.4)$$

Dies ist erfüllt für die Eigenvektoren \underline{p}_1 der Kovarianzmatrix $X^T X / (m-1)$ zum Eigenwert λ . Die 1.Hauptkomponente ist somit der Eigenvektor der Kovarianzmatrix mit dem größten Eigenwert. Jede weitere Hauptkomponente ist orthogonal zu allen vorherigen und erfasst den größtmöglichen Anteil der noch verbliebenen Varianz. Leider gibt es keine feste Regel für die Festlegung der Anzahl der Hauptkomponenten, die für die Beschreibung des untersuchten Systems ausreicht. Zu Beginn wird die maximale Anzahl an Hauptkomponenten und deren Eigenwerte und enthaltene Varianz ermittelt. Ein plötzlicher Sprung in den Eigenwerten bei einer bestimmten Hauptkomponente deutet an, diese für das PCA-Modell zu wählen (s. Abb. 6.1). Außerdem sollte die verbleibende Varianz berücksichtigt werden im Vergleich zu dem erwarteten Rauschlevel oder anderer nicht-deterministischer Variationen. Diese Variationen führen auch zu zufälligen Verteilungen der Loadings für Hauptkomponenten, die dann nicht mehr für das Modell berücksichtigt werden dürfen.

Durch die Projektion des Vektors, der einem Einzelspektrum entspricht, auf die neuen Basisvektoren (Hauptkomponenten) erhält man k neue Koordinaten, die *Scores* genannt werden. Sie beschreiben die Abhängigkeiten der einzelnen Messungen bzw. deren Streuung. In einem score-plot entspricht jeder Punkt einem Objekt (Spektrum), wobei die Achsen durch die Hauptkomponenten aufgespannt werden. Gruppen („Cluster“) von Objekten mit ähnlichen Eigenschaften, können so optisch detektiert werden (s. Abb. 6.2).

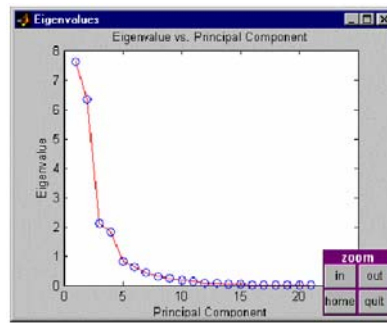


Abb. 6.1: Die graphische Darstellung der Eigenwerte der PCs deutet auf 4 Hauptkomponenten als Wahl für die Erstellung des PCA-Modells (Quelle: [B.Wis]).

Die Komponenten p_j der Vektoren \underline{p}_i bezeichnet man als *Loadings* der i -ten Hauptkomponente. Sie definieren den Beitrag einer originalen Variablen (Peakintensität) zu der neuen Hauptkomponente und sind ein Maß für die beobachteten Unterschiede in den einzelnen Spektren. Variable mit einem hohen positiven Loading bei einer gegebenen Hauptkomponente korrespondieren im Allgemeinen mit Proben mit positiven Scores für diese Hauptkomponente. Für ToF-SIMS-Daten bedeutet dies, dass Variable mit hohem Loading eine höhere relative Intensität im Spektrum für diese Probe besitzen [D.Gra02].

Die Restmatrix \mathbf{E} beschreibt die zufälligen Variationen im System, die nicht durch die neuen Hauptkomponenten erfasst werden, und somit ein Maß für das Rauschen im Datenset sind.

Abbildung 6.3 zeigt ein Beispiel für eine PCA. Drei Variable werden für eine größere Anzahl an Proben vermessen. Man sieht, dass sich alle Datenpunkte in einer Ebene befinden. Durch die Einführung der PC1 und PC2 werden nur noch 2 statt 3 Variablen zur Darstellung aller notwendigen Informationen der einzelnen Proben benötigt. Außerdem wird der Effekt des „mean centerings“ deutlich: Der Ursprung des neuen Koordinatensystems wird in das Zentrum der Daten verschoben. Ohne „mean centering“ würde die 1.Hauptkomponente vom Ursprung aus zum Zentrum weisen. Es würde das Zentrum der Daten und nicht die eigentliche maximale Varianz der Daten beschrieben werden. Die Tatsache, dass alle weiteren Hauptkomponenten orthogonal zur ersten sein müssen, würde die Interpretation der so erhaltenen Scores und Loadings weiter erschweren.

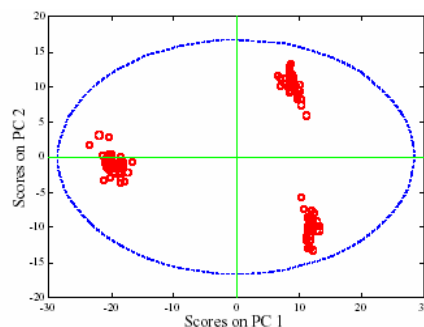


Abb. 6.2: Beispiel für die Clusteranalyse mit Hilfe eines Score-plots (Quelle: [B.Wis])

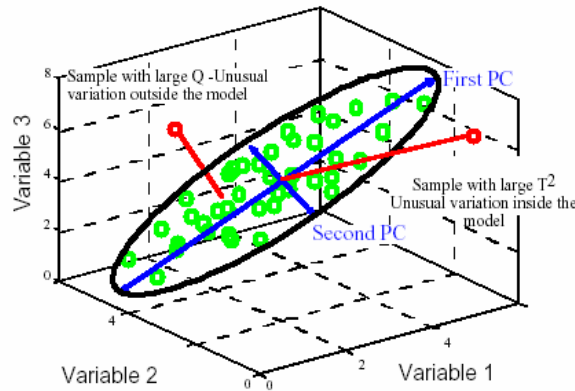


Abb. 6.3: Beispiel für die Hauptkomponentenanalyse (Quelle: [B.Wis])

Für das Erstellen eines PCA-Modells ist es essentiell, eventuelle Ausreißer in der ursprünglichen Datenmatrix zu identifizieren, um die Qualität des Modells beurteilen und eventuell verbessern zu können. Die Berechnung der Q-Statistik und Hotelling's T²-Statistik sind gängige Methoden zur Ermittlung von Datenpunkten, die sich außerhalb einer festgelegten Grenze eines erstellten Modells befinden [B.Wis].

Q bezeichnet die Quadratsumme der Reihen der Restmatrix **E** für die i-te Probe in **X**, \underline{x}_i , und ist definiert als:

$$Q_i = \underline{e}_i \underline{e}_i^T = \underline{x}_i (I - P_k P_k^T) \underline{x}_i^T \tag{6.5}$$

\underline{e}_i = i-te Reihe von **E**; **P_k** = Matrix der k loading-Vektoren, **I** = Einheitsmatrix.

Die Q-Statistik zeigt, wie gut jede Probe mit dem erstellten PCA-Modell übereinstimmt. Für das Beispiel in Abb. 6.2 ist \sqrt{Q} geometrisch interpretiert der euklidische Abstand des Datenpunkts von der durch die 2 PCs aufgespannten Ebene.

T² ist die Summe der normierten und quadrierten Scores und ein Maß für den Abstand zum Zentrum der Daten:

$$T_i^2 = \underline{t}_i \lambda^{-1} \underline{t}_i^T = \underline{x}_i P \lambda^{-1} P^T \underline{x}_i^T \tag{6.6}$$

\underline{t}_i = i-te Reihe von **T_k**; **T_k** = Matrix von k score-Vektoren aus dem PCA-Modell
 λ^{-1} = Diagonalmatrix mit den inversen Eigenwerten der k Eigenvektoren

Weiterführende Literatur zum Thema PCA findet man unter: [L.Eri99], [J.Jac91], [S.Wol87], [D.Mor76].

6.2 Partial Least Squares (PLS)

PLS und PCA unterscheiden sich dahingehend, dass die \mathbf{X} Variablen (z.B. Peak-Intensitäten) und die korrespondierenden \mathbf{Y} Variablen (Konzentration, Dicke, Molgewicht, etc.) gleichzeitig auf einen Unterraum projiziert werden, um die Kovarianz zwischen \mathbf{X} und \mathbf{Y} zu maximieren [M.And03]. Mathematisch gesehen entspricht dies einer Dekomposition der jeweiligen Matrices in das Produkt einer Score-Matrix mit einer transponierten Loading-Matrix plus einer Restmatrix:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{F} \quad (6.7)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{C}^T + \mathbf{G} \quad (6.8)$$

mit $\mathbf{U} = \mathbf{T} + \mathbf{H}$, wobei \mathbf{H} wiederum eine Restmatrix darstellt. (6.9)

Letztendliches Ziel ist die Erstellung eines linearen Modells, um mit Hilfe einer Regressionsmatrix \mathbf{B} die Matrix \mathbf{Y} aus einer gegebenen Matrix \mathbf{X} berechnen zu können [D.Rus00]:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{E} \quad \text{mit } \mathbf{E} = \text{Restmatrix} \quad (6.10)$$

Die Basisvektoren, die den Unterraum aufspannen, auf den \mathbf{X} und \mathbf{Y} projiziert werden, bezeichnet man als latente Variable (LV) und werden durch die Scores und Loadings definiert. Diese sind orthogonal und stellen lineare Kombinationen aller unabhängigen Ausgangsvariablen dar [M.She03]. Man beachte, dass die Scores und Loadings nicht mit denen in der PCA berechneten Werten übereinstimmen.

Ein Algorithmus zur Bestimmung der LV wurde erstmals von Hermann Wold vorgestellt (NIPALS) [H.Wol75]. In der vorliegenden Dissertation wird allerdings durchgehend die von Sijmen de Jong entwickelte Methode SIMPLS verwendet [S.deJ93]. Beide Algorithmen liefern für univariate y exakt die gleichen, für multivariate \mathbf{Y} dagegen leicht unterschiedliche Werte.

Um die Güte des erstellten Modells zu überprüfen, können wie bei der PCA-Methode Ausreißer identifiziert werden (Q , T^2 , s. Kapitel 7.1) [W.Gar01] oder es wird die „leave-one-out“-Methode von Lachenbruch verwendet [P.Lac75]. Bei diesem Verfahren wird eine Probe ausgelassen und mit den verbleibenden Daten ein multivariates Modell erstellt. Anschließend wird mit Hilfe des erstellten Modells ein Wert für die ausgelassene Probe berechnet und mit dem tatsächlichen Wert verglichen. So wird mit der Gesamtzahl an Proben verfahren und man erhält durch Aufsummierung aller Fehlerquadrate ein Maß für die Güte des Modells PRESS (prediction error sum of squares):

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (6.11)$$

Definitionsgemäß sollten Modelle mit kleinstem Wert für PRESS die besten Vorhersagen für unbekannte Proben liefern. Doch ist zu berücksichtigen, dass diese zu einem „overfitting“ neigen [V.Per94].

Zu einem tiefer gehenden Studium zur Theorie der PLS wird auf die Literatur verwiesen: [A.Bur96], [A.Hös88], [A.Lor87], [K.Bee87], [P.Gel86].

Experimenteller Teil

Kapitel 7

Adsorptionsmessungen und Ätzversuche

Es wurden zwei verschiedene Apparaturen für die Durchführung der Adsorptionsmessungen benutzt. Die Quarzmikrowaage (QCM) fand bei allen Versuchen mit Stearinsäuremethylester Verwendung. Die Experimente mit Schwefeldioxid dagegen wurden in einem Glasexsikkator durchgeführt, da die eingesetzte QCM für den Einsatz stark korrosiver Gase nicht ausgelegt ist.

7.1 QCM

Bei der Quarzmikrowaage handelt es sich um einen Eigenbau des IBM Research Centers in Almaden, Kalifornien, der dem Materiallabor der IBM in Mainz freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

7.1.1 Apparativer Aufbau

Über drei Zuleitungen können Gase zur Oberfläche des Quarzkristalls strömen (s. Abbildung 7.1). In den durchgeführten Versuchen wird ausschließlich trockener Stickstoff als Trägergas verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeiten des N_2 werden mittels Flow-Controllern der Firma MKS reguliert und während der einzelnen Versuchsabschnitte konstant gehalten (Referenz: 0-50 ml/min, Quelle 1 und 2 je 0-20 ml/min). Alle Leitungen führen jeweils durch einen Stahlzylinder von ca. 15 cm Länge, in den man flüssige oder feste Substanzen einbringen kann. In Quelle 1 befand sich die Substanz Stearinsäuremethylester der Firma Sigma-Aldrich, die bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt und auf ein ca. 14 cm langes Filterpapier aufgebracht wird. Bei den Versuchstemperaturen (50-75°C) verflüssigt sich der Ester und bildet in dem Stahlrohr einen konstanten Dampfdruck aus. Quelle 2 könnte zum Erzeugen eines Dampfgemisches ebenfalls mit einer Probe versehen werden. Von dieser Option wird allerdings kein Gebrauch gemacht. Der Stickstoffstrom über Quelle 2 wurde lediglich dazu genutzt, um über eine Verdünnungsreihe des Dampfes aus Quelle 1 eine Druckvariation p/p_0 von Stearinsäuremethylester zu erhalten. 20 ml/min N_2 durch Quelle 1 und 0 ml/min durch Quelle 2 entspricht $p/p_0 = 1$, je 10 ml/min durch beide Zuleitungen entspricht $p/p_0 = 0,5$ usw. Die Summe dieser beiden Teilströme entspricht immer der Strömungsgeschwindigkeit der Referenz, um Druckeffekte bei der Frequenzmessung zu vermeiden. Im Referenzstahlrohr befindet sich ebenfalls keine Probe.

Mit Hilfe eines Ventils kann zwischen den kombinierten Strömen von Quelle 1+2 und der Referenz geschaltet werden.

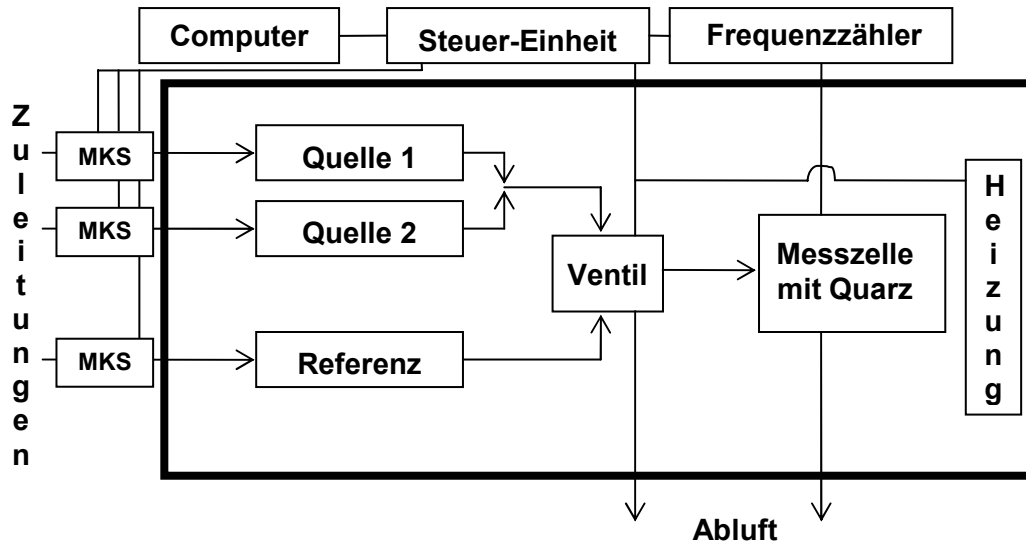


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau der eingesetzten Quarzmikrowaage.

Der Quarz befindet sich in einer Messzelle, die aus zwei Teflonscheiben besteht, in die eine Vertiefung und zwei Löcher für die Zu- und Abluft geätzt sind. Die Gasleitungen bestehen ebenfalls ausnahmslos aus Teflon.

Die Adsorptionskammer mit Quelle 1+2, Referenz, Ventil und Messzelle ist mit einer Heizung versehen, die eine Temperatureinstellung zwischen 10-77°C ermöglicht, und nach außen sehr gut isoliert ist. Damit kann die Temperatur mit dieser Einrichtung auf <0,01°C konstant gehalten werden.

Die zugehörige Steuer-Einheit besteht aus mehreren Untergruppen, die separat die Flow-Controller, die Heizung, das Ventil und den Frequenzmesser ansteuern. Zentral erfolgen alle Eingaben über einen Computer mittels einer von IBM erstellten Software. Dieses Programm ermöglicht außerdem die Speicherung und visuelle Darstellung aller Prozessparameter und Messergebnisse. Zur Erhöhung der Sensitivität der Messung um den Faktor 4 wird vom Frequenzmesser nur das Vierfache der tatsächlich vorliegenden Frequenz angezeigt.

7.1.2 Der Schwingquarz

Es kamen AT-geschnittene Schwingquarze mit einem Durchmesser von einem Zoll (2,54 cm) und einer Grundfrequenz von 5 MHz zum Einsatz, die auf der 3.Mode betrieben wurden. Da wie bereits erwähnt das Vierfache der tatsächlichen Frequenz angezeigt wird, kann mit Gleichung 4.4 errechnet werden, dass einer Frequenzänderung von 1 Hz eine Massenänderung von ca. 1,5 ng/cm² entspricht. Bei einer Frequenzstabilität von deutlich <0,1 Hz liegt der Messfehler aufgrund des Frequenzrauschens somit unter 0,1 ng/cm².

Die Frequenzverschiebung zeigt im betrachteten Intervall von 10-77°C eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur von etwa 65 Hz/1°C (s.Abb. 7.2).

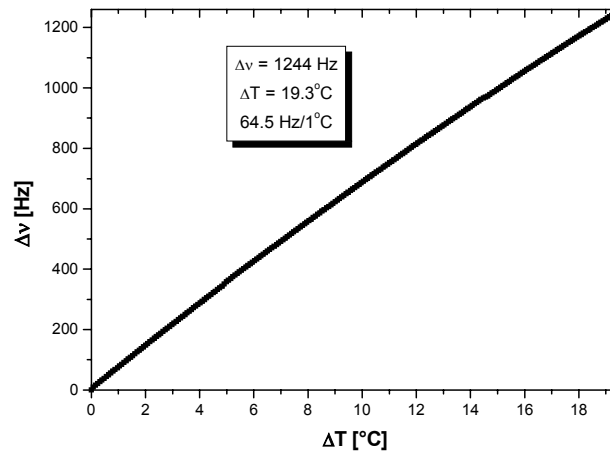


Abb. 7.2: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz der Schwingquarze.

Da die gemessenen maximalen Frequenzänderungen während der Adsorptionsmessungen im Bereich von 50 Hz lagen, muss deshalb auf eine sehr genaue Einhaltung der Versuchstemperatur geachtet werden. In den durchgeführten Adsorptionsversuchen war $\Delta T < 0,003^\circ\text{C}$, was einem temperaturbedingten Messfehler von $< 0,2\text{ Hz}$ entspricht. Aufgrund des damit verbundenen maximalen Gesamtfehlers von $< 0,3\text{ Hz}$ wurde darauf verzichtet, Fehlerbalken an die Messpunkte der Adsorptionsisothermen zu zeichnen.

Das Elektrodenmaterial bestand auf beiden Quarzseiten aus 50 nm Chrom als Haftvermittler und 200 nm Gold (s. Abbildung 7.3).

Die Quarzkristalle wurden in einem speziellen Halter jeweils in einer von zwei unterschiedlichen Sputteranlagen mit allen Funktionsschichten einer Festplatte oder im Falle der ARC-Schichten nur mit einer ca. 10 nm dicken Kohlenstoffschicht versehen. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die hergestellten COC-Variationen. Jeder Kristall wurde vor der Messung mit Aceton, Isopropanol und Ethanol gespült und anschließend 15 Minuten in siedendem Dichlormethan (alle Lösungsmittel absolut) gereinigt.

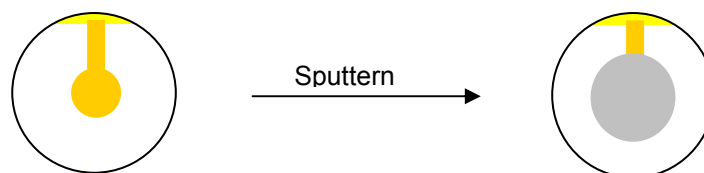


Abb. 7.3: Schematische Darstellung der eingesetzten Quarzkristalle. Links im Ausgangszustand und rechts nach Aufbringen der funktionalen Schichten (die Elektrodenflächen der Rückseite sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet).

Sputterprozess	ARC-Prozess
<ul style="list-style-type: none"> • CH_x-Schicht (Leibold-Anlage; 30% H) • CN_x-Schicht (Leibold-Anlage; 10% N) • CH_x-Schicht (Circulus-Anlage; 30% H) 	<ul style="list-style-type: none"> • 0% N (Raumtemperatur) • 10% N (Raumtemperatur) • 20% N (Raumtemperatur) • 10% N (120°C) • 10% N (220°C)
<p>CH_x bzw. CN_x bezieht sich auf den COC auf den Multifunktionsschichten. Die Sputter- bzw. Substrat-Temperatur betrug jeweils ca. 230°C.</p>	<p>Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf den Stickstoffgehalt der Kohlenstoffschicht und die Temperaturangabe in Klammern auf die Temperatur während des Abscheidungsprozesses.</p>

Tab. 7.1: Auflistung der Prozessparameter der eingesetzten COCs.

7.1.3 Die Adsorptionsmessung

Um die Adsorptionsmessungen untereinander vergleichen zu können, werden die Experimente immer unter identischen Messbedingungen durchgeführt. Abbildung 7.4 zeigt die Frequenzverläufe einer exemplarischen Messreihe einer ARC-Schicht mit 10% Stickstoff, die bei 220°C appliziert wurde.

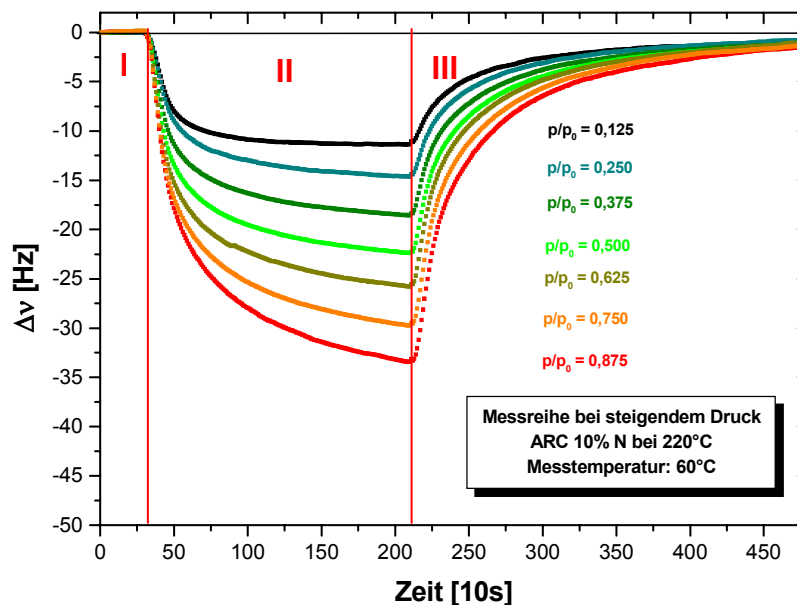


Abb. 7.4: Beispiel einer QCM-Adsorptionsmessung (alle 10 Sekunden ein Messpunkt).

Das Experiment beginnt mit der Einstellung der Temperatur, da die Resonanzfrequenz - wie bereits gezeigt - stark temperaturabhängig ist. Vor dem Start eines Versuches wird der Kristall fünf Minuten über den Referenzeingang (s. Abb. 7.1) mit reinem und trockenem Stickstoff gespült (Phase I), um so sicher zu stellen, dass die Ausgangsfrequenz stabil ist. In Phase II wird durch die Mischung der Gasströme aus Quelle 1+2 der gewünschte Dampfdruck p/p_0 des Stearinsäuremethylesters eingestellt und 30 Minuten über die Kohlenstoffschicht geleitet, die auf die Quarzoberfläche aufgebracht ist. Dort adsorbiert ein Teil der Testsubstanz, was nach Gleichung 4.4 zu einer der Massenbelegung proportionalen Frequenzerniedrigung führt. Die maximale Frequenzdifferenz wird in eine Massenbelegung für den Wert p/p_0 umgerechnet. Zum Abschluss wird die Quarzoberfläche in Phase III wieder über den Referenzgang mit N_2 gespült, um so das adsorbierte Material von der Oberfläche zu desorbieren. Dies wird in dem Anstieg der Resonanzfrequenz deutlich.

Insgesamt werden Adsorptionsversuche für acht verschiedene Werte für p/p_0 durchgeführt (s. Abb. 7.4) und die entsprechenden Ergebnisse als Adsorptionsisotherme für Temperaturen von 60°C im Falle der DC-magnetron-gesputterten und für Temperaturen zwischen 50°C und 75°C für die ARC-COCs graphisch aufgetragen.

Im Falle der ARC-Proben verbleiben die Quarzkristalle für alle Experimente in der Messzelle. Nach Abschluss der Adsorptionsmessung bei einer bestimmten Temperatur, wird diese aus Zeitersparnis ausgehend von 50°C in 5°C -Intervallen bis zum Erreichen von 75°C erhöht, da das Aufheizen und das Einstellen der endgültigen Messtemperatur ein sehr langwieriger, aber aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Quarzes notwendiger Prozess ist.

Werte für $p/p_0 = 1$ können nicht ermittelt werden, da der gesättigte Dampf in den Zuleitungen teilweise kondensiert und die Ergebnisse dadurch nicht reproduzierbar sind. Außerdem wird die Apparatur verunreinigt und müsste zeitaufwendig ausgeheizt werden.

Neben des Einflusses der Temperatur auf die Adsorptionsisothermen wurden auch Alterungs- und Lubrikant-Dickeneffekte untersucht. Dabei wurde der Lubrikant (Z-DOL 4000 der Firma Fomblin) durch manuelles Tauchen in eine lubrikanthaltige Lösung aufgebracht. Um dünnere Lubrikant-Schichten zu erhalten, werden die Kristalle mit CH_2Cl_2 gespült, was einen Teil des nicht an die COC-Oberfläche gebundenen Lubrikants entfernt. Die Schichtdicken werden mittels ESCA (5600LS der Firma Physical Electronics mit einer Magnesium-Standard-Röhre mit $K_\alpha = 1253,6 \text{ eV}$; Messfenster $800 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$) ermittelt, ein Verfahren, das bei IBM im Produktionsverfahren zur Prozesskontrolle standardmäßig eingesetzt wird.

7.2 Versuche mit Schwefeldioxid

Die Adsorptions- und zum späteren Zeitpunkt die Recyclingversuche mit SO_2 werden in einem Glasexsikkator durchgeführt. Abbildung 7.5 zeigt den schematischen Aufbau der Versuche. Eine Box mit offenen Seitenwänden und Boden wird zusammen mit einer Salzlösung zur Regulation der Luftfeuchtigkeit [J.You67] in den Exsikkator gestellt und anschließend das System über eine Vakuumpumpe bis zu einem gewünschten Druck evakuiert. Über einen anderen Einlass wurde bis zum Druckausgleich SO_2 -Gas in den Exsikkator geleitet. Nach Beendigung der Versuche wurde der Exsikkator mehrfach evakuiert und mit Umgebungsluft geflutet, um das Schwefeldioxid vollständig aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen.

7.3 Recycling mit flüssigen Ätzmedien

Die Recycling-Festplatten wurden zusammen mit der Ätzlösung in Petrischalen gegeben. Die Funktionsschichten wurden dort unter Einwirkung von Ultraschall bei ca. 50°C über verschiedene Zeiträume hinweg ganz oder teilweise entfernt. Zum Einsatz kamen dabei konzentrierte oder verdünnte Säuren oder gesättigte Salzlösungen.

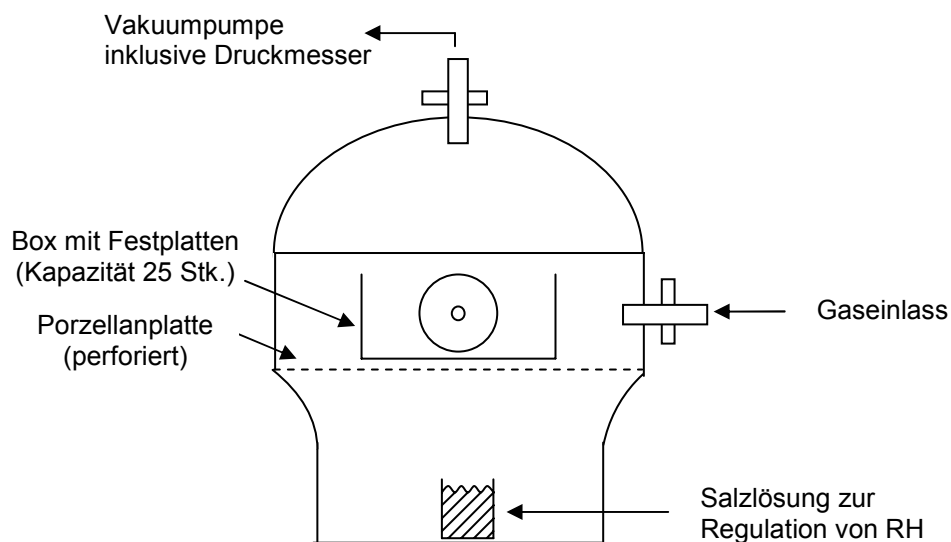


Abb. 7.5: Schematischer Aufbau der SO_2 -Adsorptions- bzw. Recyclingversuche.

Kapitel 8

ToF-SIMS-Messungen



Abb. 8.1: ION-TOF IV der Firma ION-TOF in Münster (links) mit einer Nahaufnahme der Schleusenkommer mit einem 200 mm-Wafer (Quelle: Materiallabor IBM Mainz).

Alle in der vorliegenden Dissertation beschriebenen ToF-SIMS-Experimente wurden mit einem ION-TOF IV der Firma ION-TOF GmbH in Münster mit einer ^{69}Ga -Quelle durchgeführt (s. Abbildung 8.1).

Der Primärionenbeschuss erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV (Spektroskopie) bzw. 25 kV (Imaging/Macroraster) mit einer Frequenz von 10 kHz. Pro Sekunde werden somit 10.000 Massenspektren generiert, die in drei verschiedenen Modi ausgewertet bzw. verarbeitet werden:

Massenspektrometrie:

Der gepulste Ionenstrahl mit einem DC-Ionenstrom von ca. 10 nA und einem Durchmesser von ungefähr 2-5 μm (high current mode) wird während einer Zeitdauer von 200 Sekunden über einen 500 μm x 500 μm großen Bereich gerastert (128 x 128 Rasterpunkte). Die Intensitäten der dabei gewonnenen Einzelspektren wurden zum Gesamtspektrum addiert. Für die multivariate Analyse wurde eine Liste erstellt, in der die Intensitäten von ca. 200 relevanten Peaks von Lubrikant-Fragmenten erfasst sind (s. Anhang D). Im Spektrum wurden die Integrationsgrenzen der Peaks festgelegt. Abbildung 8.2 zeigt einen beispielhaften Ausschnitt eines hoch aufgelösten Spektrums - $\Delta m/m$ ca. 8000 - im Massenbereich um 28 amu. Dies ermöglicht die automatische Auswertung der Flächen unterhalb der Peaks mit Hilfe der Software IONSPEC. Die integrierten Flächen wurden dann nach Normierung auf die Summe aller relevanter Peaks für die multivariate Analyse im Programm MATLAB 6.1 der Firma Mathworks und der PLS-Toolbox 2.1 der Firma Eigenvector eingesetzt.

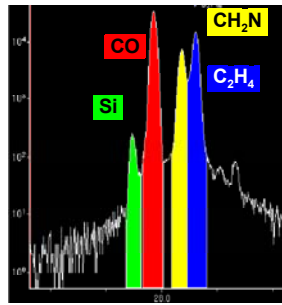


Abb. 8.2: Beispiel eines hoch aufgelösten Spektrums mit eingezeichneten Integrationsgrenzen für die jeweiligen Peaks auf einem Si-Wafer (Quelle: Dr. M. Wahl, IBM Mainz).

Imaging-Modus:

Die untersuchte Fläche hatte jeweils eine Größe von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ und wurde mit einem 256×256 -Raster abgebildet. Es wurde im so genannten „medium current mode“ mit einem maximalen DC-Ionenstrom von ca. $1\ \text{nA}$ bei einem Spotdurchmesser von ca. $500\ \text{nm}$ und einer Massenauflösung von 1000 - 2000 gearbeitet. Die Integrationsgrenzen der Peaks im Massenspektrum wurden wie im „high current mode“ gesetzt und die summierten Intensitäten in Abhängigkeit der Ortskoordinaten mit Hilfe einer Farbskala visualisiert.

Makroraster:

Im Gegensatz zu den vorherigen Modi wurde nicht der Ionenstrahl über die Probe gerastert, sondern der Probenstisch unter dem Ionenstrahl durch eine MCU (Motor Control Unit) bewegt. Dadurch können größere Flächen untersucht werden, als es die maximale Auslenkung des Primärionenstrahls erlaubt ($500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$). So wurden Images von einer Größe von $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ erstellt. Dies ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die Dimensionen des zu beobachtenden Defekts bzw. der zu untersuchenden Struktur größer sind als $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$. Der Analysebereich wurde kontinuierlich in Linien abgescannt und dabei jeweils im Imaging-Modus gemessen. Dabei wurde wiederum der „high current mode“ eingesetzt.

Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, dass die Ionenstromdichte $10^{12}\ \text{Ionen}/\text{cm}^2$ nicht überschreitet („statisches Limit“ [D.Bri86]).

Um die isolierenden Glassubstrate vermessen zu können, wurde eine „Flood Gun“ eingesetzt (s. Abbildung 5.3), die die Probenoberfläche mit niederenergetischen Elektronen beschießt. Die Stromstärke lag dabei zwischen 2 - $20\ \mu\text{A}$.

Die Glassubstrate wurden ohne weitere Reinigungsschritte so vermessen, wie sie aus dem Recyclingprozess stammten. Es wurden mehrere Stellen auf jedem Substrat in den Bereichen ID, MD und OD vermessen, um nach eventuell vorhandenen Fehlstellen oder Auffälligkeiten zu suchen, die auf eine Beschädigung während des Recyclingprozesses hindeuten könnten. Um weitere Hinweise auf die Art der Defekte zu erhalten, wurden die

Proben auch mit AFM vermessen (D3500 der Firma Digital Instruments, tapping mode mit unterschiedlichen Analysebereichen, die jeweils explizit angegeben werden).

Alle verwendeten Festplatten wurden der laufenden Produktion des IBM Werkes in Mainz entnommen und durch „dip coating“ mit unterschiedlichen Schichtdicken der Lubrikants Z-DOL 4000 bzw. Z-Tetraol 4000 der Firma Fomblin versehen. Die beiden Untereinheiten ($\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O}$) und (CF_2O), aus denen das Rückgrat der eingesetzten Lubrikants besteht, liegen in etwa in einem Verhältnis von 1:1 vor und sind statistisch verteilt.

Ein Teil dieser Festplatten wurde einem abschließenden Polierprozess (FTP = Final Tape Polishing) und/oder einem Klimatest für 7 Tage bei $\text{RH} = 70\%$ und $T = 50^\circ\text{C}$ unterzogen. Diese Proben wurden wie die Glassubstrate ohne jede weitere Probenpräparation wie angeliefert vermessen. Je nach Versuchsbedingungen wurden Spektren in den Bereichen ID, MD oder OD aufgenommen oder eine ganze Serie von Spektren in geringen Abständen über den gesamten Radius der Festplatte („Lubrikant-Rampe“ s. Abb. 8.3) erstellt.

Alle zu einer Gruppe gehörenden Proben wurden auf demselben Probenhalter und auf dieselbe Weise präpariert und in das Messinstrument eingeführt.

Alle Proben wurden unter einem konstanten Druck von 10^{-8} bis 10^{-9} mbar vermessen. Alle Räume des Materiallabors befanden sich in klimatisierten Räumen mit einer annähernd konstanten Luftfeuchtigkeit von $\text{RH} = 20\text{-}30\%$ und einer Temperatur zwischen $T = 20\text{-}22^\circ\text{C}$.

Die Makroraster werden in den Bereichen auf der Disk erstellt, in denen sich die zu untersuchenden Fehlstellen bzw. Auffälligkeiten befinden. Dies ist von Festplatte zu Festplatte unterschiedlich und wird während der Vorstellung der Ergebnisse jeweils explizit angegeben.

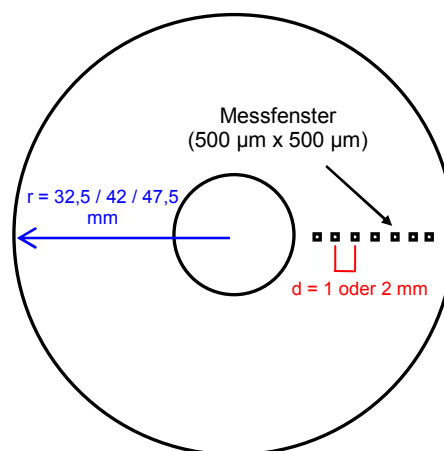


Abb. 8.3: Schematische Darstellung der Vermessung einer Lubrikant-Rampe auf einer Festplatte (nicht maßstabsgerecht).

Es wurden ausschließlich Spektren von negativen Ionen aufgenommen, die immer auf dieselben Fragmente kalibriert wurden (s. Tabelle 8.1).

Ion	m/z [amu]
H ⁻	1
C ⁻	12
CH ⁻	13
OH ⁻	17
CF ⁻	31
COF ⁻	47
CF ₂ ⁻	50
CF ₃ ⁻	69
CF ₃ O ⁻	85
C ₂ F ₅ O ⁻	135
C ₄ F ₉ O ₂ ⁻	251

Tab. 8.1: Zur Kalibrierung verwendete negative Fragmentationen der Lubrikants.

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 9

QCM-Adsorptionsmessungen

Bereits in der Einleitung wurde eingehend auf die Bedeutung der Adsorptionseigenschaften der schützenden Kohlenstoffschichten der Festplatten hingewiesen. IBM-interne Untersuchungen der Reinnräume zeigen, dass eine große Anzahl verschiedener organischer Komponenten in der Umgebungsluft detektiert werden kann. Ähnliche Ergebnisse liefern direkte Messungen der Zusammensetzung der HDD-Atmosphäre während des Betriebs des Festplattenlaufwerks [J.Smi00], [D.Fow00]. Die zur Festplattenproduktion eingesetzten Substrate werden während des Sputterprozesses auf ca. 230°C erhitzt und verlassen die Anlage mit hoher Temperatur und einer physikalisch wie chemisch sehr reaktiven Oberfläche. Eigene Messungen in den ersten Minuten bis zu wenigen Stunden nach Sputtern weisen eine Verschiebung der D- und G-Banden des Kohlenstoffs im Ramanspektrum und eine durch Ellipsometrie ermittelte Schichtdickenzunahme des COCs von 1-2 nm auf [L.Hua97]. Dies ist darin begründet, dass Wasser aus der Luftfeuchtigkeit und organische Dämpfe aus der Reinraumlufte auf der Oberfläche der Festplatten adsorbieren. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse, die Adsorptionseigenschaften der unter verschiedenen Bedingungen produzierten COCs ebenso zu untersuchen wie Alterungsphänomene, den Einfluss des Lubrikants und der Temperatur auf die Adsorption, da HDDs während des Betriebs trotz Kühlung Temperaturen von 50-70°C erreichen können.

Die Quarzmikrowaage wurde dabei schon in früheren Untersuchungen erfolgreich für den Nachweis der Adsorption organischer Verbindungen wie Phthalate, Kohlenwasserstoffgemische oder Phosphorsäureester auf Festplattenoberflächen eingesetzt [J.Win01], [H.Röh99], [IBM01]. Der in den folgenden Experimenten verwendete Stearinsäuremethylester ist als Verunreinigung in der Reinraumlufte und damit als potentielle Kontaminationsquelle nachgewiesen worden. Er wird in den hier beschriebenen Versuchsreihen ausschließlich als Testsubstanz eingesetzt und findet in der Industrie als Emulgator, Schmiermittel und Weichmacher Verwendung.

9.1 Magnetron-gesputterte Kohlenstoffschichten

Für die Langzeitstabilität des Betriebs der HDDs sind neben der Oxidationsbeständigkeit der magnetischen Schichten vor allem die tribologischen Eigenschaften der Festplattenoberfläche von entscheidender Bedeutung. Wie ändert sich das Adsorptionsverhalten der unter verschiedenen Bedingungen abgeschiedenen Kohlenstoffschichten im Laufe der Zeit und welche Auswirkungen hat die Lubrizierung der Oberflächen? Um diese Fragen zu beantworten, wird über ein Jahr hinweg das Alterungsverhalten der COCs durch Adsorptionsmessungen mit der Quarzmikrowaage untersucht (Kapitel 9.1).

Außerdem werden je drei verschiedene Lubrikant-Dicken pro COC manuell appliziert und diese ebenfalls mit der QCM vermessen (Kapitel 9.2). Anhand der erhaltenen Isothermen wird versucht, ein Bild über den Bindungszustand des Stearinsäuremethylesters auf der mit Wasserstoff oder Stickstoff dotierten Oberfläche zu erhalten. Mit Hilfe mehrerer Theorien wird versucht, die experimentellen Daten anzufitten und entscheidende Parameter der COCs wie die Monolagenkapazität oder Adsorptionsenergien zu gewinnen.

9.1.1 Alterungsphänomene

Ermittelt man die Adsorptions-Isothermen für einen mit Stickstoff (CN_x) und zwei mit Wasserstoff dotierte COCs (CH_x), die auf unterschiedlichen Anlagen gesputtert wurden (eine Leybold- (LH) und eine Circulus-Anlage (CIR)), erhält man ein überraschendes Ergebnis. Obwohl die CH_x -Schichten den gleichen Wasserstoffgehalt (ca. 30%) und die gleiche Dicke (ca. 10 nm) besitzen und bei der gleichen Substrat-Temperatur gesputtert wurden (ca. 230°C), adsorbiert die LH CH_x -Schicht eine deutlich höhere Menge an Stearinsäuremethylester als der auf der Circulus-Anlage hergestellte COC (s. Abb. 9.1a). Die LH CN_x -Schicht zeigt den niedrigsten Adsorptionswert der bei 60°C durchgeführten Messungen.

Bei der Darstellung der Isothermen wird die im Gleichgewicht adsorbierte Menge des Stearinsäuremethylesters gegen den entsprechenden relativen Dampfdruck p/p_0 aufgetragen. Zur besseren Visualisierung sind die Datenpunkte durch Linien verbunden. Diese sollen ausdrücklich *nicht* den vermuteten Verlauf der Isothermen über den gesamten Druckbereich wiedergeben.

Auch nach zwei Monaten hat sich das Gesamtbild nicht geändert (Abb. 9.1b). LH CH_x zeigt die höchsten und LH CN_x die niedrigsten Adsorptionswerte. Es ist jedoch zu erkennen, dass alle Schichten weniger Testsubstanz adsorbieren als direkt nach dem Sputterprozess. Dieser Trend setzt sich in der Folgezeit fort (Abb. 9.1c-d). Die Abnahme der adsorbierten Substanzmenge ist am deutlichsten ausgeprägt für die LH CH_x -Schicht. Dies ist in Abbildung 9.2 dargestellt. Dort sind links die Adsorptions-Isothermen getrennt für die einzelnen COCs und rechts die Auftragungen der maximalen Adsorptionsmenge beim relativen Dampfdruck $p/p_0 = 0,875$ gegen die Zeit zu sehen. Während der Alterungsprozess für die LH CN_x - und CIR CH_x -Schichten nach 5 bzw. 6 Monaten abgeschlossen zu sein scheint (Abb. 9.2a-b), da sich danach die Adsorptionswerte nicht mehr ändern, ist dieser für die LH CH_x -Schicht selbst nach 12 Monaten noch nicht beendet. Die Adsorption für Stearinsäuremethylester nimmt stetig ab. Dies führt dazu, dass die Adsorptions-Isotherme für LH CH_x nach 1 Jahr unterhalb der von CIR CH_x liegt (Abb. 9.1d). Insgesamt verringern sich die adsorbierten Substanzmengen im Laufe eines Jahres für CIR CH_x um ca. 22%, für LH CN_x um ca. 34% und für LH CH_x um ca. 42%.

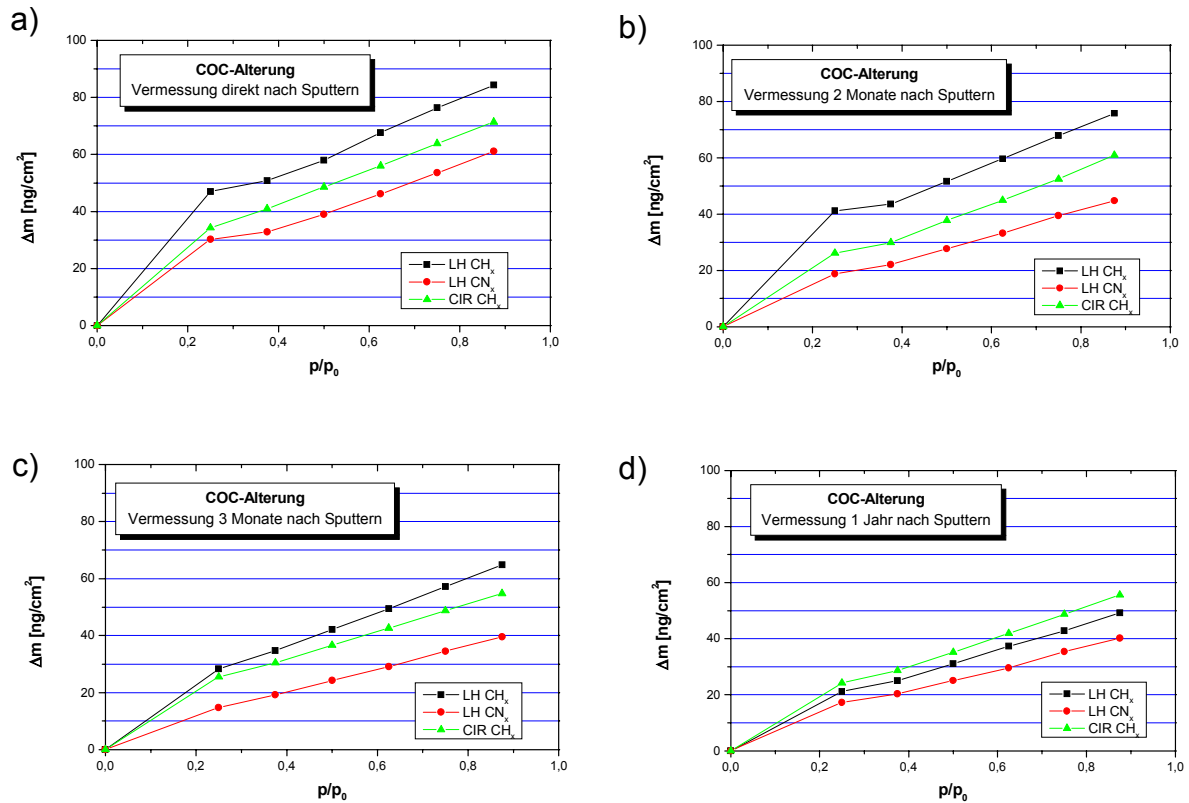


Abb. 9.1: Adsorptionsmessungen an magnetron-gesputterten COC-Schichten. Abhängigkeit von der Zeit:

- a) direkt
- b) 2 Monate
- c) 3 Monate
- d) 1 Jahr nach Sputtern.

Mehrere der in Kapitel 3 beschriebenen Adsorptionsmodelle werden für die Auswertung der erhaltenen Isothermen verwendet. Aus den gewonnenen Daten werden die theoretischen Isothermen rekursiv berechnet. Als Beispiel sind diese für die Messung der LH CN_x-Schicht bei der Messtemperatur 60°C dargestellt (s. Abb. 9.3).

Zur Auswertung muss angemerkt werden, dass neben dem Modell von Adolphs lediglich die Auswertung nach de Boer / Zwicker einen linearen Verlauf über den gesamten untersuchten Druckbereich zeigt, wenn man $\ln|\Delta\mu|$ bzw. $\ln \ln p/p_0$ gegen die adsorbierte Substanzmenge n aufträgt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da sich die Gleichung von de Boer und Zwicker direkt aus Gleichung 3.10 ableiten lässt [J.Ado96a], [J.deB29]. Die Theorien nach Langmuir und Kaganer können die experimentellen Daten nur im Druckbereich von $p/p_0 = 0,25-0,375$ und die Potentialtheorie nur zwischen $p/p_0 = 0,25-0,625$ beschreiben. Trotz eines linearen Verlaufs zwischen $p/p_0 = 0,25-0,5$ lieferten weder die BET-Auswertung noch die Theorie nach Harkins-Jura physikalisch sinnvolle Werte, da die jeweiligen Achsenabschnitte negative Werte aufweisen. Sie werden deswegen in diesem Kapitel nicht weiter berücksichtigt.

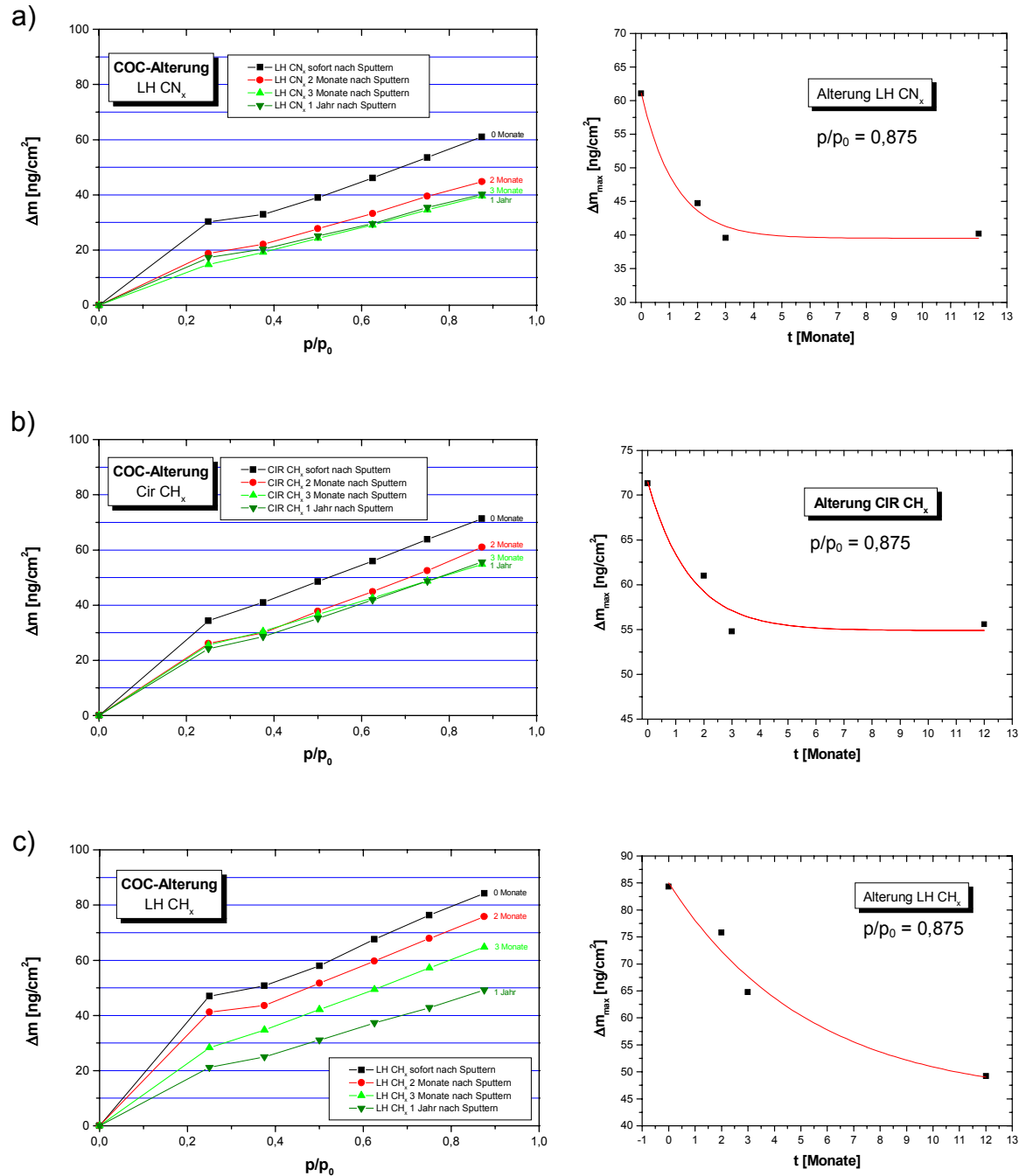


Abb. 9.2: Zeitabhängigkeit der Adsorptionseigenschaften der magnetron-gesputterten COCs:

- a) LH CN_x
- b) CIR CH_x
- c) LH CH_x.

Wie anhand der Auswertungen zu erwarten war, beschreiben die Modelle nach de Boer und Adolphs die Adsorptions-Isothermen sehr gut über den gesamten untersuchten Druckbereich. Die weiteren Modelle zeigen dementsprechend bei steigenden relativen Dampfdrücken geringere (Potentialtheorie) oder größere Abweichungen (Langmuir und besonders Kaganer) vom beobachteten experimentellen Verlauf.

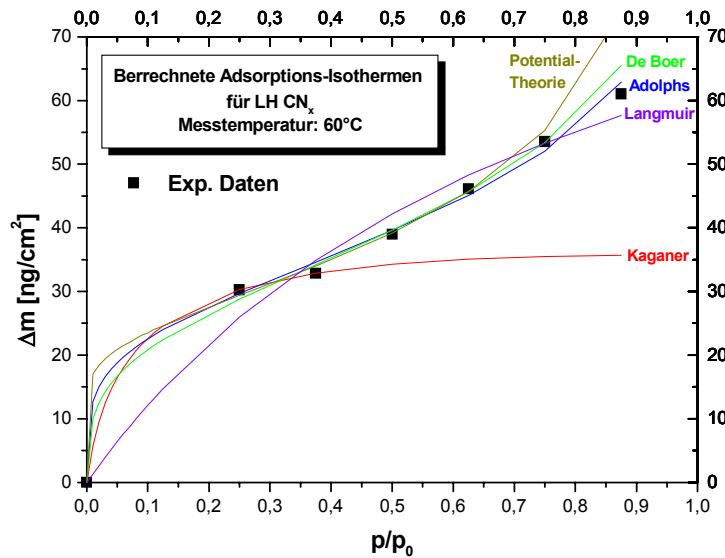


Abb. 9.3: Aus den Auswertedaten der verwendeten Adsorptionsmodelle rekursiv errechnete Isothermen der Messung von LH CN_x direkt nach Sputtern.

Die Auswertung der Isothermen nach Adolphs hat gegenüber de Boer / Zwicker den großen Vorteil, dass ohne experimentelle Bestimmung versuchsabhängiger Konstanten direkt aus den Messungen Aussagen über die Monolagenkapazität n_{mono} und die Energetik der Adsorption gewonnen werden können:

$$\ln |\Delta\mu| = \ln |\Delta\mu_0| - \frac{n}{n_{\text{mono}}} \quad \text{mit} \quad \Delta\mu = RT \ln p / p_0 \quad (3.10 \text{ und } 3.11)$$

$\Delta\mu_0$ entspricht der Änderung des chemischen Potentials direkt zu Beginn der Adsorption (Startpotential, s. Kap. 3) und kann damit in der Größenordnung mit der Adsorptionsenthalpie bzw. der beim Adsorptionsprozess freiwerdenden Energie verglichen werden. Mit Hilfe von Gleichung 3.11 lässt sich auch der relative Dampfdruck p/p_0 bestimmen, an dem die Adsorption einsetzt. Tabelle 9.1 fasst diese mit der Auswertung nach Adolphs erhaltenen Daten zusammen.

Die Monolagenkapazität n_{mono} einer Oberfläche erhält man auch nach der „Minimum-Methode“, in der man die „Excess Surface Work“ $\Phi = n \cdot \Delta\mu$ gegen die adsorbierte Substanzmenge n aufträgt [J.Ado94], [M.Set95]. Das Minimum des auf diese Weise erhaltenen Graphen entspricht der Monolagenkapazität. Bei Erreichen einer Monolage wird die Wechselwirkung zwischen Adsorbat / Adsorbens und zwischen den adsorbierten Molekülen selbst maximiert. Die Adsorption weiterer Lagen erfolgt darüber hinaus nur auf bereits adsorbierten Molekülen, daher nimmt die Wechselwirkung mit steigender Anzahl an Schichten wieder ab.

Alterung	LH CH _x	CIR CH _x	LH CN _x
	n _{mono} [ng/cm ²]	n _{mono} [ng/cm ²]	n _{mono} [ng/cm ²]
direkt nach Sputtern	17,4	16,5	14,2
2 Monate später	16,2	15,8	11,9
3 Monate später	16,3	13,1	11,1
12 Monate später	12,5	14,2	10,8

Alterung	LH CH _x	CIR CH _x	LH CN _x
	Δμ ₀ [kJ/mol]	Δμ ₀ [kJ/mol]	Δμ ₀ [kJ/mol]
direkt nach Sputtern	46,5	34,1	31,2
2 Monate später	47,2	20,5	19,2
3 Monate später	24,3	29,6	16,2
12 Monate später	21,6	22,4	21,0

Alterung	LH CH _x	CIR CH _x	LH CN _x
	p _{Start} /p ₀	p _{Start} /p ₀	p _{Start} /p ₀
direkt nach Sputtern	5,0E-08	4,5E-06	1,2E-05
2 Monate später	3,8E-08	6,1E-04	9,6E-04
3 Monate später	1,6E-04	2,3E-05	2,9E-03
12 Monate später	4,1E-04	3,1E-04	5,1E-04

p/p ₀	LH CH _x	CIR CH _x	LH CN _x
	Θ [1]	Θ [1]	Θ [1]
0,250	2,7	2,1	2,1
0,375	2,9	2,5	2,3
0,500	3,3	2,9	2,7
0,675	3,9	3,4	3,2
0,750	4,4	3,9	3,8
0,875	4,8	4,3	4,3

Tab. 9.1: Ergebnisse der Auswertung der Isothermen nach Adolphs:

- a) Monolagenkapazität n_{mono}
- b) Startpotential Δμ₀
- c) relativer Dampfdruck p_{Start}/p₀, an dem die Adsorption einsetzt.
- d) Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit vom relativen Dampfdruck direkt nach Sputtern.

Als Beispiel ist dies für die LH CN_x-Schicht direkt nach dem Sputterprozess in Abbildung 9.4 dargestellt. Graphisch wie mathematisch erhält man eine Monolagenkapazität von ca. 14,2 ng/cm².

Der Vergleich der Belegungsgrade Θ der drei COCs direkt nach dem Sputtern zeigt, dass sich diese bei den einzelnen relativen Dampfdrücken kaum voneinander unterscheiden (s. Tab. 9.1d). Einzig LH CH_x weist geringfügig höhere Belegungsgrade auf. Dies lässt den Schluss zu, dass der Adsorptionsmechanismus und die Art der Bindung des Stearinsäuremethylesters an die unterschiedlichen Kohlenstoffoberflächen nicht wesentlich differieren.

Sowohl die Monolagenkapazität n_{mono} als auch die Änderung des chemischen Potentials zu Beginn der Adsorption Δμ₀ nehmen im Trend im Laufe der Alterung der COCs stark ab (Tab. 9.1a und b). LH CH_x besitzt mit 17,4 ng/cm² vor CIR CH_x mit 16,5 und LH CN_x mit 14,2 ng/cm² direkt nach dem Sputterprozess die höchste Monolagenkapazität.

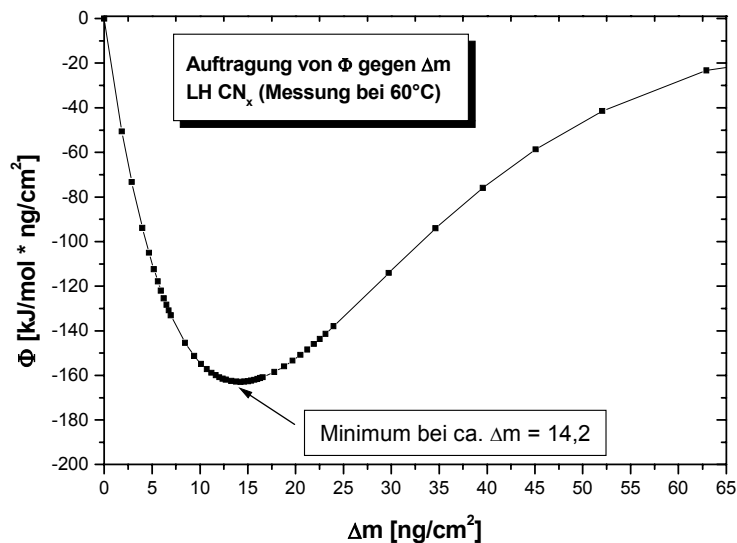


Abb. 9.4: Auftragung der „Excess Surface Work“ Φ gegen die adsorbierte Substanzmenge (aus den aus der Auswertung erhaltenen Daten rekursiv errechnet). Das Minimum bestimmt die Substanzmenge für eine Monolage (n_{mono}).

Auch für $\Delta\mu_0$ besitzt die LH CH_x-Schicht direkt nach dem Sputterprozess deutlich höhere Werte als die beiden übrigen COCs. Nach einem Jahr unterscheiden sich die Potentialänderungen für die einzelnen Kohlenstoffschichten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr voneinander (21-22,4 kJ/mol).

Aus zahlreichen Untersuchungen mittels STM-Aufnahmen ist bekannt, dass Alkane auf Graphit bei Raumtemperatur eine all-trans-Konfiguration mit der Molekülachse und -ebene parallel zur Oberfläche einnehmen [J.Buc93], [L.Ask92]. Eine Temperaturerhöhung auf 318 K führt dazu, dass keine molekulare Struktur mehr beobachtet wird. Außerdem werden Methylengruppen -CH₂- von der Graphitoberfläche desorbiert und es bildet sich ein schnelles Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden Methylengruppen aus [A.Gel02]. Je höher die Temperatur, desto mehr Methylengruppen werden im Mittel nicht an die Oberfläche binden und desto niedriger ist die Adsorptionsenergie. Da alle Messungen bei einer konstanten Temperatur von 60°C durchgeführt wurden, lassen sich somit die beobachteten Unterschiede für $\Delta\mu_0$ für die jeweiligen COCs und die Zeitabhängigkeit des Startpotentials nicht erklären.

Dadurch, dass die COCs nach dem Sputterprozess nicht mit einem Lubrikant versehen werden, kann der Luftsauerstoff ungehindert mit den Oberflächen reagieren. Untersuchungen von CH_x-Schichten haben einen Sauerstoffgehalt von 10-20% Atomprozent an der Oberfläche ergeben [R.Wal99], [N.Shu00]. Dieser Sauerstoff liegt in der Form von C=O, C-OH, C-O-C oder COOH vor [R.Lei00], [J.Zad88]. CN_x-Schichten besitzen dagegen neben 5-10% Sauerstoff an der Oberfläche außerdem noch die polaren Gruppen C-NR₂, C=NR und C≡N [Q.Dai97], [D.Li94], [J.Rue94].

Anhand dieser Daten lassen sich die experimentellen Ergebnisse als Folge der Oxidation der Kohlenstoff-Oberflächen deuten. Der mit dem steigenden Oxidationsgrad einhergehende Rückgang der adsorbierten Stoffmenge bei allen COCs belegt, dass Stearinsäuremethylester überwiegend über dispersive Wechselwirkungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen an den Kohlenstoff bindet. Bestünde der Hauptanteil der Bindung über eine Wechselwirkung der Sauerstoffatome der Estergruppe mit polaren Gruppen des COCs, müsste die adsorbierte Menge an Stearinsäuremethylester mit der Zeit zunehmen.

Eine höhere Monolagenkapazität n_{mono} bedeutet einen geringeren Oxidationsgrad der Oberfläche, da mehr Moleküle des Adsorptivs pro Flächeneinheit an den Kohlenstoff binden können. LH CH_x besitzt also einen niedrigeren Oxidationsgrad als CIR CH_x . Die unterschiedlichen Abscheidungsparameter in den beiden Sputteranlagen Leybold und Circulus scheinen eine deutliche Auswirkung auf die Oberflächeneigenschaften der jeweiligen COCs zu haben, trotz ansonsten gleicher physikalischer Parameter wie Wasserstoffgehalt und Dicke. Über den Oxidationsgrad von LH CN_x im Vergleich zu den beiden wasserstoffdotierten COCs kann keine Aussage getroffen werden, da die adsorbierte Stoffmenge das Ergebnis der Summe der sauer- und stickstoffhaltigen polaren Gruppen auf der Oberfläche ist. Die Änderung des Adsorptionsverhaltens mit der Zeit ist jedoch die alleinige Folge der Zunahme der Oxidation. Die fortschreitende Oxidation von LH CH_x führt zu der beobachteten Reduktion der Adsorption unterhalb des Niveaus von CIR CH_x nach der Zeitdauer eines Jahres.

Anhand der Formel 9.1:

$$A_m = 10^6 \cdot f \cdot (M / \rho N_A)^{2/3} \quad (9.1) \text{ [S.Gre67]}$$

kann man den ungefähren Platzbedarf eines Moleküls auf einer Oberfläche abschätzen. Mit der Dichte $\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$ für den Feststoff Stearinsäuremethylester, der Molmasse M , der Avogadro-Konstanten N_A und der Konstanten f , den Packungsgrad, erhält man auf diese Weise in erster Näherung eine Fläche von ca. 75 \AA^2 (für eine in Flüssigkeiten gängigen Anordnung von 12 nächsten Nachbarn, davon 6 in einer Ebene, ergibt sich für f ein Wert von 1,091) [S.Gre67]. Aus den Daten der Auswertung nach Adolphs ist die Anzahl der adsorbierten Moleküle pro cm^2 bekannt. Diese nehmen direkt nach dem Sputterprozess für LH CH_x zusammen nur eine Fläche von ca. $0,265 \text{ cm}^2$ ein. Unter der Annahme, dass die Moleküle mit ihrer Achse und Ebene parallel zur Oberfläche adsorbieren, bedeutet dies, dass aufgrund der Oxidation während und kurz nach dem Sputtern maximal 26,5% der Oberfläche für eine Adsorption unpolarer Substanzen zur Verfügung stehen. Dementsprechend erhält man für CIR CH_x einen Wert von maximal 25% und für LH CN_x maximal 21,5%.

Für einen geringeren Oxidationsgrad und damit eine unpolare Oberfläche von LH CH_x spricht nicht nur die Monolagenkapazität, sondern auch das Startpotential $\Delta\mu_0$. Der höhere Wert im Gegensatz zu den beiden anderen COCs (s. Tab. 9.1b) lässt sich dahingehend deuten, dass im Mittel mehr Methylen- oder Methylgruppen an den Kohlenstoff binden, da

mehr potentielle Adsorptionsstellen vorliegen. Im Trend nimmt $\Delta\mu_0$ im Laufe der Zeit bei allen COCs ab, was wiederum die aufgestellte These stützt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels belegen, dass LH CN_x eine stark polare Oberfläche und damit einen geeigneten Schutz gegen die Adsorption unpolarer Verunreinigungen in der Umgebungsluft aufweist, da eine Erhöhung der polaren Gruppen in einer Reduktion der Adsorptionsstellen für unpolare Substanzen resultiert. Der Luftsauerstoff bewirkt einen Oxidationsprozess, der bei LH CN_x und CIR CH_x nach wenigen Monaten beendet zu sein scheint, bei LH CH_x aber über den gesamten Beobachtungszeitraum andauert. Inwiefern dies negative Auswirkungen auf den Oxidationsschutz der magnetischen Schichten hat, oder ob dieser Vorgang nur auf die Oberfläche des Kohlenstoffs beschränkt ist, kann man anhand der vorliegenden Daten leider nicht beantworten, muss aber als kritisch angesehen werden. Untersuchungen mit CN_x-Schichten haben gezeigt, dass der Einbau von Stickstoff die Korrosionsbeständigkeit des COCs erhöht [B.Tom00]. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse liefern somit einen weiteren Hinweis für die besseren Schutzfunktionen einer mit Stickstoff dotierten Kohlenstoffschicht.

9.1.2 Effekt der Lubrizierung

Im vorherigen Kapitel 9.1.1 konnte gezeigt werden, wie sich eine Oxidation auf das Adsorptionsverhalten der Kohlenstoffschicht gegenüber unpolaren Luftverunreinigungen auswirkt. Der auf den COC aufgebrachte Film aus einem perfluorierten Polyether hat neben seinen positiven Effekten auf die tribologischen Eigenschaften auch die Aufgabe, den Oxidationsschutz weiter zu erhöhen. In diesem Kapitel soll der Einfluss des Lubrikants auf die Adsorptionseigenschaften der drei magnetron-gesputterten COCs untersucht werden. Die Abbildungen 9.5 und 9.6 fassen die Ergebnisse der QCM-Messungen bei unterschiedlichen Lubrikant-Dicken zusammen. Die Messtemperatur beträgt wiederum 60°C.

Im linken Bild sind jeweils die Adsorptions-Isothermen der vier Lubrikant-Dicken graphisch dargestellt, rechts die maximalen adsorbierten Stoffmengen an Stearinsäuremethylester beim relativen Dampfdruck $p/p_0 = 0,875$ in Abhängigkeit von der Lubrikant-Dicke. In Abbildung 9.5a ist der Effekt der Lubrizierung bei der LH CN_x-Schicht deutlich zu sehen: Eine Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer stetigen Reduktion der adsorbierten Menge an Testsubstanz. Eine Lubrikant-Dicke von 8,9 Å reduziert die Adsorption von 61,0 ng/cm² auf 9,6 ng/cm² (-84%). Im Falle von CIR CH_x ergibt sich bis zu einer Lubrikantdicke von 8,7 Å ebenfalls eine starke Abnahme der Adsorption (von 71,3 auf 15,1 ng/cm², -79%, s. Abb. 9.5b). Eine weitere Erhöhung der Dicke auf 12 Å hat allerdings nur noch geringe Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von CIR CH_x. Die Isothermen für 8,7 bzw. 12 Å sind über den gesamten untersuchten Druckbereich annähernd deckungsgleich. Nur bei sehr hohen relativen Dampfdrücken ist die Adsorption bei 12 Å geringfügig niedriger.

Anders stellt sich das Bild für LH CH_x dar (Abb. 9.5c). Bereits ab einer Lubrikant-Dicke von 3,3 Å ändert sich das Adsorptionsverhalten bei weiterer Erhöhung der Dicke nur sehr wenig zu einer geringeren Adsorption von Stearinsäuremethylester.

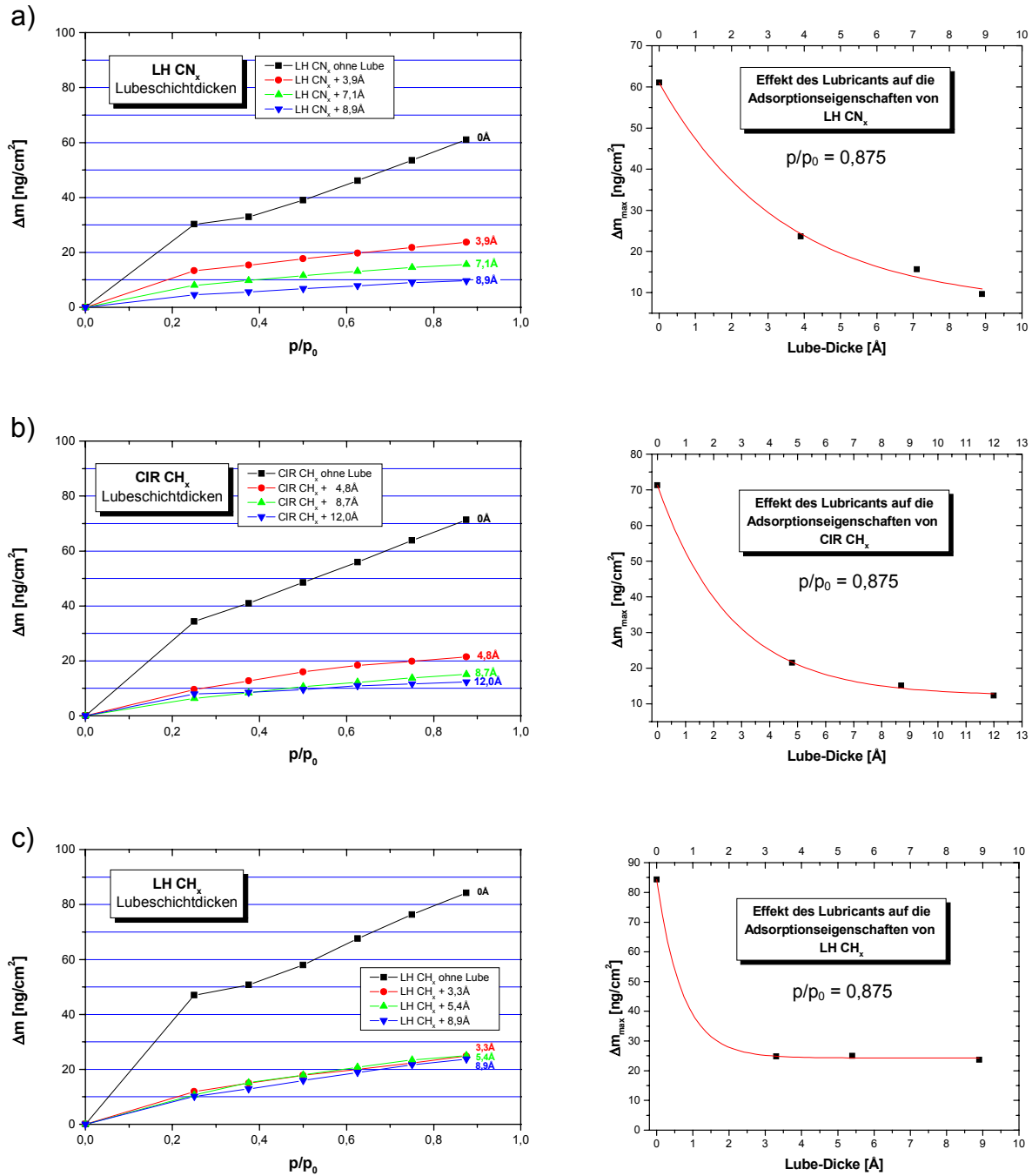


Abb. 9.5: Einfluss der Lubrikant-Dicke auf die Adsorptionseigenschaften der magnetron-gesputterten Kohlenstoffschutzschichten:

- a) LH CN_x
- b) CIR CH_x
- c) LH CH_x.

Bei 8,9 Å beträgt die Reduktion -72% (von 84,3 auf 23,7 ng/cm²) und weist damit den niedrigsten Wert der drei untersuchten Kohlenstoffoberflächen auf. Abbildung 9.6 verdeutlicht dies. Dort sind die Isothermen für die Lubrikant-Dicken 0 Å und ca. 9 Å für die drei COC dargestellt. Bei gleicher Lubrikant-Dicke adsorbiert LH CH_x immer noch deutlich mehr Testsubstanz als CIR CH_x. Wiederum die niedrigsten Adsorptionswerte hat LH CN_x.

Wie in Kapitel 9.1.1 werden die Isothermen mit den verschiedenen theoretischen Modellen mathematisch an die experimentellen Daten angefitet und aus den erhaltenen Daten rekursiv die theoretischen Isothermen errechnet. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Abbildung 9.7 exemplarisch für die Messung von LH CN_x mit einer Lubrikant-Dicke von 8,9 Å dargestellt.

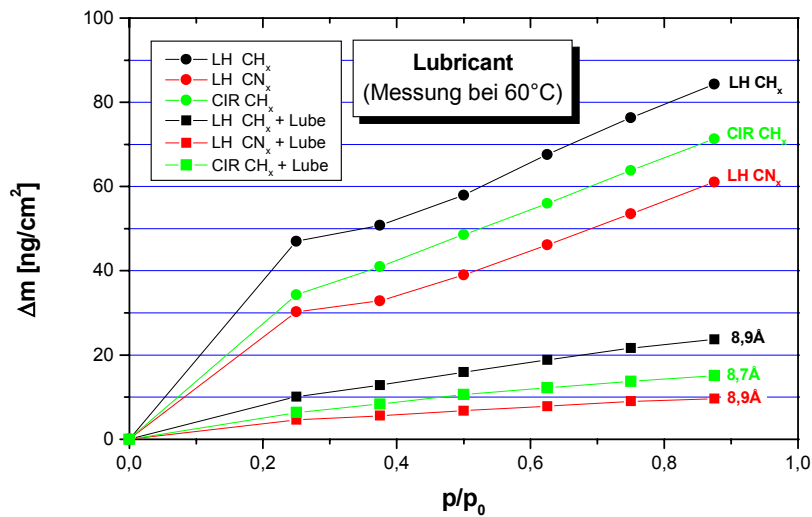


Abb. 9.6: Vergleich des Effekts der gleichen Lubrikant-Dicke (ca. 0,9nm) auf die Adsorptionseigenschaften der drei verwendeten COCs.

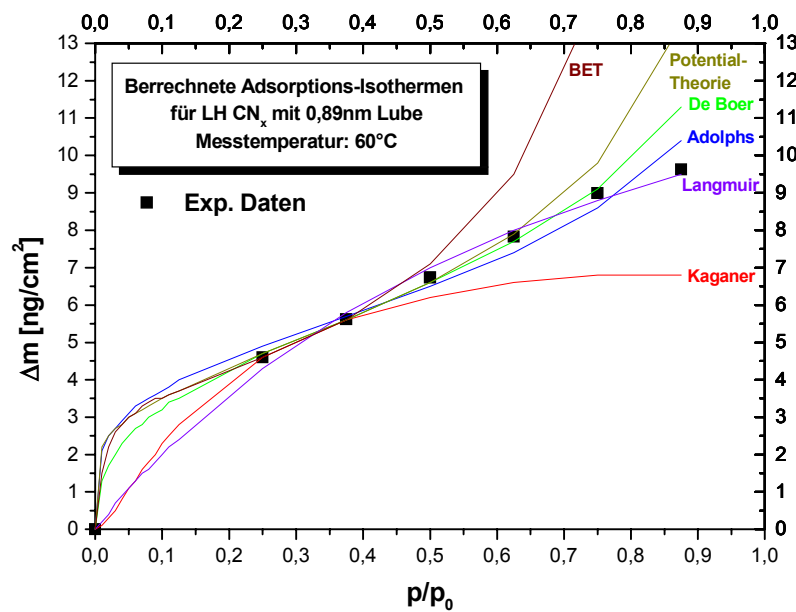


Abb. 9.7: Aus den Auswertedaten der verwendeten Adsorptionsmodelle rekursiv errechnete Isothermen der Messung von LH CN_x mit Lubrikant (8,9Å).

Wiederum beschreibt die Theorie nach Adolphs die experimentelle Isotherme über den gesamten Druckbereich am besten. Diesmal erhält man auch nach der BET-Theorie eine physikalisch sinnvolle Auswertung, doch wie zu erwarten nur bis zu einem relativen Dampfdruck von $p/p_0 = 0,5$. Harkins-Jura liefert auch bei den lubrizierten Oberflächen keine physikalisch sinnvollen Werte. Das Bild von adsorbierten Molekülen als Teil eines zweidimensionalen Gases lässt sich für die Adsorption von Stearinsäuremethylester auf dotierten Kohlenstoffoberflächen nicht anwenden.

Tabelle 9.2 fasst die Resultate der Auswertungen nach der Theorie von Adolphs zusammen. Sowohl die Monolagenkapazität als auch das Startpotential nehmen mit der Lubrikant-Dicke für LH CN_x und CIR CH_x stark ab. Bei 8,9 Å beträgt n_{mono} für LH CN_x lediglich 2,3 ng/cm² im Vergleich zu 14,2 ng/cm² im nicht lubrizierten Zustand. Im Kontrast dazu sind n_{mono} und $\Delta\mu_0$ für LH CH_x ab einer Lubrikant-Dicke von 3,3 Å annähernd konstant. Die Belegungsgrade Θ sind für alle drei COCs für die jeweiligen relativen Dampfdrücke annähernd identisch, mit den wie im Kapitel 9.1.1 beschriebenen Implikationen.

a)

Lube	LH CN _x n_{mono} [ng/cm ²]	Lube	CIR CH _x n_{mono} [ng/cm ²]	Lube	LH CH _x n_{mono} [ng/cm ²]
ohne Lube	14,2	ohne Lube	16,5	ohne Lube	17,4
3,9Å	4,7	4,8Å	5,6	3,3Å	5,7
7,1Å	3,5	8,7Å	4,0	5,4Å	6,6
8,9Å	2,3	12,0Å	2,1	8,9Å	6,2

b)

Lube	LH CN _x $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	Lube	CIR CH _x $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	Lube	LH CH _x $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]
ohne Lube	31,2	ohne Lube	34,1	ohne Lube	46,5
3,9Å	28,2	4,8Å	37,5	3,3Å	26,9
7,1Å	27,9	8,7Å	25,0	5,4Å	22,6
8,9Å	19,0	12,0Å	22,4	8,9Å	24,3

c)

Lube	LH CN _x p_{start}/p_0	Lube	CIR CH _x p_{start}/p_0	Lube	LH CH _x p_{start}/p_0
ohne Lube	1,2E-05	ohne Lube	4,5E-06	ohne Lube	5,0E-08
3,9Å	3,7E-05	4,8Å	1,3E-06	3,3Å	5,9E-05
7,1Å	4,2E-05	8,7Å	1,2E-04	5,4Å	2,8E-04
8,9Å	1,0E-03	12,0Å	3,0E-04	8,9Å	1,5E-04

d)

p/p_0	LH CN _x Θ [1]	CIR CH _x Θ [1]	LH CH _x Θ [1]
0,250	1,6	2,0	1,6
0,375	2,1	2,4	2,1
0,500	2,7	2,9	2,6
0,675	3,0	3,4	3,0
0,750	3,4	3,9	3,5
0,875	3,8	4,2	3,8

Tab. 9.2: Ergebnisse der Auswertung der Isothermen nach Adolphs:

- a) Monolagenkapazität n_{mono}
- b) Startpotential $\Delta\mu_0$
- c) relativer Dampfdruck p_{start}/p_0 , an dem die Adsorption einsetzt.
- d) Belegungsgrad Θ in Abhängigkeit von p/p_0 mit ca. 9Å Lubrikant-Dicke

Der unterschiedliche Oxidationsgrad der COCs direkt nach dem Sputterprozess bietet abermals eine Grundlage zur Deutung der experimentellen Daten. Aufgrund der großen Bedeutung des Lubrikants für die Leistung einer HDD wurden intensive Untersuchungen über das Bindungsverhalten des Lubrikants an den COC durchgeführt, in denen unterschiedliche Mechanismen diskutiert werden. Diese reichen über eine dative Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Ether-Sauerstoffen [L.Cor98], [K.Pas99], über H-Brückenbindungen von den Alkohol-Endgruppen mit polaren Gruppen der Kohlenstoffoberfläche [M.Rut99], [C.Gao97], [G.Tyn98] bis hin zu Charge-Transfer-Bindungen von den Alkohol-Endgruppen zu freien Bindungsstellen von C-Atomen [P.Kas98], [M.Yan94], [N.Shu00]. Diese Radikale entstehen während des Sputterprozesses und reagieren wegen ihrer Lage im Inneren des COCs nicht direkt mit dem Luftsauerstoff [M.Hoi92]. Mehrere Methoden werden außerdem angewendet, um den prozentualen Anteil des gebundenen Lubrikant-Anteils zu erhöhen [B.Bhu96], [D.Sap90], [G.Vur92].

Durch die Bildung der Oxidationsprodukte besitzen sowohl CH_x - als auch CN_x -Schichten stark heterogene Oberflächen [K.Pas99], [L.Cor97]. Durch die Bildung stickstoffhaltiger Gruppen wie im Falle von CN_x wird dies noch weiter verstärkt [L.Hua97]. Bei kleinen Belegungsgraden werden zuerst die Adsorptionsstellen mit der höchsten Bindungsaffinität besetzt. Die bei einer Messung der Lubrikant-Dicke untersuchte Flächeneinheit wird dementsprechend Bereiche mit unterschiedlichen Mengen an adsorbierten Lubrikant-Molekülen enthalten. Die Ergebnisse dieser Messungen werden somit immer einen Mittelwert darstellen. Gleiche Lubrikant-Dicken bedeuten somit nicht automatisch eine gleiche Verteilung der Lubrikant-Moleküle auf den entsprechenden Oberflächen. Die OH-Endgruppen werden über Wasserstoffbrückenbindungen an die polaren Gruppen der COC binden. Die Sauerstoffatome der Ethereinheiten binden mit ihren freien Elektronenpaaren an die Oberfläche der Kohlenstoffschicht. Die Molekülachse und -ebene des Lubrikants wird zur Oberfläche des COCs eine annähernd parallele Orientierung einnehmen. Dabei werden durch sterische Effekte auch unpolare Bindungsstellen blockiert. Mit der Lubrizierung sollte somit bei einer homogenen Verteilung der unpolaren und polaren Stellen schon bei niedrigen Lubrikant-Dicken eine deutliche Reduktion der Adsorption unpolarer Kontaminationen einhergehen. Bei steigendem Belegungsgrad werden sukzessive Bindungsstellen niedrigerer Affinität besetzt und die Lubrikantdicke nimmt in gleichem Maße zu. Da die Hydroxylgruppen eine deutlich höhere Wechselwirkung mit der COC-Oberfläche zeigen, werden die Lubrikantmoleküle bei einem hohen Belegungsgrad eine Geometrie einnehmen, in der die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit dem COC maximiert wird (s. Abb. 9.8). Das Polyether-Rückgrat des Lubrikants ist dabei nicht mehr in Kontakt mit der Oberfläche, ein Effekt, der die Lubrikant-Dicke weiter erhöht.

Der Effekt auf die Reduktion der Adsorption unpolarer Substanzen sollte also bei weiterer Zunahme der Lubrikant-Dicke wesentlich geringer ausfallen und bei Erreichen einer Monolage (T. Karis ermittelte eine Dicke von 18 Å für eine Monolage von Z-DOL 4000 [T.Kar00]) ein Maximum erreichen.

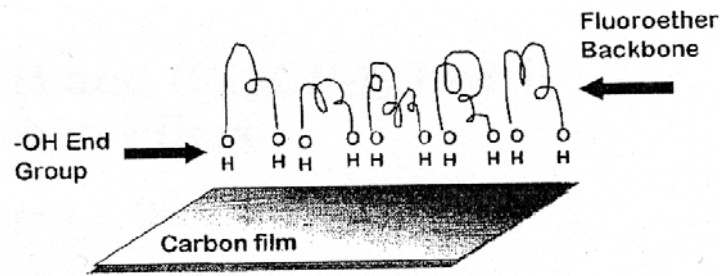


Abb. 9.8: Schematischer Bindungszustand von Z-DOL auf einem COC bei einem hohen Belegungsgrad (entnommen aus [N.Shu00]).

Eine Bildung von Mehrschicht-Systemen aus Lubrikantmolekülen sollte keine gravierenden Auswirkungen mehr auf das Adsorptionsverhalten der COCs haben. Selbst bei sehr hohen Dicken von perfluorierten Polyethern kann demnach noch mit einer geringen Adsorption von unpolaren Kontaminationen gerechnet werden.

Genau diese Effekte beobachtet man für LH CN_x und CIR CH_x : Eine starke Abnahme der Monolagenkapazität für kleine Lubrikant-Dicken (ca. 4 bzw. 5 Å) und eine weitere geringe Abnahme für steigende Dicken. Die stetige Abnahme des Startpotentials mit der Lubrikantdicke zeigt deutlich, dass immer weniger Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen und dass der Stearinsäuremethylester mit immer weniger Methylen- bzw. Methylgruppen an den COC bindet.

LH CH_x bildet wiederum eine Ausnahme und das Adsorptionsverhalten dieses COCs lässt mit dem oben aufgestellten Bild nicht vollständig erklären. Die Oxidation der Oberfläche ist nicht so stark ausgeprägt wie bei den anderen beiden COCs. Die Schutzfunktion des Lubrikants gegen eine Adsorption unpolarer Substanzen sollte dementsprechend geringer ausfallen. Dies trifft zu, wie in Abbildung 9.6 zu sehen ist. Bei geringen Lubrikant-Dicken wird ebenfalls eine starke Reduktion der Adsorption beobachtet, doch tritt bei Erhöhung der Dicke keine weitere Reduktion ein. $\Delta\mu_0$ bleibt für die untersuchten Lubrikantdicken zwischen 3,3 und 8,9 Å in etwa konstant. Die Anzahl der Bindungsstellen verringert sich also nicht weiter. Dies kann nur mit einer inhomogenen Verteilung der polaren und unpolaren Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche erklärt werden. Es bilden sich quasi 2D-Inseln mit polarem oder unpolarem Charakter aus. Eine Erhöhung der Lubrikant-Dicke kann nicht mehr durch sterische Effekte die Adsorptionsvorgänge in den unpolaren Bereichen beeinflussen. Diese inhomogene Verteilung der Oxidationsstellen und damit der Lubrikant-Bindungsstellen könnte einen Einfluss auf die tribologische Leistung der CH_x -Schicht haben.

Eine Auswertung der experimentellen Daten mit Hilfe der Theorie nach Adolphs deutet auf eine inhomogene Verteilung des Lubrikants auf dem COC LH CH_x hin. Eine experimentelle Bestätigung dieser Eigenschaft kann jedoch durch Vermessungen der gleichen Oberfläche mittels ESCA oder ToF-SIMS bei einer Lubrikant-Dicke von ca. 10 Å nicht erfolgen (s. dazu auch Kapitel 11). Dies ist wohl darin begründet, dass die bei diesen oberflächenanalytischen

Methoden erzielten maximalen lateralen Auflösungen zu gering sind, um die postulierten Inhomogenitäten zu erfassen. AFM-Messungen auf HDs anderer Hersteller wie z.B. Seagate [G.Bao98], [Q.Dai97] ergaben im Sub-Mikrometerbereich ebenfalls keinen Hinweis auf eine inhomogene Verteilung des Lubrikants mit einer Dicke von ca. 20-30 Å. Allerdings werden dort an den Korngrenzen der amorphen Kohlenstoffschichten gegenüber den restlichen Bereichen der Körner (Korngröße von ca. 100 nm) erhöhte Lubrikant-Dicken nachgewiesen. Alle experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, dass sich die Größe der postulierten Inhomogenitäten in der Oxidation der CH_x -Oberflächen im unteren Nanometerbereich ($< 100 \text{ nm}$) befindet.

9.2 ARC-COC: Temperaturabhängigkeit der Adsorption

In naher Zukunft werden aufgrund der immer weiter steigenden Flächenspeicherdichten der Festplatten Kohlenstoffschutzschichten benötigt, deren Eigenschaften durch einen Magnetron-Sputterprozess nicht mehr gewährleistet werden können (s. Kapitel 1 und 2). Die Vakuumbogen-Verdampfung (ARC) stellt einen vielversprechenden Prozess dar, der COCs mit den benötigten physikalischen Parametern liefern kann. Aus diesem Grunde werden die Adsorptionseigenschaften dieser Schichten in Abhängigkeit von den Depositionsparametern (N-Gehalt und Substrat-Temperatur) und der Temperatur während der Adsorption eingehend untersucht und in Kapitel 9.3 mit denen der magnetron-gesputterten COCs verglichen. Wegen mehrfacher technischer Probleme der QCM über einen längeren Zeitraum direkt nach der Herstellung der ARC-Schichten konnte eine Bestimmung der Alterungsphänomene an diesen Systemen leider nicht durchgeführt werden.

Insgesamt wurden beim IWS (Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik) in Dresden fünf Varianten des ARC-COCs auf die Schwingquarze aufgebracht:

- 0% Stickstoff bei Raumtemperatur appliziert (0% N RT)
- 10% Stickstoff bei Raumtemperatur (10% N RT)
- 20% Stickstoff bei Raumtemperatur (20% N RT)
- 10% Stickstoff bei 120°C (10% N 120°C)
- 10% Stickstoff bei 220°C (10% N 220°C)

Alle diese ARC-Schichten werden bei 50, 55, 60, 65, 70 und 75°C Adsorptionsmessungen mit Stearinsäuremethylester unterworfen. Die erhaltenen Isothermen sind in den Abbildungen 9.9 und 9.10 dargestellt. Die Abbildungen 9.9 a-e) zeigen die Isothermen der jeweiligen 5 verschiedenen ARC-COC-Varianten. Dagegen sind in den Abbildungen 9.10 a-f) jeweils die Isothermen bei einer bestimmten Temperatur zusammengefasst. Die beiden Darstellungen erlauben den Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Adsorption einer bestimmten Kohlenstoffschicht bzw. zeigen, wie sich die COCs bei einer bestimmten Temperatur in ihrem Adsorptionsverhalten voneinander unterscheiden.

Auffällig ist die bei steigender Temperatur ebenfalls ansteigende Menge an adsorbiertem Stearinsäuremethylester (s. Abb. 9.9). Ein Effekt, der in früheren Experimenten auch an magnetron-gesputterten COCs bei verschiedenen Testsubstanzen differierender Polarität beobachtet wurde [H.Röh99].

Die Darstellung der fünf Isothermen getrennt für die einzelnen Temperaturen macht deutlich, dass sich bei steigenden Messtemperaturen zwei Gruppen von Kohlenstoffschichten sehr stark in ihrem Adsorptionsverhalten ähneln: 0 und 10% N bei RT und 20% N bei RT sowie 10% N bei 120 und 220°C zeigen schon ab 55°C annähernd identische Adsorptions-Isothermen (s. Abb. 9.10).

Die Theorie nach Adolphs liefert wie im Falle der magnetron-gesputterten COCs wiederum den besten Fit der experimentellen Daten. Ein Beispiel für die aus den Auswertungen rekursiv berechneten Isothermen ist in Abbildung 9.11 zu sehen. Die nach der Auswertung von Adolphs erhaltenen Werte belegen eindeutig, dass die ARC-Schicht, die mit einem Gehalt von 10% Stickstoff bei einer Substrat-Temperatur von 220°C abgeschieden wurde, bei allen relativen Dampfdrücken die niedrigsten Monolagenbelegungen aufweist (s. Tabelle 9.3 und Abb. 9.12). Das Startpotential $\Delta\mu_0$ ist dagegen für diesen COC durchweg am höchsten (Ausnahme sind die Messungen bei 60°C). Im Gegensatz dazu besitzen die Schichten mit 0 bzw. 10% N (RT) die höchsten Adsorptionswerte für die Testsubstanz und die niedrigsten Änderungen für das Potential direkt zu Beginn der Adsorption.

Die Belegungsgrade Θ sind dagegen für alle COCs annähernd gleich. Ein Beispiel ist in Tabelle 9.4a für die Messungen bei 60°C zu sehen. Nimmt man sich einen speziellen Kohlenstofftyp, in diesem Fall 10% N bei 220°C, heraus, erkennt man, dass Θ für alle relativen Dampfdrücke p/p_0 bei steigender Messtemperatur kontinuierlich abnimmt (Tab. 9.4b und Abb. 9.13b).

Zwar sind für amorphe CH_x -Filme Poren bzw. Defekte mit einem Durchmesser von bis zu 0,5 nm beobachtet worden [B.Tom00], [V.Nov88], doch diese Strukturen sind in der Dimension zu klein für eine Penetration der Stearinsäuremethylester-Moleküle. Eine Porenkondensation der Testsubstanz kann demzufolge für die Zunahme der Adsorption bei steigenden Temperaturen nicht verantwortlich gemacht werden. Außerdem wurden bei der Bestimmung der Isothermen keinerlei Anzeichen für eine Hysterese entdeckt.

Eigene ToF-SIMS-Messungen an Versuchsdisk mit hochtemperaturbeständigen Glassubstraten, die im Rahmen des BMBF-Projektes „Teramat“ in Zusammenarbeit mit Schott Glas Mainz entwickelt wurden, liefern eine Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten experimentellen Befunde. Die Ergebnisse dieser Oberflächenanalysen zeigen, dass auf den untersuchten COCs, die bei Temperaturen zwischen 230 bis 450°C hergestellt wurden, neben Alkali- und Erdalkali-Ionen auch Elemente aus der Magnetschicht direkt unterhalb des COCs wie B, Cr, Co oder Ru nachgewiesen werden können. Die Signalintensitäten dieser Elemente erhöhen sich mit steigender Substrat-Temperatur während des Sputtervorgangs stark.

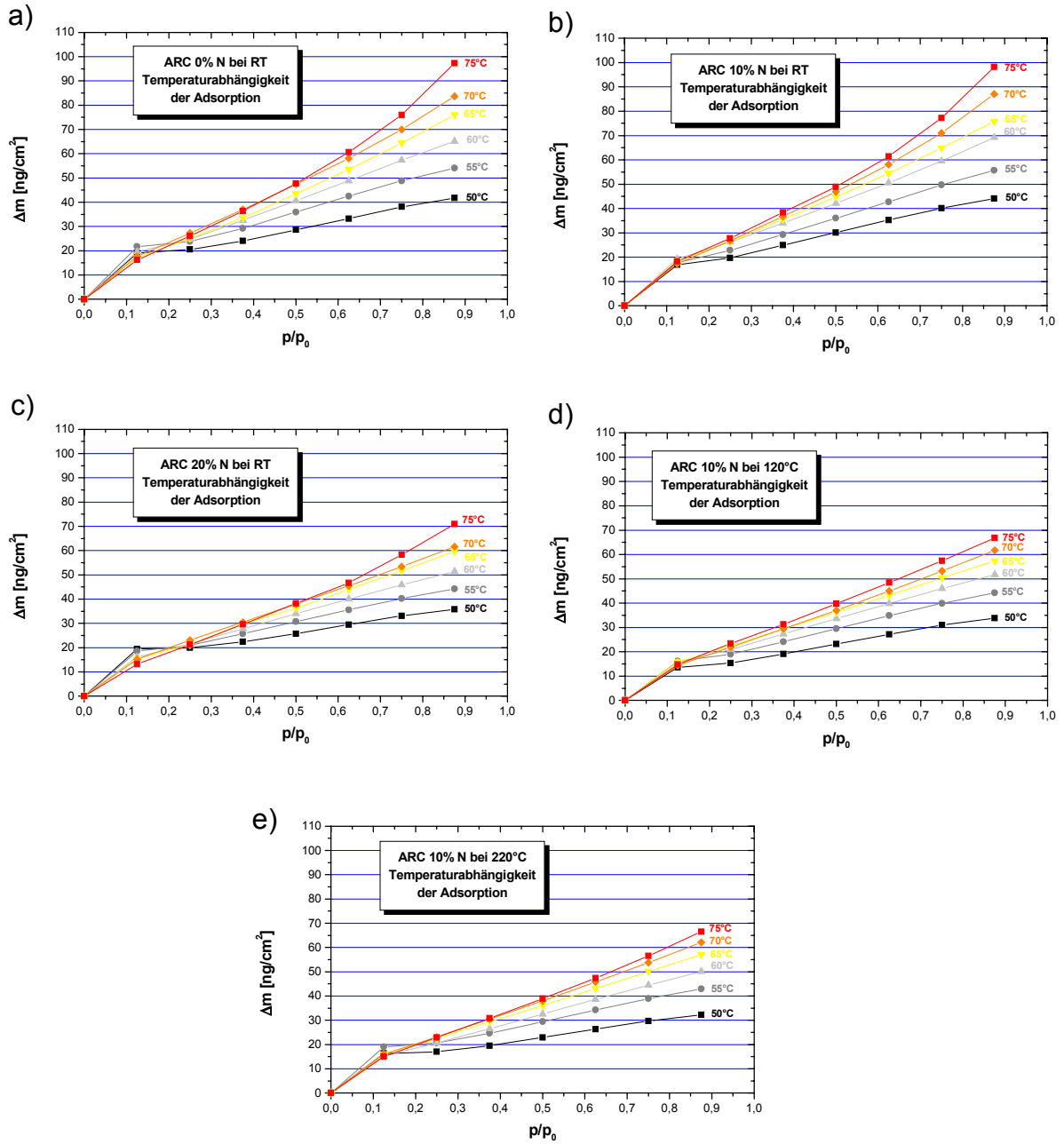


Abb. 9.9: Einfluss der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten der ARC-Kohlenstoffschichten:

- a) 0% N (RT)
- b) 10% N (RT)
- c) 20% N (RT)
- d) 10% N (120°C)
- e) 10% N (220°C).

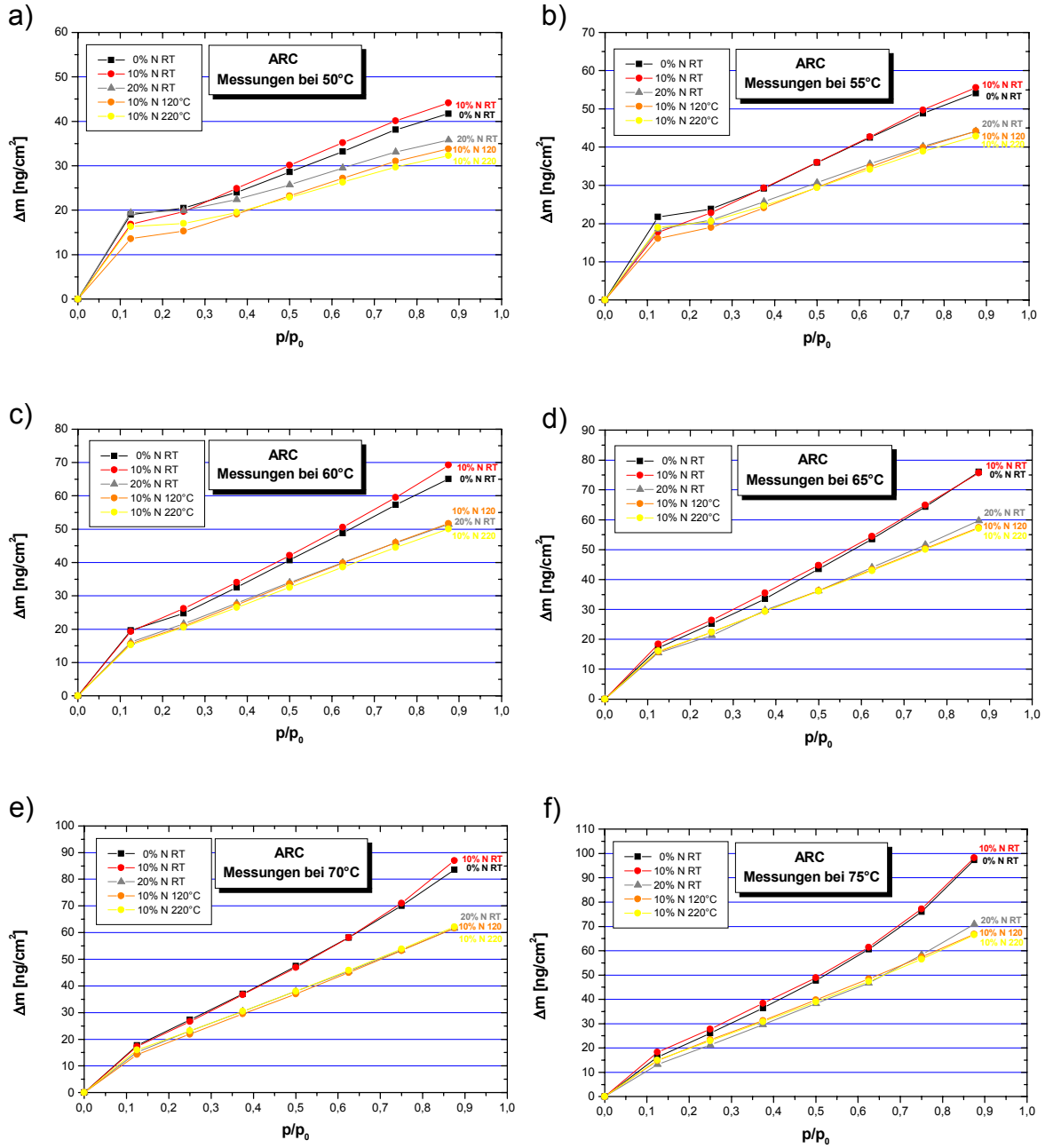


Abb. 9.10: Einfluss der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten der ARC-Kohlenstoffschichten:

- a) 50°C
- b) 55°C
- c) 60°C
- d) 65°C
- e) 70°C
- f) 75°C.

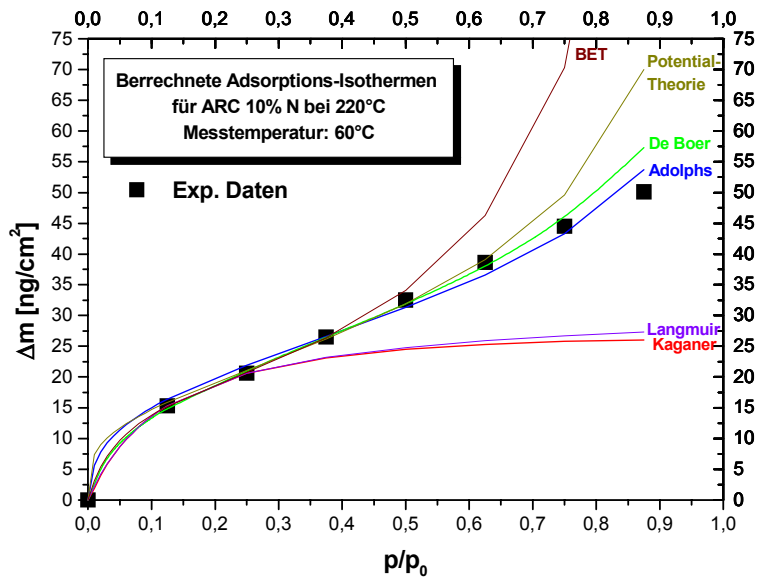


Abb. 9.11: Aus den Auswertedaten der verwendeten Adsorptionsmodelle rekursiv errechnete Isothermen der Messung von 10% N (220°C) bei 60°C.

a)	0% N RT n_{mono} [ng/cm ²]	10% N RT n_{mono} [ng/cm ²]	20% N RT n_{mono} [ng/cm ²]	10% N 120°C n_{mono} [ng/cm ²]	10% N 220°C n_{mono} [ng/cm ²]
50°C	9,4	11,0	6,9	8,3	6,7
55°C	13,4	14,9	10,4	11,3	9,8
60°C	18,0	18,0	13,8	14,1	13,6
65°C	22,6	22,0	17,1	16,1	15,8
70°C	25,0	26,2	17,7	18,1	17,7
75°C	30,3	29,9	21,7	19,9	19,6

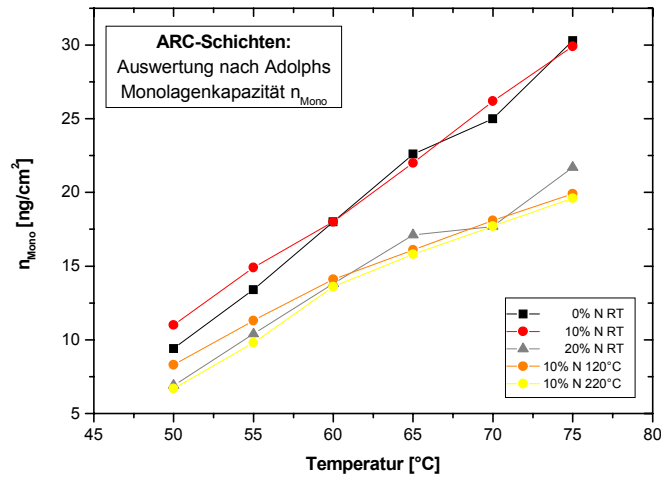
b)	0% N RT $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	10% N RT $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	20% N RT $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	10% N 120°C $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]	10% N 220°C $\Delta\mu_0$ [kJ/mol]
50°C	38,5	25,9	77,1	27,6	55,5
55°C	26,5	19,4	33,0	23,4	36,4
60°C	17,2	22,9	20,2	18,7	19,2
65°C	12,8	14,1	15,3	17,1	17,5
70°C	12,6	11,7	15,5	14,2	15,8
75°C	9,9	10,7	11,3	13,8	13,8

c)	0% N RT p_{Start}/p_0	10% N RT p_{Start}/p_0	20% N RT p_{Start}/p_0	10% N 120°C p_{Start}/p_0	10% N 220°C p_{Start}/p_0
50°C	5,9E-07	6,5E-05	3,3E-13	3,4E-05	1,0E-09
55°C	6,0E-05	8,1E-04	5,5E-06	1,9E-04	1,6E-06
60°C	2,0E-03	2,5E-04	6,7E-04	1,2E-03	9,7E-04
65°C	1,1E-02	6,6E-03	4,4E-03	2,3E-03	2,0E-03
70°C	1,2E-02	1,7E-02	4,3E-03	6,9E-03	4,0E-03
75°C	3,2E-02	2,5E-02	2,0E-02	8,5E-03	8,4E-03

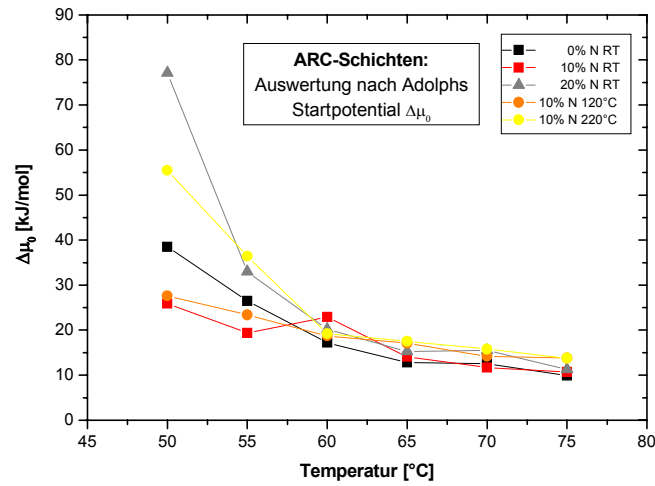
Tab. 9.3: Ergebnisse der Auswertung der Isothermen nach Adolphs:

- a) Monolagenkapazität n_{mono}
- b) Startpotential $\Delta\mu_0$
- c) relativer Dampfdruck p_{Start}/p_0 , an dem die Adsorption einsetzt.

a)



b)



c)

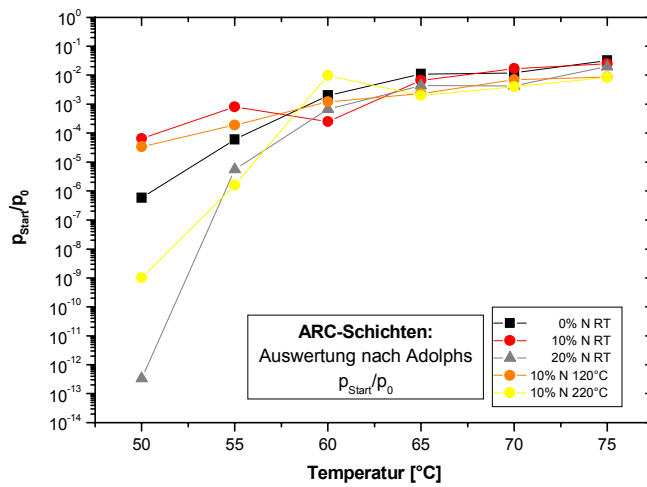


Abb. 9.12: Ergebnisse der Auswertung der Isothermen nach Adolphs:
a) Monolagenkapazität n_{mono}
b) Startpotential $\Delta\mu_0$
c) relativer Dampfdruck p_{Start}/p_0 , an dem die Adsorption einsetzt.

a)

p/p0	0% N RT Θ [1]	10% N RT Θ [1]	20% N RT Θ [1]	10% N 120°C Θ [1]	10% N 220°C Θ [1]
0,125	1,1	1,3	1,2	1,1	1,1
0,250	1,4	1,7	1,6	1,5	1,5
0,375	1,8	2,1	2,0	1,9	2,0
0,500	2,3	2,6	2,5	2,4	2,4
0,675	2,7	3,0	2,9	2,8	2,8
0,750	3,2	3,4	3,3	3,3	3,3
0,875	3,6	3,9	3,7	3,7	3,7

b)

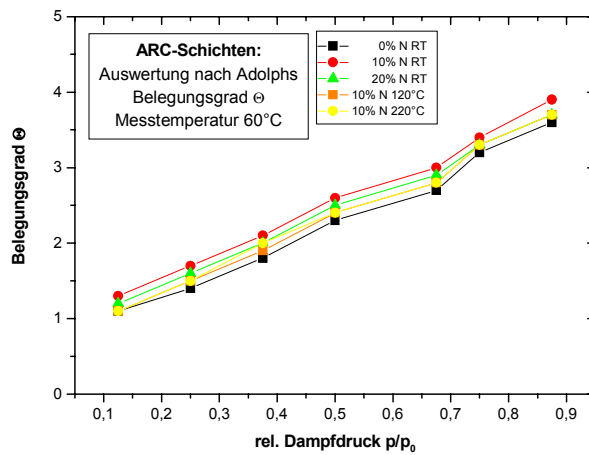
10% N 220°C p/p0	50°C Θ [1]	55°C Θ [1]	60°C Θ [1]	65°C Θ [1]	70°C Θ [1]	75°C Θ [1]
0,125	2,4	1,9	1,1	1,0	0,9	0,8
0,250	2,5	2,1	1,5	1,4	1,3	1,2
0,375	2,9	2,5	2,0	1,9	1,7	1,6
0,500	3,4	3,0	2,4	2,3	2,1	2,0
0,675	3,9	3,5	2,8	2,7	2,6	2,4
0,750	4,4	4,0	3,3	3,2	3,0	2,9
0,875	4,8	4,4	3,7	3,6	3,5	3,4

Tab. 9.4: Belegungsgrade

a) der ARC-Schichten bei 60°C

b) der ARC-Schicht von 10% N 220°C in Abhängigkeit von der Temperatur.

a)



b)

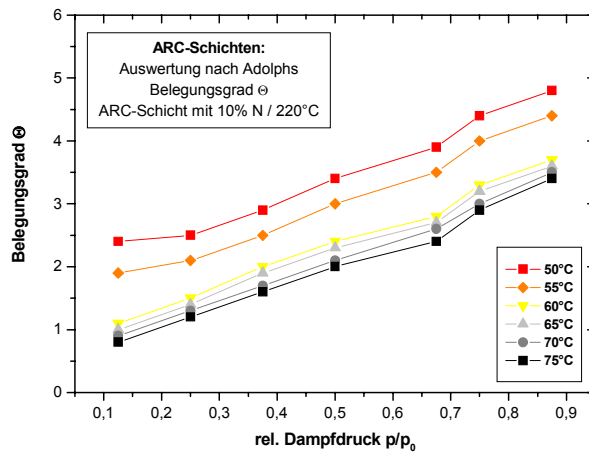


Abb. 9.13: Belegungsgrade

a) der ARC-Schichten bei 60°C

b) der ARC-Schicht von 10% N 220°C in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Falle der ARC-Schichten wurde der dotierte Kohlenstoff im Gegensatz zu den magnetron-gesputterten COCs direkt auf die Goldelektroden der Schwingquarze appliziert. Dies war aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht anders möglich, da die ARC-Quelle zum damaligen Projektstatus beim IWS in Dresden aufgestellt war. Durch eine bei steigender Messtemperatur erhöhte Diffusion des Chroms aus der als Haftvermittler für das Gold dienenden ca. 50 nm dicken Chromschicht entstehen somit neue Adsorptionszentren für die Testsubstanz. Dieser Effekt hat einen deutlichen Einfluss auf die Adsorptionsmessungen im dem gewählten Temperaturbereich. Der COC mit 10% N (RT) sollte aufgrund seines Stickstoffgehalts eine deutlich höhere Polarität aufweisen als der DLC-Film aus reinem Kohlenstoff (0% N (RT)). Resultat wäre bei gleicher Messtemperatur eine niedrigere adsorbierte Menge an Stearinsäuremethylester. Die Isothermen sind aber zwischen 55 und 75°C für beide COCs fast identisch. Bei 50°C adsorbiert der stickstoffhaltige sogar mehr Testsubstanz als der undotierte COC. Entweder sind die Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften nicht so deutlich wie erwartet oder die Diffusion des Chroms ist im Falle des N-dotierten COC erhöht.

Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten der drei Proben 10% N bei 120°C bzw. 220°C und 20% N bei RT sind für die Messungen mit Ausnahme von 50°C gering und es werden annähernd deckungsgleiche Isothermen ermittelt. Die Diffusionseigenschaften des Chroms sind bei diesen drei COCs leicht unterschiedlich und führen so zu den beobachteten Ergebnissen. Die Oberflächen sind wohl aufgrund der Dotierung mit 20% N bzw. der erhöhten Abscheidungstemperaturen (10% N) deutlich polarer als die beiden anderen COCs.

Die Adsorption an das Chrom ermöglicht bei steigender Temperatur eine höhere Packungsdichte der Stearinsäuremethylester-Moleküle. Dabei werden immer weniger Methylengruppen an die Kohlenstoffoberfläche binden. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch die erhöhte innere Energie des Adsorbens. Das Startpotential nimmt für alle COCs mit der Temperatur stark ab (s. Tab. 9.3b und Abb. 9.12b). Durch die genannten Effekte wird die Multilagenbildung ebenfalls beeinträchtigt. Die nach der Auswertung von Adolphs ermittelten Werte für den Belegungsgrad Θ belegen dies (s. Tab. 9.4 und Abb. 9.13).

Die Ergebnisse der Versuche und Auswertungen dieses Kapitels machen deutlich, dass das Adsorptionsverhalten der ARC-Schichten nicht allein durch die Polarität der Oberflächen, sondern auch durch die Diffusion des Chroms durch die Gold- und Kohlenstoffschichten bestimmt wird. Es bilden sich dabei zwei Gruppen heraus, die hinsichtlich der Kombination der beiden genannten Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Da durch die Diffusion des Chroms bei jeder Temperatur eine Oberfläche mit neuen Eigenschaften entsteht, erübrigt sich die Bestimmung isosterer Adsorptionswärmen aus den experimentellen Daten.

9.3 Vergleich magnetron-gesputterter COC und ARC-COC

Da die ARC-Schichten in naher Zukunft die magnetron-gesputterter COCs ersetzen sollen, müssen deren Adsorptionsverhalten miteinander verglichen werden, um zu vermeiden, dass man bessere physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffschichten durch eine verstärkte Kontaminationsproblematik erkaufte, die einem Einsatz in der Praxis widerspricht. In Abbildung 9.14 sind daher die Ergebnisse der Adsorptionsversuche bei 60°C dargestellt. Wie bereits in Kapitel 9.2 erwähnt wurde, kam es zu technischen Problemen bei der Quarzmikrowaage, die aufgrund der notwendigen Reparaturen eine Vermessung der ARC-Proben erst drei Monate nach deren Herstellung ermöglichten. Daher werden die Daten der ARC-Proben mit denen der magnetron-gesputterten verglichen, die ebenfalls 3 Monate nach dem Sputtern erhalten wurden (s. Kapitel 9.1 und Abb. 9.1).

Wie bereits mehrfach erwähnt, wurden die ARC-Schichten direkt auf die Goldelektroden der Schwingquarze aufgebracht. Beim Magnetronspütern wird dagegen der komplette Schichtaufbau einer HD auf den Quarz appliziert. Die Überlagerung der Alterungs- bzw. Oxidationsphänomene mit den unterschiedlichen Diffusionsprozessen macht eine detaillierte Interpretation oder einen objektiven Vergleich der Daten sehr schwierig. Die ARC-Schichten 0% und 10% N bei RT zeigen ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie eine LH CH_x-Schicht. CIR CH_x und 10% N bei 120 und 220°C sowie 20% N bei RT bilden eine weitere Gruppe und adsorbieren geringere Substanzmengen an Stearinsäuremethylester als die vorher genannten drei COCs.

Mit Abstand den niedrigsten Adsorptionswert zeigt dagegen die LH CN_x-Schicht. Deren Adsorption liegt mindestens 20% unter der der anderen COCs.

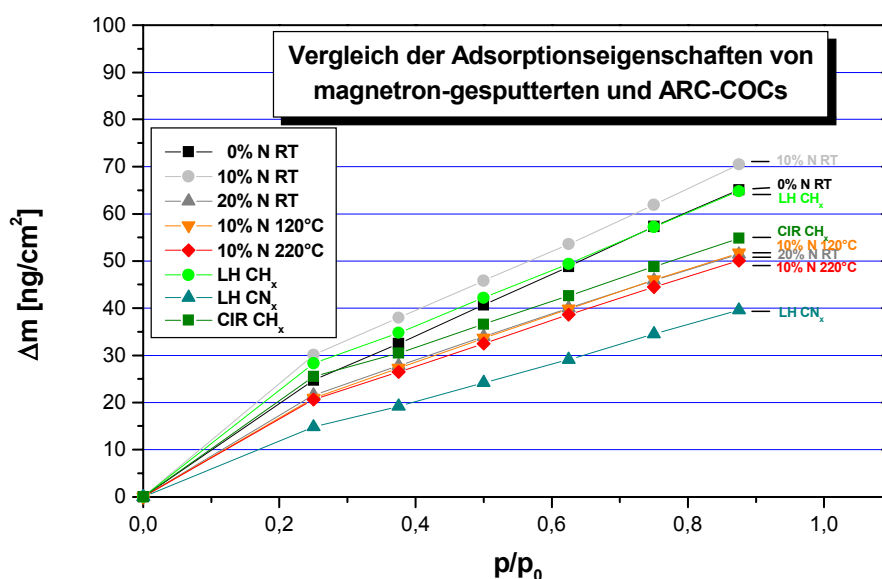


Abb. 9.14: Vergleich der Adsorptionseigenschaften magnetron-gesputterter und ARC-COCs bei einer Messtemperatur von 60°C.

Dennoch belegen die vorgestellten Daten, dass aus Sicht der Kontaminationsproblematik die mittels ARC hergestellten Kohlenstoffschichten als COCs in der Festplattenproduktion eingesetzt werden können.

9.4 Zusammenfassung der QCM-Messungen

Die Stärke der Polarität der Oberfläche und die weitere Oxidation der COCs im Laufe der Zeit beeinflusst maßgeblich die Adsorptionseigenschaften der Kohlenstoffschichten. Während der Alterungsprozess der CIR CH_x - und LH CN_x -Schichten nach ca. 5-6 Monaten abgeschlossen ist, ändern sich die Oberflächeneigenschaften des LH CH_x noch nach einem Jahr, mit nicht absehbaren Folgen für den Oxidationsschutz der Magnetspeicherschicht. Außerdem weist LH CH_x eine inhomogene Oxidation der Oberfläche auf, die Auswirkungen auf die Lubrikantbindung und -verteilung hat.

Für alle experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen liefert die Theorie nach Adolphs den besten Fit. Sie hat außerdem den großen Vorteil, dass ohne experimentelle Bestimmung versuchsabhängiger Konstanten direkt aus den Messungen Aussagen über die Monolagenkapazität n_{mono} und die Energetik der Adsorption gewonnen werden können.

Die Diffusion von Chrom durch die ARC-Schichten hat einen großen Effekt auf deren Adsorptionseigenschaften. Dies führt zu einer Erhöhung der Adsorption bei steigenden Messtemperaturen und dazu, dass COCs mit unterschiedlichem Gehalt an polaren Gruppen nahezu identische Adsorptions-Isothermen aufweisen.

Inwieweit die Diffusion der Metalle die Messungen an den DC-magnetron-gesputterten Schichten beeinflusst, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eingeschätzt werden.

Ein Vergleich der Adsorptionseigenschaften magnetron-gesputterter und ARC-COCs ergibt keine Hinderungsgründe für den Einsatz der letztgenannten Kohlenstoffschichten in der Produktion von HDDs.

Alle Versuche zur Bestimmung der Adsorptions-Isothermen werden mit der Quarzmikrowaage (QCM) ausgeführt, ein analytisches Verfahren, das Massenbelegungen im Sub-Nanogramm/ cm^2 reproduzierbar detektieren kann. Diese Messmethode eignet sich in besonderem Maße für die Untersuchung der Auswirkungen von unterschiedlichen Parametern im Herstellungsprozess von Magnetspeicherplatten und der Änderung der Oberflächeneigenschaften durch Umwelteinflüsse oder das Aufbringen eines Lubrikants als Gleitschicht und Korrosionsschutz.

Kapitel 10

Recycling von Festplattensubstraten

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Untersuchung des Einflusses von gasförmigen (Kapitel 10.1) oder flüssigen (Kapitel 10.2) korrosiven Medien auf die multifunktionalen Schichten von Festplatten, die Grundlage für die Einreichung eines Patentes für das Recycling von Festplattensubstraten und für die Anmeldung eines Folgepatents ist.

10.1 Adsorptionsmessungen mit Schwefeldioxid

Gerade im Winter mit höheren Schwefeldioxid-Werten in der Luft werfen die im Kapitel 3.5 dargestellten Daten die Frage auf, ob SO_2 auf einer Festplatte adsorbiert und dort katalytisch oxidiert wird. Die Korrosivität von Sulfat-Ionen ist nämlich nicht nur in Systemen, die mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen, ein großes Problem [C.Bre95], [K.Yam95]. In HDDs führt eine Korrosion der Magnetschicht zum Verlust gespeicherter Daten. Da das Volumen der Korrosionsprodukte oft um ein vielfaches größer ist als das der Ausgangsstoffe [H.Pic62], kann der Schreib-/Lesekopf beim Überfliegen einer solchen Schadstelle beschädigt oder sogar von der „suspension“ (s. Abb. 2.5) abgerissen werden [A.Khu01].

Die von Llanos [J.Lla03] erhaltenen Adsorptions-Isothermen von SO_2 auf Graphit sind über den gesamten untersuchten Druckbereich völlig reversibel, was eine Chemisorption ausschließt. Es könnte somit erwartet werden, dass SO_2 auf dem COC der Festplattenoberflächen lediglich physisorbiert und wieder molekular desorbiert, wenn die Proben aus der Klimakammer entfernt werden. Sollte sich jedoch im Verlauf der Experimente Sulfat bilden, verbleibt es auch unter normalen Umgebungsbedingungen auf der Probenoberfläche, da es chemisorbiert. Es sollte auch bei erhöhten Temperaturen stabil sein und sich unter Bildung von SO_2 und O_2 zersetzen, bevor es desorbiert [H.Sel97]. Der große Unterschied im vorliegenden Fall der Festplattenoberflächen zu den saubereren Einkristalloberflächen oder den aktivierten Graphitproben besteht in der Heterogenität der Oberfläche, die bereits in Kapitel 3.5 diskutiert wurde. Ziel der durchgeführten Experimente ist, die Bildung von Sulfat auf der Festplatten-Oberfläche nachzuweisen.

10.1.1 SO_2 -Begasungsversuche in einem Glas-Exsikkator

Die in dieser Dissertation verwendete QCM ist für den Einsatz korrosiver Gase nicht geeignet, und ein korrosionsbeständiger Klimaschrank steht bei IBM nicht zur Verfügung. Daher werden die Experimente von je 24h mit variierenden SO_2 -Konzentrationen (50-1000 mg/m^3) und Luftfeuchtigkeiten ($\text{RH} = 20\text{-}100\%$) in einem Glasexsikkator ausgeführt. Als jedoch versucht wurde, das eventuell gebildete Sulfat von der Oberfläche zu extrahieren und mittels Ionenchromatographie (IC) nachzuweisen, wurden zwei Phänomene beobachtet: Erstens zeigten sich optisch sichtbare Risse im COC im OD und ID, nicht aber im MD.

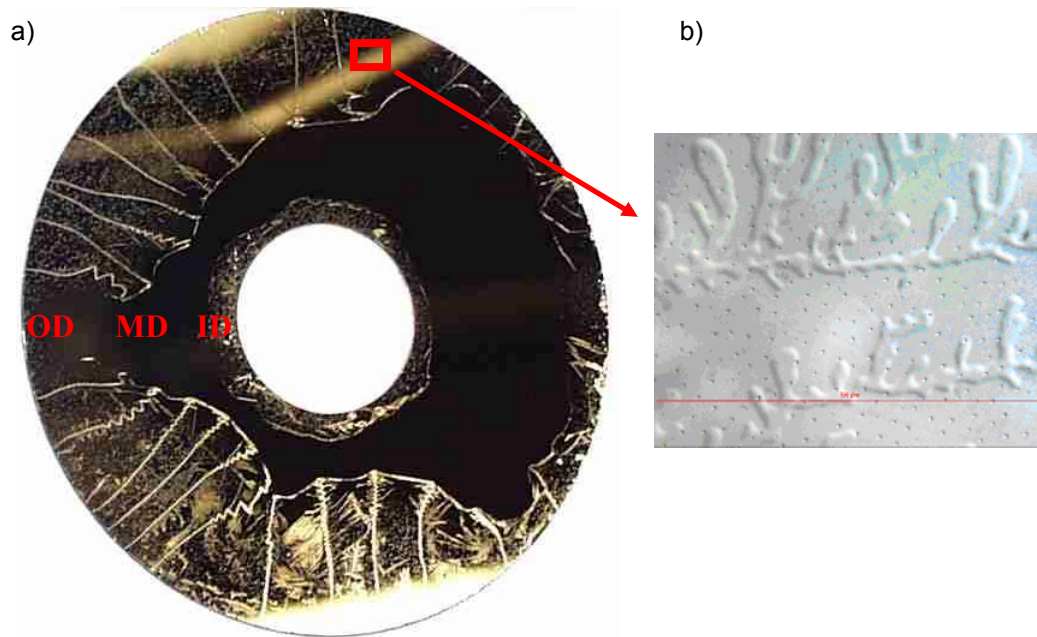


Abb. 10.1: a) Fotografie einer Festplatte aus einem SO_2 -Adsorptionsversuch ($1000 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$; $\text{RH} = 40\%$, 24h , RT).
b) Mikroskopische Detailaufnahme.

Zweitens kam es bei der Extraktion der Festplatten zum teilweisen Ablösen des kompletten Schichtsystems vom Glassubstrat an den Stellen, an denen die Rissbildung beobachtet wurde (s. Abb. 10.1). Die erhaltenen Lösungen wurden trotzdem analysiert, und man erhielt bei allen Festplatten einen annähernd konstant hohen Wert von ca. $200 \mu\text{g}$ Sulfat pro Disk.

Bisher wurden starke Säuren wie $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ eingesetzt, um die Schichten von den Glassubstraten zu entfernen. Dabei wird jedoch das Glas angegriffen, was somit einen Polierschritt und/oder eine chemische Härtung vor einem möglichen erneuten Einsatz notwendig macht. Dies ist nicht nur kostenaufwendig, sondern schränkt auch die Wiederholbarkeit dieses Schrittes für ein Substrat erheblich ein.

Die optimierte SO_2 -Behandlung mit anschließendem Tauchschritt in ein erhitztes, durch Ultraschall unterstütztes Wasserbad eröffnet jedoch die Möglichkeit, die Schichten so vom Glassubstrat abzulösen, dass keine oder nur geringe Nachbearbeitungsschritte notwendig sind.

10.1.2 Reaktionsmechanismus

Um einen Reaktionsmechanismus aus allen Versuchsergebnissen herzuleiten, werden an dieser Stelle die experimentellen Resultate aufgelistet:

- Ein ESCA-Tiefenprofil durch alle funktionalen Schichten einer mit SO_2 behandelten Festplatte zeigt, dass Schwefelverbindungen ausschließlich an der COC-Oberfläche, aber vor allem im NiAl-Cr-Interface (bis zu 21 at%) nachgewiesen werden (s. Abb. 10.2).

- Dickere NiAl-Cr-Schichtsysteme weisen eine höhere Rissbildung auf als dünnere.
- Deutliche Reduktion der Rissbildung durch Einsatz von CrTi statt NiAl als seed layer.
- Der Angriff des SO₂ erfolgt hauptsächlich vom OD, in geringeren Maße vom ID.
- Kein Angriff vom MD wird beobachtet.
- Die optimale Luftfeuchtigkeit liegt bei RH = 96%.
- Unter optimalen Bedingungen wird das komplette Schichtsystem durch Risse ohne Vorzugsrichtung zerstört (s. Abb. 10.3)
- Keine sichtbaren Beschädigungen bei RH = 100% oder Besprühen der Festplatten mit Wasser.
- Keine sichtbaren Beschädigungen in H₂SO₃ oder H₂SO₄.
- Die Lubrizierung bietet keinen Schutz vor der Rissbildung.

Die einzelnen Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren. Im Interface NiAl-Cr (s. Abb. 10.2, links) vermischen sich die beiden Schichten aufgrund der kinetischen Energie der beim Sputtern auf die NiAl-Legierung treffenden Chromatome in einem Bereich von Nanometern. Bei einem Chromgehalt bis zu wenigen Massenprozenten erhöht sich die Korrosionsrate leicht im Vergleich zum reinen Nickel (s. Abb. 10.2, rechts). Eine Dotierung mit Cr³⁺ bewirkt nach der Wagnerschen Zundertheorie eine Erhöhung der Kationenleerstellen in der Nickeloxid-Schicht (NiO), die für die primäre Passivierung verantwortlich ist [E.Kun64], [N.Bir83].

Diese ergibt eine höhere Oxidations- und damit Korrosionsgeschwindigkeit. Chromgehalte über 10% führen zur Ausbildung von geschlossenen Cr₂O₃-Schichten und von NiCr₂O₄-Spinellen mit einer höheren thermodynamischen Beständigkeit als NiO. Chromoxid und Nickeloxid sind Defekthalbleiter, in denen die Diffusion fast ausschließlich über Kationenfehlstellen abläuft. Da die Fehlstellendichte in Cr₂O₃ jedoch deutlich geringer als in NiO ist [P.Kof66], nimmt die Korrosionsbeständigkeit wieder zu. Bei Chromgehalten über 50% nimmt die Oxidationsbeständigkeit wieder ab, da in diesem Bereich kein Spinell mehr gebildet wird [U.Bri01]. Dies erklärt, warum das Schwefeldioxid bevorzugt im Interface NiAl-Cr mit Nickel reagiert, da außerdem bei Nickel die Auflösungsstromdichte im Passivbereich deutlich höher als bei Aluminium, Titan und Chrom ist [K.Vol70].

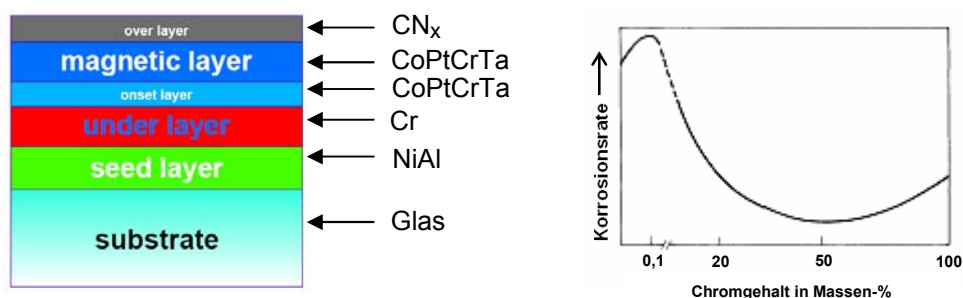


Abb. 10.2: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer „DISC“-Versuchsdisk (links). Schematische Darstellung des Einflusses des Chromgehaltes einer NiCr-Legierung auf die Korrosionsrate in einem sulfidierenden Medium (rechts) [W.Fri80].

Die Adsorptionsversuche werden jeweils so durchgeführt (s. Kapitel 7.2), dass die Luftfeuchtigkeit mittels gesättigter Salzlösungen eingestellt wird. Die Versuchs-Festplatten und Salzlösungen werden in den Exsikkator gestellt, der teilweise evakuiert wird. Anschließend leitet man die gewünschte Menge SO_2 ein. Bei niedrigen Luftfeuchten befindet sich nur bis zu einer Monolage Wasser auf der Festplattenoberfläche. Dieser Ausgangszustand gilt für alle Experimente, da sich das Gleichgewicht über der Salzlösung erst mit der Zeit einstellt. SO_2 kann in die NiO-Schicht im NiAl-Cr-Interface diffundieren und dort ähnlich wie bei der Chromdotierung die Anzahl der Kationenleerstellen weiter erhöhen [J.Wag74].

Nickel-Aluminium-Legierungen besitzen normalerweise eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit [A.Akh99], [M.Joh95], [V.Sik92]. In Kontakt mit aufschwefelnden Gasen wie H_2S oder SO_2 kommt es jedoch zur Bildung von porösen Nickelsulfiden, die im Vergleich zu den korrespondierenden Oxiden ein deutlich größeres Volumen aufweisen. Worrell schlägt die Bildung von dünnen Sulfidkanälen in der Oxidmatrix vor, in denen die Diffusion sehr viel schneller verläuft (s. Abb. 10.1, rechts) [W.Wor76]. Die dadurch induzierten Spannungen überlagern sich mit den bereits durch den Sputterprozess bei einer Substrattemperatur von 230°C durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Glassubstrats und der jeweiligen Metalle bzw. Legierungen vorliegenden inneren Spannungen [U.Bri01]. Dies führt bei der runden Form der Festplatten zur beobachteten radialen Rissbildung. Ist die Luftfeuchtigkeit weiterhin gering, wird hauptsächlich SO_2 in einer chemischen Korrosion langsam mit Nickel reagieren. Man erhält das bereits gezeigte Schadensbild (s. Abbildung 10.1).

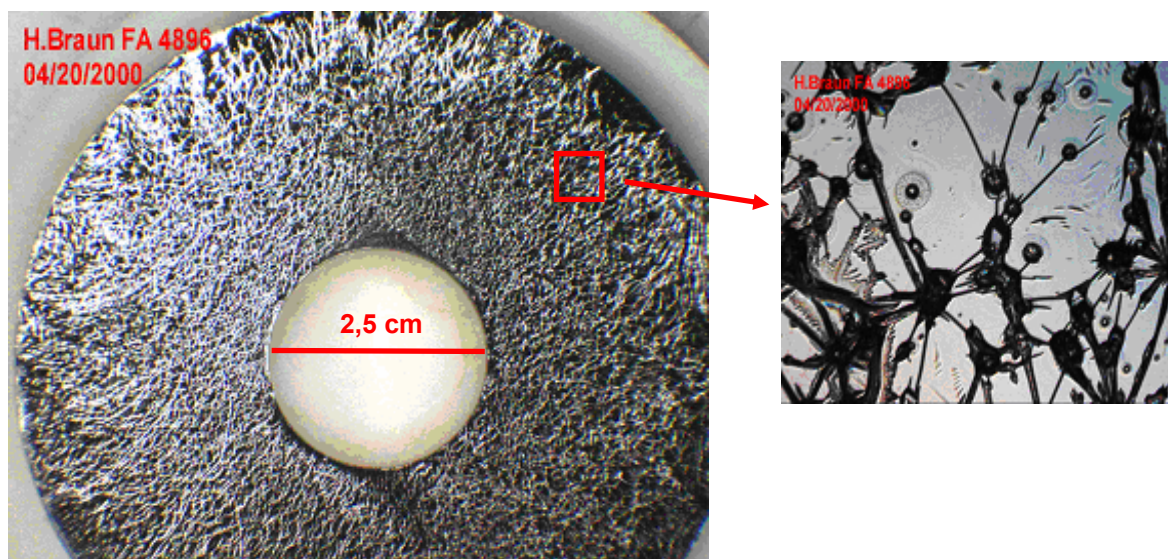


Abb. 10.3: Optische und mikroskopische Aufnahmen einer mit SO_2 -behandelten Festplatten (RH = 96%)

Mit steigendem RH kann sich jedoch eine mehrere Monolagen „dicke“ Wasserschicht ausbilden, die neben gelöstem SO_2 auch H_2SO_3 bzw. H_2SO_4 enthält. Auf der durch die Spannungsrissskorrosion freigelegten reinen Metalloberflächen kann nun eine schnellere elektrolytische Korrosion stattfinden, die vorher durch die Passivierungsschicht aus NiO unterdrückt worden war. Dies bewirkt das Entstehen weiterer Risse ohne Vorzugsrichtung (s. Abb. 10.3).

Beträgt die Luftfeuchtigkeit 100%, kondensiert Wasser auf der Festplatte, in dem sich SO_2 lösen kann. Untersuchungen von P. Kritzer haben aber ergeben, dass schwefelsaure Lösungen bei Nickelbasislegierungen keine Spannungsrissskorrosion oder Lochfraß hervorrufen [P.Kri98]. Wasserfilme wirken demnach wie eine Art Passivierungsschicht, im Gegensatz zu anderen Systemen wie Stahl mit der höchsten Korrosionsrate bei RH = 100% [P.Sch02], [K.Heu58], [G.Flo67].

Der Angriff für korrosive Medien ist nur am ID und OD möglich, da dort die gesputterten Schichten nicht mehr vollständig vom COC abgedeckt werden. Der größere Radius und die damit verbundene wesentlich größere Fläche machen den fast ausschließlichen Beginn der Rissbildung am OD verständlich. Das ist auch der Grund, warum der Lubrikant keinen Schutz vor einer Korrosion bietet, da die Kanten der Festplatte nicht vollständig geschützt sind.

Die Frage, ob auf einer Festplattenoberfläche durch Adsorption und katalytischer Umsetzung von SO_2 Sulfat gebildet wird, lässt sich anhand des einfachen Versuchsaufbaus nicht eindeutig klären. Die technischen Möglichkeiten, um exakte Adsorptionsversuche mit solch hochkorrosiven Gasen wie Schwefeldioxid durchzuführen, sind im Materiallabor der IBM Mainz nicht gegeben. Es wird zwar in vielen Experimenten mittels IC eine größere Menge an Sulfat detektiert, ob dies jedoch tatsächlich auf dem COC gebildet wurde oder bereits durch Umsetzung des SO_2 mit dem Wasser der Luftfeuchtigkeit entstand und erst danach auf der Kohlenstoffschicht adsorbierte, muss durch differenziertere Experimente aufgeklärt werden. Aus diesem Grunde wird diese Fragestellung im weiteren Verlauf dieser Dissertation nicht weiter verfolgt.

10.1.3 Resputtern der recycelten Substrate

Bevor die recycelten Glassubstrate erneut in den Sputterprozess eingebracht werden, werden sowohl ToF-SIMS- als auch ESCA- und AFM-Messungen durchgeführt, um die Oberflächenqualität zu überprüfen.

In der Mehrzahl der ToF-SIMS-Messungen stellt man keine signifikanten Unterschiede zu den Referenz-Festplatten fest. Vereinzelt deutet sich in den Ionenverteilungsbildern der Glasbestandteile wie Na, Si, K und Al eine Inhomogenität der Elementverteilung an (s. Abb. 10.4). Ob diese Defekte, bei denen es sich um Fehlstellen in der Härtung des Glases handeln könnte, aus dem Recyclingprozess selbst stammen oder eine Folge des manuellen Handlings der Festplatten bzw. Substrate sind, lässt sich an dieser Stelle nicht beantworten.

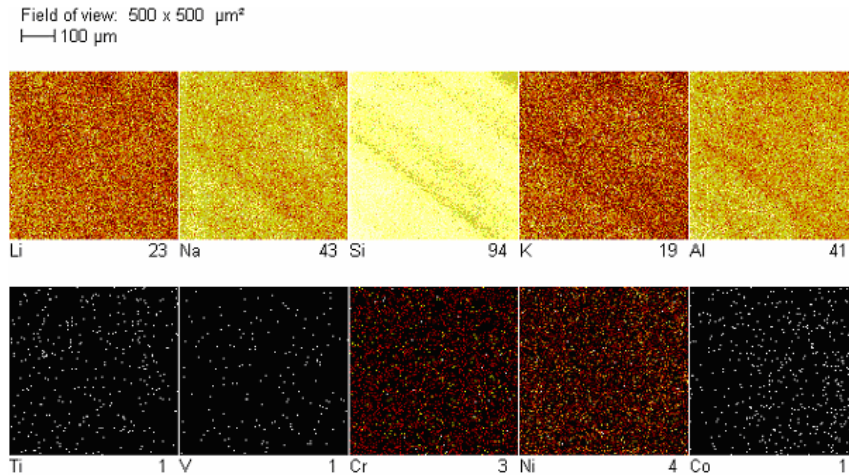


Abb. 10.4: ToF-SIMS 2D-Ionenverteilungsbilder („Images“) auf einem recycelten Glassubstrat.

Außerdem lassen sich Rückstände an Ni und Cr feststellen.

ESCA-Messungen (s. Tab. 10.1) deuten darauf hin, dass die für die chemische Härtung des Glases wichtigen Alkali-Metalle Natrium und Kalium sowie die weiteren Glasbestandteile Ca und Al während des Recyclings teilweise oder ganz aus der Oberfläche des Substrates entfernt werden.

Ein Polierschritt, das so genannte „kiss polish“, in dem nur wenige 10 nm einer Oberfläche entfernt werden, könnte diese Veränderung der Glasoberfläche sowie mögliche leichte Beschädigungen des Substrats wieder beseitigen, wenn sie nicht gravierend, d.h. zu tief, sind. Da die Gesamtdicke der gehärteten Schicht ca. 2 μm beträgt, käme es zu keiner Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften des Glassubstrates. Positiv zu bewerten ist, dass keinerlei Schwefel oder Schwefelverbindungen nachgewiesen werden, da diese bekanntlich zu schweren Korrosionsproblemen führen würden.

Um die Festplatte noch weiter nach optisch oder mikroskopisch nicht erkennbaren Defekten zu untersuchen, und die Rauheit der Oberfläche mit Referenzsubstraten zu vergleichen, werden mehrere Festplatten mittels AFM vermessen. Die jeweiligen Messfenster betragen 30 μm x 30 μm bei zwei Messpunkten pro Festplatte. Wie man anhand der Tab. 10.2 erkennen kann, liegen die Rauheiten R_a und R_q in der Größenordnung der Referenzwerte. Einzig Z_{range} , ein Maß für den Abstand des höchsten und tiefsten Messpunktes im betrachteten Messbereich, ist für die recycelten Substrate erheblich größer als der Wert der Referenzdisk. Ein Ergebnis, das die ToF-SIMS-Messungen zu bestätigen scheint, die bereits auf eine leichte Beschädigung des Glassubstrates hindeuten. Höhenunterschiede in der Größenordnung, wie sie bei Disk 1 (d.h. Festplatte 1) zu beobachten sind, können bei einem späteren Betrieb der Recyclingdisk in einer HDD problematisch werden, da die Flughöhe des Schreib-/Lesekopfes in derselben Größenordnung liegt.

	C [in at%]	O [in at%]	Si [in at%]	Al [in at%]	Na [in at%]	K [in at%]	Ca [in at%]	S [in at%]
NSG	3,1	62,4	24,4	5,4	1,8	1,9	0,5	-
Disk 1	2,6	66,2	25,7	4,3	0,4	0,4	0,2	-
Disk 2	3,4	62,9	25,7	2,2	0,3	-	-	-

Tab. 10.1: Ergebnisse von ESCA-Messungen an 2 recycelten Glassubstraten (Disk 1+2).
Als Referenz dient ein unbehandeltes Glassubstrat der Firma NSG.

Handelt es sich um eine Störung, die sich über einen größeren Bereich erstreckt und nicht abrupt auftritt, kann sich der Kopf während des Fluges der Topographie der Oberfläche anpassen. Dann käme es zu keinem Kontakt zwischen Kopf und Festplatte. Z_{range} -Werte in dieser Größenordnung müssen also nicht zwangsläufig zu Problemen im späteren Betrieb führen. Andererseits kann das Substrat jedoch durch die Zerstörung der chemischen Härtung oder durch andere Defekte im Glassystem für eine weitere Verwendung unbrauchbar sein, auch wenn die Werte für Z_{range} im Bereich der Referenz liegen.

Vor dem Sputterprozess werden die recycelten Substrate gereinigt. Mögliche Verunreinigungen unter den gesputterten Schichten (PSC) werden somit vermieden. Insgesamt 25 Substrate werden in einem ersten Test erneut in den Sputterprozess eingeschleust und mit demselben Schichtsystem versehen wie die Ausgangsfestplatten. Anschließend werden die Recyclingfestplatten verschiedenen Funktionstests unterzogen. Jeweils ein Teil wird hinsichtlich ihrer magnetischen Leistung und ihrer Korrosionsbeständigkeit untersucht oder einem speziellen Gleitheitest (GHT) unterworfen.

In einer Klimakammer befinden sich die Festplatten 7 Tage bei einer Temperatur von 50°C und einer Luftfeuchtigkeit von RH = 70%. Anschließend wird durch ESCA-Messungen untersucht, ob auf der Diskoberfläche Nickel- oder Cobaltoxide nachweisbar sind, die einen Hinweis auf eine mögliche Oxidation geben könnten. In allen Versuchen ist die Konzentration an NiO_x oder CoO_x aber unterhalb der Nachweisgrenze von <0,1 at % des verwendeten Verfahrens. Dies entspricht den Werten der Standardproduktion. Es können demnach keine Anzeichen für eine erhöhte Korrosionsgefahr der Festplatten festgestellt werden.

	Z_{range} [nm]	R_a [nm]	R_q [nm]
Disk 1, Pos. 1	11,10	0,55	0,74
Disk 1, Pos. 2	13,19	0,53	0,66
Disk 2, Pos. 1	9,70	0,51	0,64
Disk 2, Pos. 2	6,29	0,56	0,70
Disk 3, Pos. 1	7,49	0,55	0,70
Disk 3, Pos. 2	7,29	0,67	0,84
Disk 4, Pos. 1	8,57	0,68	0,85
Disk 4, Pos. 2	4,25	0,36	0,46
Ref., Pos. 1	<3	0,58	0,72
Ref., Pos. 2	<3	0,48	0,61

Tab. 10.2: Ergebnisse der AFM-Messungen auf recycelten Glassubstraten.

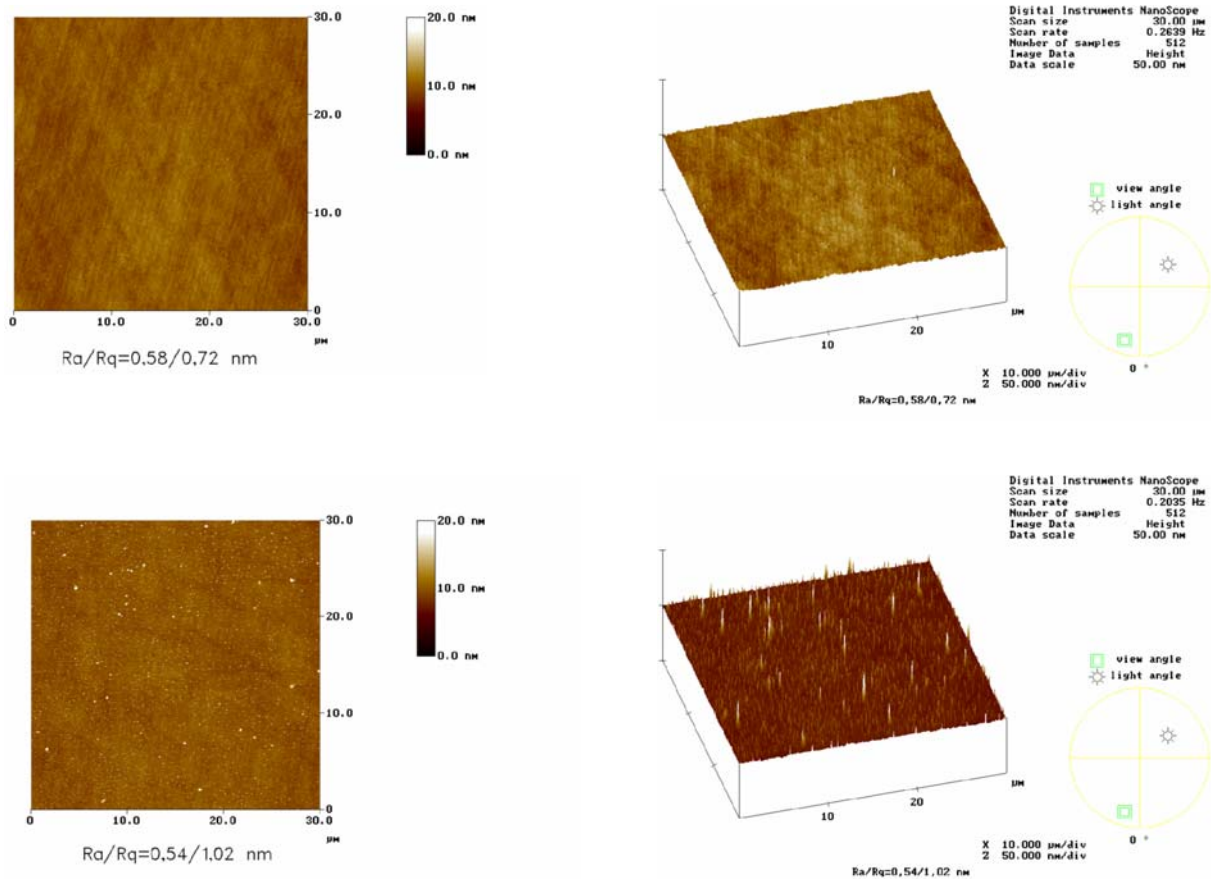


Abb. 10.5: AFM-Messungen auf einer Referenz-Festplatte (oben) und einer Festplatte mit recyceltem Glassubstrat (unten).

Im Gleitheittest wird das Verhalten der Festplatte in der HDD simuliert. Die Test-Festplatte wird unter Reinraumbedingungen in die Apparatur eingebaut. Jede Störung, die der Schreib-/Lesevorgang während des Rotierens über der Festplatte erfährt, sei es durch einen Kontakt mit der Diskoberfläche oder ein auf der Platte befindliches Staubteilchen, wird in diesem System detektiert und der Ort des Ereignisses gespeichert. Die Detektion erfolgt über eine Änderung des Widerstandes im Schreib-/Lese-Kopf, die durch die Erwärmung während des Kontaktes mit der Fehlstelle entsteht (TA = Thermal Asperity). Alle Versuche mit den recycelten Disks müssen vorzeitig wegen einer zu hohen Anzahl an TAs abgebrochen werden.

Aus diesem Grunde werden die bespatterten Substrate nochmals einer AFM-Untersuchung unterzogen. Da die Positionen der Defekte während des Gleitheittests gespeichert werden, können die Messstellen entsprechend schnell und genau lokalisiert werden. Ein Vergleich mit einer Referenz-Festplatte ist in Abb.10.5 dargestellt. Die Oberfläche der recycelten Festplatte weist im Gegensatz zur Referenz viele Erhebungen mit einer Höhe von 20 nm oder mehr auf. Da die Flughöhe des Schreib-/Lesekopfes während des Gleitheittests in diesem Bereich liegt, führen diese Erhebungen zu den beobachteten Störungen. Eine solche Häufung von Störstellen ist nach den AFM-Messungen und den anderen

Qualitätskontrollen auf dem reinen Substrat nicht zu erwarten. Ob eine Verunreinigung des Substrats vor, während oder nach dem Sputterprozess die Ursache für den Ausfall im Gleitheittest ist, oder ob nicht abgelöste kleinste Partikel der Multifunktionsschichten der Auslöser waren, kann nicht definitiv entschieden werden. Dieses Fehlerbild könnte wiederum durch ein „kiss polish“ beseitigt werden.

Dem IBM-Werk Mainz steht ein solches Poliergerät nicht zur Verfügung. Da normalerweise in einem Ätzschritt konzentrierte Salzsäure verwendet wird, liegt die Idee nahe, die mit SO_2 behandelten Festplatten kurz in eine Ätzlösung einzutauchen, um so sicherzustellen, dass wirklich alle Reste der funktionalen Schichten von den Substraten entfernt wurden. Es müsste sich allerdings um ein weniger aggressives Ätzmedium handeln, um die Oberfläche des Glases nicht anzugreifen. Eine weitere Möglichkeit wäre, ganz auf einen Einsatz des giftigen Schwefeldioxids zu verzichten, und nur mit flüssigen Lösungen zu arbeiten. Dieser Prozess wäre wahrscheinlich nicht nur schneller, sondern auch nicht mit dem hohen Aufwand für die Versuchsdurchführung mit dem hochkorrosiven Schwefeldioxid verbunden. Auf diese Experimente soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

10.2 Flüssige Ätzmedien

10.2.1 Auswahl des geeigneten Ätzmediums

Die Auswahl des Ätzmediums für einen Recyclingprozess ist von entscheidender Bedeutung. Es müssen nicht nur die Multifunktionsschichten vollständig entfernt werden, ohne das Substrat zu beschädigen. Auch die Reaktionszeit und die Materialkosten gehen mit hohem Gewicht in die Überlegungen mit ein.

Schon seit langem ist die korrosive Wirkung von Halogenidionen in flüssigen Prozessmedien auf Werkstoffe wie z.B. rostfreien Stahl bekannt [K.Yam95]. Hypochloride und -bromide agieren bei der Neutralisation von Chlor- oder Bromgas als starke Oxidationsmittel und erhöhen drastisch die Korrosivität der Na^- - oder Cl^- -haltigen Lösungen. Neuere Untersuchungen zeigen die Wirkung von HCl und Chloridionen auf Ni-Al-Legierungen, die bei Festplatten als „seed layer“ eingesetzt werden [J.Cha03]. Salzhaltige Lösungen von Chlorverbindungen (Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^-), aber auch von Brom- und Iodoxiden (BrO_3^- , IO_3^-) sowie Säuren und Oxidationsmittel werden daher auf ihre Tauglichkeit für das Recycling von Festplattensubstraten geprüft. Tabelle 10.3 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Versuche. Die so erhaltenen Glassubstrate werden mittels ToF-SIMS 2D-Ionenverteilungsbildern auf Reste der Multifunktionsschichten bzw. Beschädigungen des Substrates hin untersucht.

Im Rahmen dieser Versuchserie stellt sich die Hypochlorit-Lösung mit dem höchsten Standardpotential von allen bekannten Salzen der Oxosäuren von Halogenen (+0,89V, [F.Cot85]) als das am besten zum Recycling der Festplattensubstrate geeignete Ätzmittel heraus.

Ätzlösung	Vollständiges Ablösen der Magnetschichten	Beschädigung des Substrats	Ätzdauer [min]	Für Recycling geeignet
HCl	ja	ja	<1	nein
HNO ₃	ja	ja	5-10	nein
H ₂ SO ₃	nein	-	-	nein
H ₂ SO ₄	nein	-	-	nein
H ₃ PO ₄	nein	-	-	nein
H ₂ O ₂	nein	-	-	nein
Cl ⁻	nein	-	-	nein
ClO ⁻	ja	nein	40-60	ja
ClO ₂ ⁻	ja	nein	90-120	ja
ClO ₃ ⁻	nein	nein	-	nein
BrO ₃ ⁻	ja	nein	120	ja
IO ₃ ⁻	nein	nein	-	nein

Tab. 10.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Ätzversuche.

Die Multifunktionsschichten werden vollständig entfernt, ohne das Glassubstrat zu beschädigen.

Mit ToF-SIMS- und AFM-Messungen können keine Hinweise auf mögliche Defekte entdeckt werden. Mit 40-60 Minuten ist die Reaktion die schnellste unter den eingesetzten Salzlösungen. Außerdem ist das Hypochlorit kommerziell als preiswerte und hochdosierte Lösung auch in größeren Verpackungseinheiten erhältlich und kann ohne weitere Präparationsschritte direkt aus dem Gebinde für die Versuche eingesetzt werden.

10.2.2 Reaktionsmechanismus des Ätzprozesses mit ClO⁻

Verwendet man CrTi als seed layer anstatt NiAl verläuft der Ätzprozess wesentlich langsamer und unvollständig. Dies deutet darauf hin, dass ebenso wie bei der SO₂-Begasung der seed layer der Angriffsort des Ätzmediums darstellt. Im Ätzmedium vorhandene und während der Reaktion gebildete Chloridionen und/oder ClO⁻ können die NiO-Passivierungsschicht durchdringen und Nickel oxidieren, das dann als Ni²⁺ in Lösung geht [H.Dub97]. Die Durchführung der Versuche bei Temperaturen um 50°C erhöht die Aktivstromdichte und führt zu einer Einengung des Passivbereiches [L.Shr78]. Dies erhöht die Korrosionsgeschwindigkeit ebenso wie der applizierte Ultraschall. Die über der aufgelösten NiAl-Schicht verbleibenden Schichtpakete werden mechanisch abgelöst und zusammen mit den Nickelionen vom Reaktionsort entfernt. Außerdem wird die Diffusion des Hypochlorits zur Oberfläche der Festplatte hin durch eine stete Durchmischung der Ätzlösung erleichtert.

10.2.3 Resputtern der recycelten Substrate

50 recycelte Festplattensubstrate des Typs „DISC“ werden wieder in den Sputterprozess eingebracht und ebenso wie die nach der SO₂-Methode erhaltenen Recycling-Festplatten auf

ihre Funktionsfähigkeit hin geprüft. Alle untersuchten Festplatten passieren den Magnet- und Klimatest ohne Beanstandungen. Aber keine der 25 Festplatten, die im Gleitheittest vermessen werden, ist für den Einsatz in einer HDD geeignet. Aufgrund der Vielzahl von TAs im Bereich des IDs werden alle Tests vom System vorzeitig abgebrochen.

AFM-Messungen an der Oberfläche der im Gleitheittest ausgefallenen Versuchsdisk zeigen eine wesentlich höhere Anzahl an Fehlstellen als die Referenz aus der laufenden Produktion. Die meisten Partikel haben aber nur maximale Höhen von 3-5 nm. Allerdings werden in den 10 Aufnahmen, die pro Festplatte erstellt wurden, auch zwei Fehlstellen mit 7 und 10 nm Höhe gefunden. Trotzdem ist es verwunderlich, dass derart viele TAs aufgetreten sind, da die Flughöhe des Schreib-/Lesekopfes 24 nm betrug. Die Ursache für das Fehlerbild ist wie im Falle des Schwefeldioxids nicht eindeutig zu klären. Sollte es sich bei den aufgefundenen Fehlstellen aber um Reste des Nickel-Aluminium Seed Layers handeln, könnte eine längere Ätzzeit oder ein Polierprozess Abhilfe schaffen.

10.3 Patentanmeldungen

Die Ergebnisse der Experimente, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sind die Grundlage für die Anmeldung eines Patentes (Patent No. US 6,585,906 B2) und eines Folgepatentes für das Recycling von Festplattensubstraten in den USA. Aufgrund des Joint Ventures mit Hitachi wurde die Bearbeitung des Folgepatentes seitens IBM nicht fortgeführt.

10.4 Zusammenfassung der Recycling-Versuche

Mit Hilfe von zahlreichen korrosiven Medien lassen sich die Multifunktionsschichten gezielt von den Substraten einer Festplatte ablösen, ohne das Glas schwerwiegend zu schädigen. Schwefeldioxid und Natriumhypochlorit eignen sich in besonderer Weise für diesen Prozess. Sie greifen von den freiliegenden Rändern aus die Nickel-Aluminium- und Chromschichten der Festplatte an. Auf diese Weise wieder gewonnene Substrate lassen sich erneut besputtern und erreichen in den Magnet- und Klimatests die geforderten Normen. Einzig im Gleitheittest fallen die Recycling- Festplatten wegen einer zu großen Zahl an TAs aus. Ein abschließender Polierschritt, in dem wenige 10 nm der Glasoberfläche entfernt würden, könnte helfen, das Abätzen der Multifunktionsschichten vom Labormaßstab in einen großtechnischen Prozess zu überführen. Wegen des Joint-Ventures mit Hitachi konnte dieser Schritt im Rahmen der vorliegenden Dissertation leider nicht mehr realisiert werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente waren jedoch Grundlage für die Anmeldung eines Patentes und eines Folgepatentes für das Recycling von Festplattensubstraten.

Kapitel 11

Lubrikant-Analyse mit ToF-SIMS

Schon an mehreren Stellen dieser Arbeit wurde detailliert auf die Bedeutung des Lubrikants für die Leistung und Lebensdauer einer HDD eingegangen. Es spielt nicht nur für die Tribologie zwischen Festplatte und Schreib-/Lesekopf eine entscheidende Rolle, sondern ist auch essentiell für die Adsorptionseigenschaften (s. Kapitel 9) und den Korrosionsschutz (s. Kapitel 10) der Festplattenoberfläche.

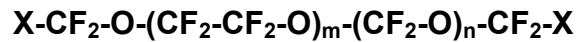
Aktuell kommen auf dem Gebiet der Festplattenproduktion Lubrikant-Filme mit einer „Dicke“ von 10-15 Å oder weniger zum Einsatz [A.Khu01]. Daher ist es sowohl für eine Produktions- und Qualitätskontrolle als auch für Forschungsprojekte von großer Bedeutung, ein analytisches Verfahren zu etablieren, das auch im Sub-Nanometerbereich reproduzierbar Abweichungen von den Standardparametern detektieren kann. Außerdem sollte es möglich sein, mit diesem Verfahren die erhaltenen Daten zu interpretieren und Änderungen in den analytischen Daten Änderungen in den Prozessparametern bzw. Versuchsbedingungen zuzuordnen.

Die Multivariate Analyse eignet sich in hervorragender Weise zur Bearbeitung großer Datenmengen, die in chemischen Experimenten generiert werden [R.Hen94]. Um dieses Verfahren in der vorliegenden Dissertation für die Interpretation der ToF-SIMS-Daten einsetzen zu können, wird aus den Spektren eine Peakliste generiert, die ausschließlich den Fragmenten der eingesetzten Lubrikants zugeordnet werden kann (s. Kapitel 11.1, Anhang D). Die Fläche unterhalb aller in dieser Liste befindlichen Peaks wird für jedes Spektrum bestimmt und normiert. Diese Daten werden dann entweder dazu genutzt, mit Hilfe der „Partial Least Squares“-Methode (PLS) Lubrikant-Dicken bzw. Lubrikant-Dicken-Verteilungen auf den Festplatten zu ermitteln (Quantifizierung, s. Kapitel 11.2), oder mittels der „Principal Component Analysis“ (PCA) die Spektren in entsprechende Gruppen (so genannte „Cluster“) von Festplatten einzuordnen, die unterschiedlichen Umwelteinflüssen bzw. Prozessparametern ausgesetzt waren (Klassifizierung, s. Kapitel 11.3).

Primäres Ziel dieser Arbeiten ist es, die Möglichkeiten der Multivariaten Analyse für die Auswertung der Lubrikant-Spektren zu evaluieren, um eine Grundlage für den umfassenden Einsatz dieser Methode auf diesem und weiteren Gebieten der Magnetspeichertechnologie zu schaffen.

11.1 Lubrikant-Spektren

Aufgrund ihrer Bedeutung nicht nur für die Magnetspeicherindustrie gab es in den letzten Jahren zahlreiche Projekte und Veröffentlichungen über perfluorierte Polyether und deren Analyse mittels ToF-SIMS [I.Ble90], [A.Spo96], [T.Hos97], [P.Kas98], [L.Han99], [J.Lou01], [Y.Abe03].



Fomblin[®] Z-DOL X = CH₂OH

Fomblin[®] Z-Tetraol X = CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂OH

Abb. 11.1: Strukturformeln der verwendeten Lubrikants.

Besondere Aufmerksamkeit gilt den Verbindungen mit dem Handelsnamen Fomblin[®] Z der Firma Ausimont, „Z-DOL“ und „Z-Tetraol“, die in den durchgeführten Untersuchungen ausschließlich verwendet werden (Strukturformeln s. Abbildung 11.1).

In den meisten Fällen werden in den in der Literatur beschriebenen Experimenten Lubrikant-Proben mit Dicken von mehreren hundert bis tausend Ångström auf Metalloberflächen wie z.B. Stahl oder Silber oder auf Silizium appliziert. Die so erhaltenen Spektren entsprechen daher denen von flüssigen Proben [P.Kas98]. Damit lassen sich diese Ergebnisse nicht direkt auf die hier untersuchten Systeme übertragen, da die Dicken für alle Proben zwischen 5 Å und 20 Å liegen. Eine Lubrikant-Dicke von 10-20 Å entspricht im Mittel einer Bedeckung mit einer Monolage, eine vollständige Bedeckung der Oberfläche wird dagegen erst ab Dicken von ca. 50 Å oder mehr erreicht [Z.Zhao96].

Um die auf einer Oberfläche befindlichen Verbindungen mittels ToF-SIMS nachweisen zu können, müssen diese desorbiert und ionisiert werden. Etwa 90% der desorbierten Spezies sind neutral und nur ca. 10% entweder positiv oder negativ geladen [L.Zhu02]. Die Bildung negativer und positiver Lubrikant-Fragmente beruht dabei auf gegensätzlichen Mechanismen. Während die Anionen überwiegend durch die Bindung niederenergetischer Elektronen an die Ether-Sauerstoffe oder durch eine polare Dissoziation entstehen [A.Spo96], [J.Lou01], werden Kationen durch Primärionen oder vorwiegend durch energiereiche Sekundärelektronen gebildet, die durch die tiefe Stoßkaskaden der Ga⁺-Ionen mit einer kinetischen Energie von 25 keV erzeugt werden [M.Vin88]. Diese Kationen durchlaufen eine Reihe von weiteren Fragmentierungen und generieren dadurch Serien von positiv geladenen Fragmenten im niederen Massenbereich [T.Mär84]. Da die Kationen Produkte hochenergetischer Prozesse sind, entstehen sie näher zum Auftreffpunkt der Primärionen als die negativ geladenen Fragmente [A.Spo96]. Aufgrund der starken Fragmentierung der positiven Ionen von Lubrikants mit funktionellen Endgruppen wie z.B. -OH werden im weiteren Verlauf dieser Dissertation ausschließlich Spektren negativer Fragmentionen verwendet. Diese sollten im Gegensatz zu den positiven Spektren eine höhere Informationsdichte über die primär gebildeten Ionen besitzen und damit die Interpretation der Daten erleichtern.

Da sich der Lubrikant außerdem auf dem COC der aus der Normalproduktion stammenden Festplatten befindet, werden viele detektierte Fragmente der Form C_aH_b, C_cN_d bzw. C_xH_yO_z sowie andere Verbindungen vor allem im niedermolekularen Bereich des Spektrums aus

dem COC und nicht aus den Endgruppen der Lubrikants stammen. Abbildung 11.2 zeigt beispielhaft die negativen Spektren im Massenbereich von 0-600 amu (atomic mass units) von Z-DOL und Z-Tetraol mit einer Dicke von jeweils ca. 10 Å, die sich auf den CN_x-Schichten (Dicke etwa 5 nm) zweier Festplatten befinden. Beide Spektren wurden im Rahmen der Experimente dieser Arbeit aufgenommen.

Die Peak-Intensitäten in den ToF-SIMS-Spektren sind assoziiert mit Ionenstabilitäten und der Art und Anzahl der zur Ionenbildung erforderlichen Bindungsbrüche; z.B. besitzen Ionen, zu deren Entstehung ein oder zwei Bindungen des Polymerrückgrates gebrochen werden müssen, eine höhere Bildungswahrscheinlichkeit als solche mit 3 oder mehr Bindungsbrüchen [I.Ble90]. Die Bildung von Alkoxy-Ionen, bei denen die negative Ladung am Sauerstoff verbleibt, ist bevorzugt vor der Bildung von Carbanionen. Abb. 11.3 fasst schematisch einige Möglichkeiten der Fragmentierung von Z-DOL und die damit verbundenen Summenformeln der Fragmentionen zusammen.

Durch Eliminierung oder Additionen von z.B. Fluor [P.Kas98] entstehen aus primär gebildeten Ionen ebenso weitere Fragmente wie durch Umlagerungen, Rekombinationen kleinerer Fragmente, Ladungsübertragungen oder Gasphasenreaktionen [J.Lou01]. Niedermolekulare Fragmente entstehen außerdem durch polare Dissoziationen oder Fragmentierungskaskaden von Sekundärionen [L.Zhu02].

Da die Wiederholeinheiten $(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O})_m$ und $(\text{CF}_2\text{-O})_n$ in den Molekülen statistisch verteilt sind, gibt es eine Vielzahl von Fragmenten, die zwar die gleiche Summenformel und damit Masse, aber eine unterschiedliche Struktur besitzen, wie z.B. $(\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-O})^-$, $(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-O})^-$ und $(\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O})^-$. Alle drei Fragmente besitzen die Masse 248 amu und lassen sich mittels ToF-SIMS nicht voneinander unterscheiden.

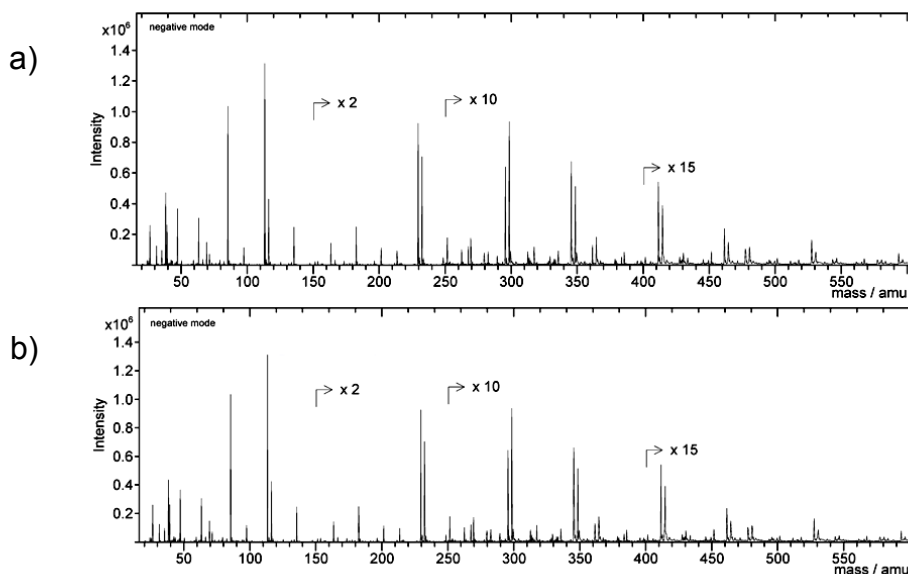


Abb. 11.2: Spektren der verwendeten Lubrikants a) Z-DOL und b) Z-Tetraol mit einer Dicke von ca. 10 Å (auf CN_x-Schichten, Dicke ca. 5 nm, N-Gehalt ca. 10%).

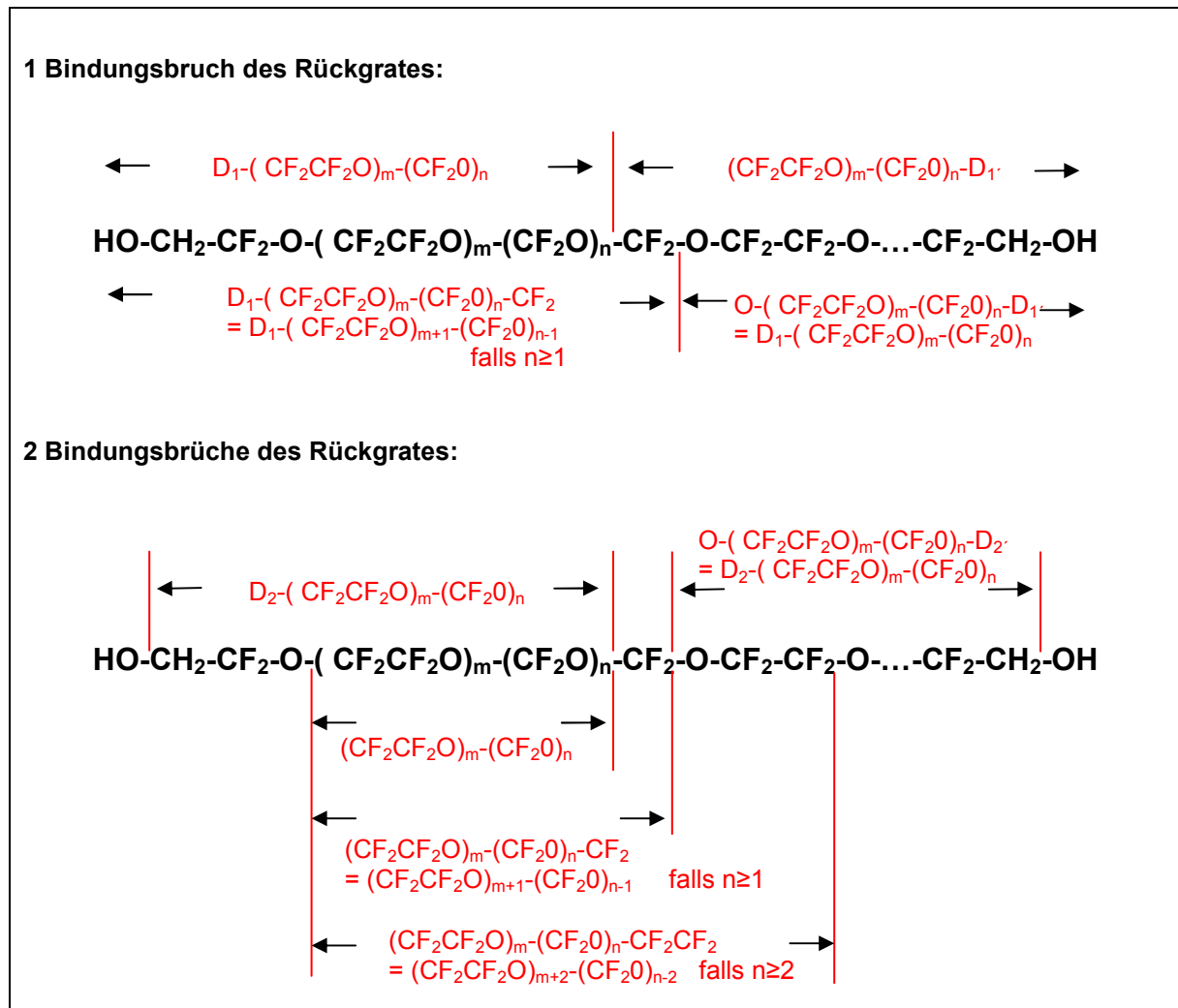


Abb. 11.3: Fragmentierungsschemata von Z-DOL und die damit assoziierten Lubrikantfragmente.

Zieht man alle genannten Mechanismen in Betracht, kann man in den untersuchten Spektren mit einem Massenbereich von 0-800 amu sowohl für Z-DOL als auch für Z-Tetraol die entsprechenden Lubrikant-Peaks identifizieren und in einer gemeinsamen Liste zusammenführen (s. Peak-Liste im Anhang D). Diese enthält über 200 verschiedene Massen. Für jede einzelne Masse werden die theoretisch möglichen Fragmente ermittelt, die in einem Intervall von ± 20 amu (milli amu) um die experimentell bestimmte Massenzahl liegen. Dabei werden auch Fragmente berücksichtigt, die durch die Oxidation der terminalen Hydroxylgruppen oder eine Disproportionierung des Lubrikant-Moleküls entstehen können. Durch diesen hohen Aufwand wird versucht, möglichst viel der in einem Spektrum enthaltenen Information für die Interpretation der Daten zu nutzen. Des Weiteren werden durch dieses Verfahren alle Signale herausgefiltert, die aus dem COC stammen. Modifikationen des Kohlenstoffs wirken sich somit primär nicht negativ auf die Auswertungen der SIMS-Spektren aus. Dies verhindert einen höheren Arbeitsaufwand bei späteren Messungen. In wenigen Fällen kommt es vor, dass bei einer Massenzahl zwei dicht

benachbarte Lubrikant-Peaks identifiziert werden. Diese werden dann durch die Anhänge a und b unterschieden (z.B. 269a, 269b).

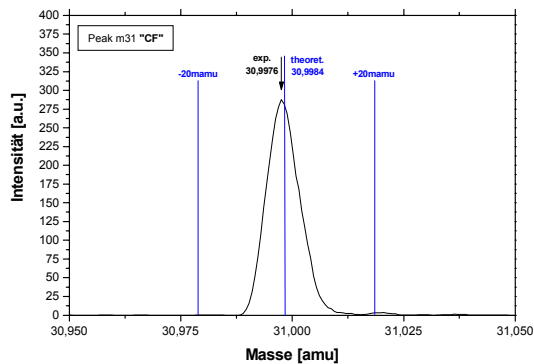
Mit Hilfe der IonSpec-Software der Firma ION-TOF GmbH lassen sich alle Peaks der Lubrikant-Spektren, die in der Peak-Liste aufgeführt sind, nach Festlegung der jeweiligen Peakgrenzen automatisch integrieren. Um zu verhindern, dass unbemerkte Änderungen oder zeitabhängige Drifts in den Geräteparametern - vor allem das Emissionsverhalten der Ga-Quelle - die so erhaltenen Daten verfälschen, werden die integrierten Signale auf die Summe aller Lubrikant-Peaks normiert. Die auf diese Weise erhaltenen Datensets werden in den folgenden Kapiteln für die Analysen mit den PCA- und PLS-Methoden verwendet.

Nach Kalibrierung über den gesamten untersuchten Massenbereich kann bei allen Spektren die Integration der Flächen unterhalb der Lubrikant-Peaks genau und reproduzierbar erfolgen. Das wiederum ist die Grundlage für die automatische Auswertung der aufgenommenen Spektren. Außerdem lässt sich nur auf diese Art und Weise eine objektive Aussage über das Auftreten oder Fehlen eines bestimmten Lubrikant-Fragmentes im Spektrum treffen. In Abb. 11.4 sind einige Ausschnitte aus Beispielspektren von Z-Tetraol mit der experimentell bestimmten und der theoretischen Lage der entsprechenden Peaks dargestellt. Des Weiteren sind jeweils die Bereiche von ± 20 amu um die theoretische Peakposition eingezeichnet. Bis in den hohen Massenbereich liegt die Massengenauigkeit im Bereich weniger amu.

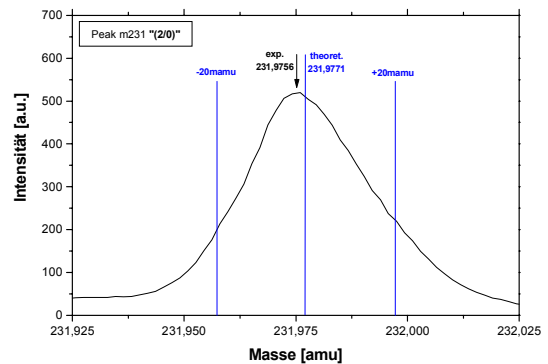
Mit Hilfe der Datensets lassen sich die Spektren anhand der identifizierten Lubrikant-Peaks darstellen. Abbildung 11.5 zeigt beispielhaft einen Vergleich zwischen einem Z-DOL- und einem Z-Tetraol-Spektrum. Die Lubrikant-Dicke beträgt bei beiden ca. 10 Å. Die Spektren a) und b) sind jeweils linear und die Spektren c) und d) logarithmisch dargestellt. Die ermittelten Integrale werden auf die Summe aller in der Peak-Liste erfassten Peaks normiert, um eine Darstellung in Prozent der Gesamtintensität zu ermöglichen. Für beide Lubrikants befinden sich die intensivsten Peaks im vorderen Massenbereich bis ca. 350 amu.

Die 13 intensivsten Peaks der Lubrikant-Spektren - sie beinhalten bereits über 85% der Gesamtintensität des jeweiligen Spektrums - sind sowohl für Z-DOL als auch für Z-Tetraol identisch. Bei ihnen handelt es sich fast ausschließlich um Fragmente der Summenformeln $C_xF_yO_z$ bzw. C_xF_y , die aus Teilen des Polymerrückgrates gebildet werden. Einzige Ausnahme ist der Peak mit der Massenzahl 63, der auch ein Fragment der Endgruppen der beiden Lubrikants darstellen kann (CF_2-CH). In allen Spektren dominant sind die Peaks mit der Massenzahl 113 (C_2F_3O) und 85 (CF_3O), die beide zusammen stellenweise bis über 45% der Gesamtintensität des jeweiligen Spektrums aufweisen. Tabelle 11.1 gibt einen Überblick über diese Fragmente mit der Massenzahl, der entsprechenden Summenformel und dem prozentualen Anteil an der Gesamtintensität eines Beispielspektrums sowohl für Z-DOL als auch Z-Tetraol.

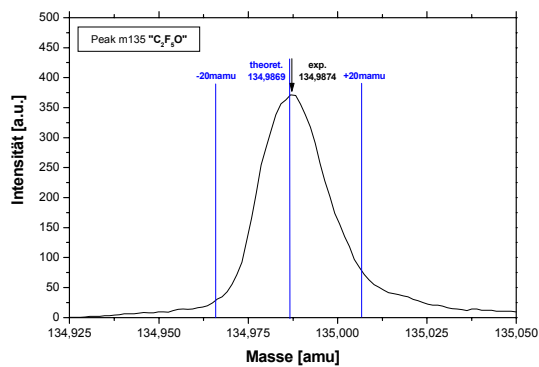
a)



c)



b)



d)

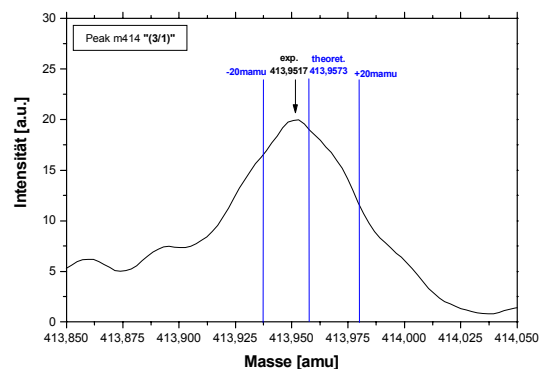


Abb. 11.4: Ausschnitte aus einem Z-Tetraol-Spektrum zur Veranschaulichung der Kalibriergenauigkeit:

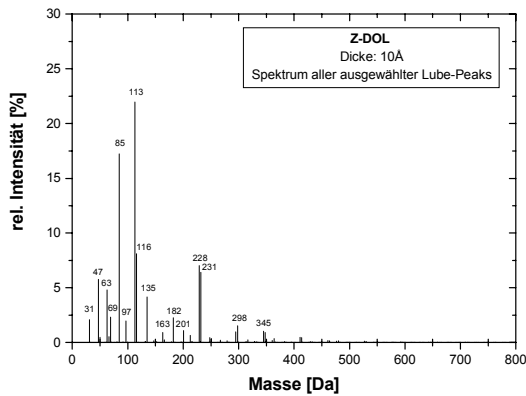
- a) Peak m31 (CF)
- b) Peak m135 (C₂F₅O)
- c) Peak m232 (2/0)
- d) Peak 414 (3/1)

Dargestellt sind neben der experimentellen bestimmten Masse auch die theoretische Masse mit den Grenzen ± 20 mamu.

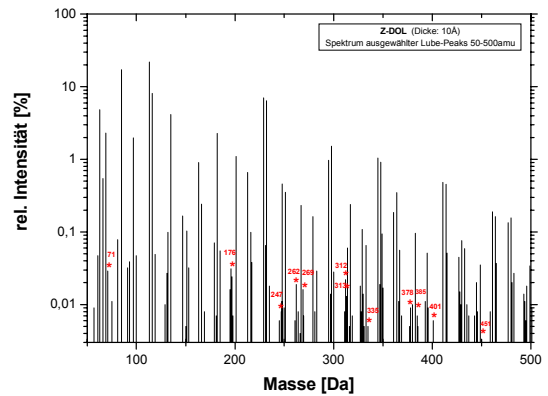
Aufgrund der bis auf die Endgruppen übereinstimmenden Struktur sind die Fragmente des Polymerrückgrates, die durch zwei oder mehr Bindungsbrüche entstehen, für Z-DOL und Z-Tetraol identisch. Die Spektren dieser beiden Verbindungen sind damit sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in wenigen Ionen, die Teile der Z-Tetraol-Endgruppen beinhalten: z.B. 71 (amu), 196, 247a, 262, 269a+b, 312, 313, 335, 378, 385a+b, 401 und 451. Sie gehören nicht zu den intensivsten Peaks des Z-Tetraol-Spektrums und sind in Abb. 11.5 c+d mit einem roten Asterix gekennzeichnet.

Abstände von 66 oder 116 amu deuten auf Ionen hin, die sich durch eine CF₂O bzw. CF₂CF₂O-Gruppe unterscheiden. Massendifferenzen von 16 amu sind auf einen zusätzlichen Sauerstoff zurückzuführen. Hervorzuheben sind dabei die Tetraol-Peaks der Massen 71 und 269b, die eine über 30fach höhere Intensität aufweisen als die entsprechenden Signale aus Z-DOL-Spektren.

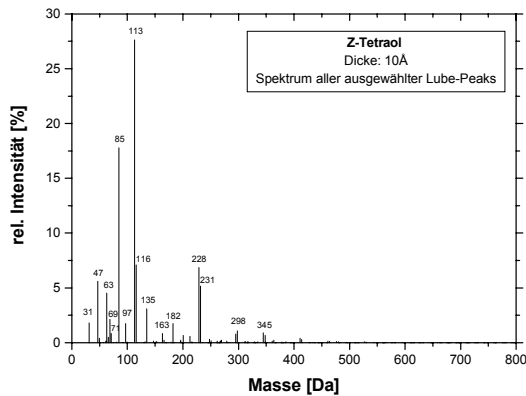
a)



c)



b)



d)

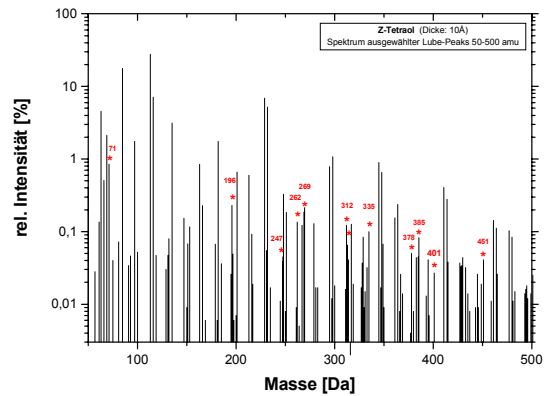


Abb. 11.5: Spektren von Z-DOL (a+c) und Z-Tetraol (b+d) im Vergleich; dargestellt sind nur die integrierten und normierten Daten der identifizierten Lubrikant-Fragmente aus der Peak-Liste. Rot: Peaks, die eindeutig einem Z-Tetraol-Ion zugeordnet werden können. Weitere Einzelheiten im Text.

Einige der o.g. Peaks, in denen sich die beiden Lubrikant-Spektren unterscheiden, beinhalten jedoch Teile der Endgruppen ($\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-O}$), die sowohl Z-DOL als auch Z-Tetraol zugeordnet werden können (196, 262, 312, 378). Da die Signalintensitäten signifikant unterschiedlich sind, sind diese Peaks charakteristisch für Z-Tetraol. Andere Peaks entsprechen Fragmenten, die durch Rekombinationen oder andere Mechanismen entstehen können ($\text{C}_k\text{F}_{2k-1}$ (269a) oder $\text{C}_k\text{F}_{2k-1}\text{O}$ (385a)). Dies deutet darauf hin, dass das beobachtete unterschiedliche Bindungsverhalten der beiden Lubrikants an die Kohlenstoffschutzschicht COC [P.Kas04] eine starke Auswirkung auf die Ionisierungs- bzw. Bildungswahrscheinlichkeiten dieser Fragmentationen besitzt. Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der Ergebnisse der PCA- und PLS-Analysen noch ausführlich eingegangen.

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	Z-DOL [%]	Z-Tetraol [%]
113	(0/2)	-F	C ₂ F ₃ O ₂	22,0	27,6
85	(0/1)	+F	CF ₃ O	17,2	17,8
116	(1/0)		C ₂ F ₄ O	8,1	7,1
229	(1/2)	-F	C ₄ F ₇ O ₃	7,0	6,9
232	(2/0)		C ₄ F ₈ O ₂	6,4	5,2
47	(0/1)	-F	CFO	5,8	5,6
63	Endgruppen-Fragment (0/1)	-F, +O	C ₂ HF ₂ = CF ₂ -CH CFO ₂	4,8	4,5
135	(1/0)	+F	C ₂ F ₅ O	4,2	3,1
69	C _k F _{2k+1} (k = 1)		CF ₃	2,3	2,1
182	(1/1)		C ₃ F ₆ O ₂	2,3	1,7
31a	C _k F _{2k-1} (k = 1)		CF	2,1	1,8
97	(1/0)	-F	C ₂ F ₃ O	2,0	1,7
298	(2/1)		C ₅ F ₁₀ O ₃	1,5	1,1

Tab. 11.1: Die 13 intensivsten Peaks von Z-DOL- und Z-Tetraol-Spektren mit Summenformel und prozentualem Anteil an der Gesamtintensität für 2 Beispielspektren. „(1/2)“ entspricht dabei dem Ion (CF₂CF₂O)-(CF₂O)₂⁻.

Auffälligerweise weist kein Z-DOL-Spektrum einen Peak auf, der eine signifikant höhere Intensität besitzt als ein korrespondierender Peak im Z-Tetraol-Spektrum (Intensitätsunterschiede größer als ein Faktor 5). Es tritt maximal ein Faktor von 2-3 in der Signalintensität auf, aber meist im höheren Massenbereich über 400 amu und/oder bei sehr kleinen Intensitäten. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass Fragmente der Z-DOL-Endgruppe mit denen von Z-Tetraol übereinstimmen (DT₁ und DT₂, s. Peakliste im Anhang D). Außerdem kommt es zu Überschneidungen mit anderen Fragmentationen, die dieselbe Summenformel, aber eine andere Struktur besitzen. Somit können eindeutige Zuordnungen zur Z-DOL-Endgruppe nicht getroffen werden.

Eine andere Möglichkeit ist, dass durch einen hohen Anteil an gebundenem Lubrikant („bonded lubricant“) Fragmentierungsschemata auftreten, bei denen die Endgruppen bzw. Teile davon (z.B. die -OH-Gruppen) an den COC gebunden bleiben. Ionen mit intakten Endgruppen werden daher nicht oder nur in geringem Ausmaß beobachtet. Dies wird in den vorliegenden Messungen experimentell bestätigt. Ionen der Z-Tetraol-Gruppe „CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH“ (T) oder Fragmente davon werden gar nicht oder nur in sehr geringer Intensität in den Spektren von sowohl Z-Tetraol als auch Z-DOL nachgewiesen. Bei den Fragmentationen CH₂-O-CH₂-CH(O) bzw. CH₂-O-CH₂-CH handelt es sich also mit hoher Wahrscheinlichkeit um Verunreinigungen und nicht um Fragmente der Z-Tetraol-Endgruppe. Ebenso verhält es sich mit Fragmenten der Art CF₂O-T ((0/1)-T) bzw. CF₂CF₂O-T ((1/0)-T). Geringe Intensitäten sind nachweisbar für (0/1)-CH₂-O und (1/0)-CH₂-O bzw. (0/1)-CH₂ und (1/0)-CH₂. Sehr schwache Peaks von Ionen der Art O-T findet man in beiden Spektren nur für O-CH₂-O oder CH₂-O. Die Signalintensitäten für das Endgruppenfragment CH₂OH sind in allen Spektren an der Nachweisgrenze.

Abschließend kann man zusammenfassen, dass sich die Spektren von Z-DOL und Z-Tetraol mit einer Lubrikantdicke von jeweils ca. 10 Å auf einem COC nur in sehr wenigen Peaks signifikant unterscheiden. Dabei sind die Unterschiede nicht immer nur auf die Anwesenheit von Teilen der Z-Tetraol-Endgruppe zurückzuführen. Die relativen Intensitätsunterschiede für die Mehrzahl der beobachteten Peaks der Fragmentationen von Z-DOL und Z-Tetraol sind sehr gering. Auch wenn Unterschiede auftreten, lässt sich nicht ohne weiteres beurteilen, ob diese relevant sind. Eine Interpretation der Fülle der Daten ohne weitere Hilfsmittel ist allein schon aus diesem Grunde sehr schwierig.

11.2 Partial Least Squares (PLS): Quantifizierung

Im Verlaufe dieses Kapitels werden Versuchsergebnisse und deren Auslegung vorgestellt, die für das Verständnis der Resultate der PCA-Auswertungen (s. Kapitel 11.3) von Bedeutung sind. Daher wird die Diskussion der PLS-Ergebnisse vorgezogen, was im Folgenden die Interpretation der experimentellen Daten mittels der PCA vereinfacht.

11.2.1 Modellerstellung

Zur Erstellung der Modelle werden zwei Serien von gleichen Festplatten aus der Produktion im Standort der IBM Mainz mit unterschiedlichen Dicken von Z-DOL und Z-Tetraol versehen. Die Bestimmung der Lubrikant-Dicken im mittleren Radius (MD) erfolgt durch ESCA-Messungen [M.Ton98], [T.Ame92]. Im selben Radius der Disks werden drei ToF-SIMS-Spektren im Abstand von 120° aufgenommen. Die Integrale der jeweiligen Peaks (s. Peakliste im Anhang D) sind über diese drei Messungen gemittelt. Mit Hilfe dieser Daten werden für Z-DOL und Z-Tetraol Modelle erstellt, die es fortan ermöglichen sollen, Spektren unbekannter Proben entsprechende Lubrikant-Dicken zuzuordnen. Abb. 11.6 zeigt die graphische Auftragung der auf diese Weise aus den ToF-SIMS-Spektren ermittelten Modelldaten, d.h. Kalibrierung, gegen die durch ESCA ermittelten Lubrikant-Dicken. Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu verdeutlichen, werden die Messungen der Festplatten mit Z-Tetraol innerhalb von vier Tagen dreimal durchgeführt.

Das Z-Tetraol-Modell liefert für Festplatten mit Z-Tetraol als Lubrikant eine hervorragende Korrelation mit den ESCA-Daten (s. Abb. 11.6). Außerdem stimmen die Werte für die drei unabhängigen Messungen sehr gut überein. Wendet man das Z-DOL-Modell auf diese Daten an, erhält man durchweg zu niedrige Werte für die Lubrikant-Dicken. Die Reproduzierbarkeit ist allerdings auch sehr gut.

Das Z-DOL-Modell zeigt für Disks mit Z-DOL ebenfalls eine sehr gute Korrelation. Mit dem Z-Tetraol-Modell ergeben sich durchgehend zu hohe Werte. Außerdem kann man für höhere Lubrikant-Dicken bereits Anzeichen für eine Sättigung erkennen. Dies liegt daran, dass die Lubrikant-Dicken für die Z-Tetraol-Disks zwischen 10-15Å, für Z-DOL dagegen zwischen 6-19 Å liegen.

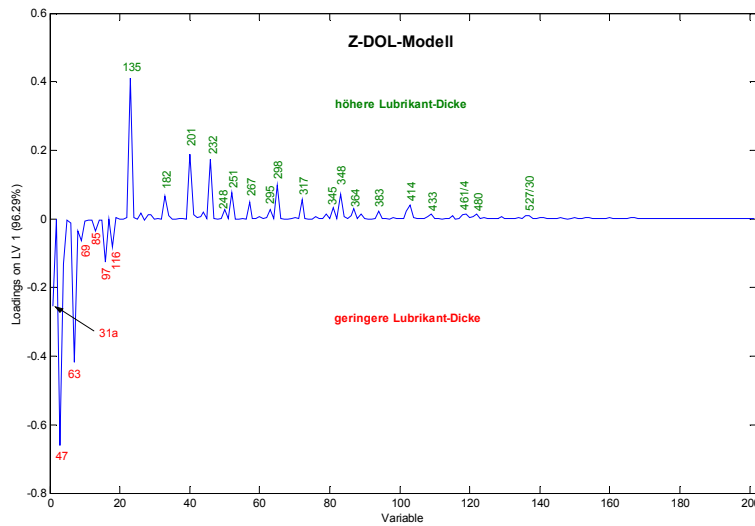
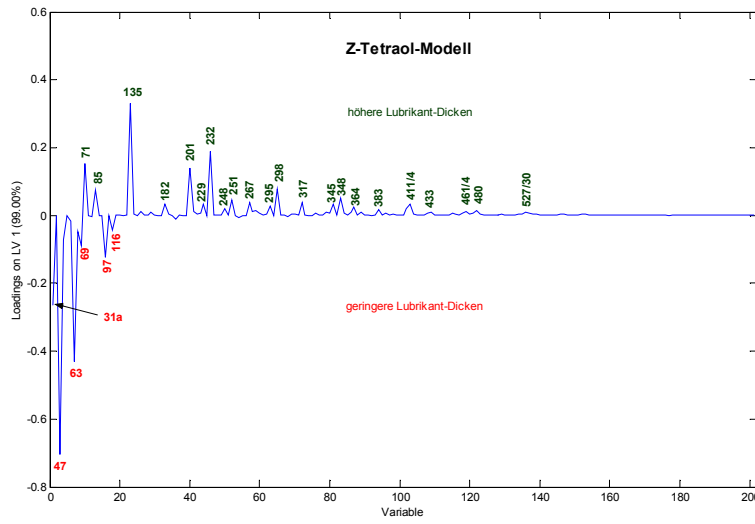
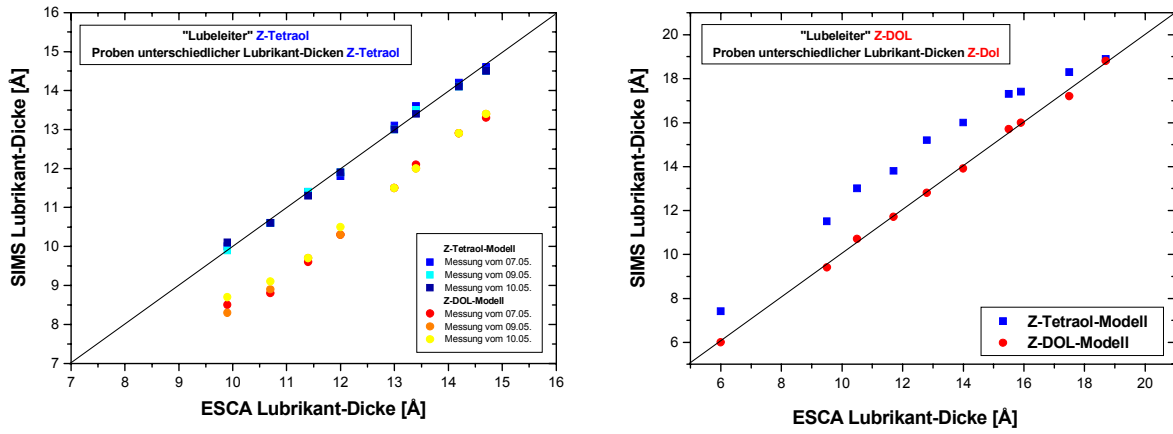


Abb. 11.6: PLS-Modelle für Z-Tetraol (links) und Z-DOL (rechts) mit Loadings für die 1.Latente Variable.

Der Bedeckungsgrad der Oberfläche und damit die Wechselwirkung zwischen dem COC und dem Lubrikant unterscheiden sich somit in beiden Fällen, was die Vergleichbarkeit der Proben erschwert. Dies macht deutlich, dass die Wahl der Ausgangsparameter bzw. die Qualität der Proben entscheidend für die Güte des Modells sind. Im vorliegenden Fall stammen die eingesetzten Festplatten aus der laufenden Produktion und werden im Gegensatz zum normalen Prozessablauf manuell mit der entsprechenden Lubrikant-Dicke versehen, wobei für beide Lubrikants Dicken zwischen 5 und 20 Å angestrebt waren. Aufgrund der hohen Auslastung der Produktionsabteilung ließ sich dieser Versuch leider nicht wiederholen.

Ein Blick auf die Loadings der 1. Latenten Variable (LV1) in Abb. 11.6 liefert eine mögliche Erklärung für die beobachteten Phänomene. Zur Erinnerung sei angemerkt, dass die Latenten Variablen den Unterraum aufspannen, auf den die Variablen X (Messdaten wie z.B. Signalintensitäten) und die Variablen Y (korrespondierende Ergebnisse, z.B. Schichtdicken) projiziert werden (s. Kap. 6). Für das Z-Tetraol-Modell erfasst die LV1 bereits 99% der im System enthaltenen Varianz, für Z-DOL 96,3%. Ohne nennenswerten Verlust von möglicherweise in den weiteren Latenten Variablen enthaltenen Informationen kann man sich nur auf LV1 konzentrieren.

Für beide Modelle ergibt sich ein sehr ähnliches Bild: Kleine Fragmente (m31a, m47, m63, m97) sind charakteristisch für dünnere Lubrikant-Schichten, größere Fragmente (m135, m201, m232, m298) korrespondieren mit höheren Schichtdicken. Bei allen genannten Fragmenten handelt es sich ausschließlich um Teile des Rückgrates der beiden Lubrikants C_2F_4O / CF_2O mit Additionen oder Eliminierungen von F-Atomen (s. Peakliste im Anhang D). Im Falle dickerer Lubrikant-Schichten können die angeregten Moleküle durch Stöße untereinander relaxieren und Energie auf den Stoßpartner übertragen. Außerdem nimmt die Wechselwirkung mit dem COC mit steigender Lubrikant-Dicke ab. Die Folge ist eine geringere Fragmentierung und damit größere Fragmente. Je dünner die Schicht wird, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes mit einem Nachbarmolekül und die Wechselwirkung mit dem COC nimmt zu. Die Fragmentierungsrate steigt und die Länge der Fragmente nimmt ab.

Wie aufgrund des ähnlichen Aufbaus der beiden untersuchten Lubrikants zu erwarten ist, stimmen die Diagramme für die jeweiligen Loadings der 1. Latenten Variable fast überein. Es sind nicht nur die gleichen Peaks charakteristisch für dünne oder dicke Lubrikant-Schichten, sondern auch die Absolutwerte sind fast identisch. Die Beträge der Loadings der kleineren Massen sind für Z-Tetraol geringfügig größer als im Falle von Z-DOL. Bei höheren Massen verhält es sich genau umgekehrt (s. Tab. 11.2). Signifikante Ausnahmen sind jedoch die Peaks der Massen m71 und m85.

Bei m71 handelt es sich um ein Fragment der Z-Tetraol-Endgruppe, m85 stellt einen Teil des Polymerrückgrates dar ($CF_3O = CF_2O + F$).

Lubrikant	m31a	m47	m63	m97	m135	m201	m232	m298
Z-DOL	-0,25	-0,66	-0,42	-0,12	+0,41	+0,19	+0,19	+0,10
Z-Tetraol	-0,26	-0,70	-0,43	-0,13	+0,33	+0,14	+0,17	+0,08

Tab. 11.2: Die jeweils vier vom Betrag größten negativen und positiven Loadings der LV1.

Da Z-Tetraol aufgrund der beiden endständigen OH-Gruppen eine stärkere Bindung an den COC der Festplatte aufweist als Z-DOL, kommt es zum einen zu einer stärkeren Fragmentierung der Lubrikant-Moleküle und zum anderen wird die Endgruppe von Z-Tetraol beim Fragmentierungsprozess in dünnen Schichten entweder ganz an den COC gebunden bleiben oder selbst stark fragmentieren. Erst bei höheren Schichtdicken besteht bei ungebundenem Lubrikant die Möglichkeit des Nachweises dieses Fragmentes der Masse m71. Daher ist dieser Peak charakteristisch für eine höhere Lubrikant-Dicke des Z-Tetraols. Wie zu erwarten, tritt dieser Peak bei Z-DOL nicht auf bzw. der Loading-Wert der LV1 liegt nahe Null.

Interessanterweise zeigt sich für den Peak der Masse m85 ein völlig konträres Verhältnis. Während der Loading-Wert für LV1 von Z-Tetraol positiv ist (0,075), trägt der entsprechende Wert für Z-DOL ein negatives Vorzeichen (-0,034). Höhere Signalintensitäten korrelieren für Z-Tetraol mit dickeren, für Z-DOL allerdings mit dünneren Lubrikant-Schichten. Beim Peak m85 handelt es sich um ein Monomer des Polymerrückgrates mit einer Fluor-Addition ($\text{CF}_3\text{O} = \text{CF}_2\text{O} + \text{F}$). Eine plausible Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Lubrikants lässt sich nicht ohne weiteres finden und wäre eine Arbeitsgrundlage für weitere Untersuchungen. Das unterschiedliche Verhalten bezüglich des Peaks der Masse m85 erklärt einerseits, warum das Z-Tetraol-Modell für Z-DOL-Festplatten zu hohe und umgekehrt, das Z-DOL-Modell für Z-Tetraol zu niedrige Lubrikant-Dicken berechnet. Andererseits zeigen die Ergebnisse, dass für quantitative Aussagen für jeden Lubrikant ein eigenes Modell erstellt werden muss. Trotz des sehr ähnlichen Fragmentierungsverhaltens lassen sich die Modelle untereinander nicht austauschen.

11.2.2 Kalibriergeraden

In früheren Untersuchungen wurde die Lubrikant-Dicke über die Intensität einzelner, meist positiver Fragment-Ionen kalibriert [M.Ish04], [L.Zhu02], [L.Zhu01], [D.Fow90]. Die Auswahl der für die Kalibrierung benutzten Peaks erfolgte nach einer subjektiven Analyse der Spektren. Die PLS und im Besonderen die Loadings der LV1 ermöglichen dagegen eine absolut objektive Auswahl der für eine Kalibrierung in Frage kommenden Peaks (s. Abb. 11.6 und 11.7).

Wählt man die vier Peaks mit den jeweils höchsten positiven und negativen Beträgen für die 1. Latente Variable aus und trägt die auf die Gesamtintensität normierten Integrale der Peaks gegen die mit ESCA ermittelte Lubrikant-Schichtdicke auf, erhält man die in Abb. 11.7 dargestellten Kalibriergeraden (a-b und e-f).

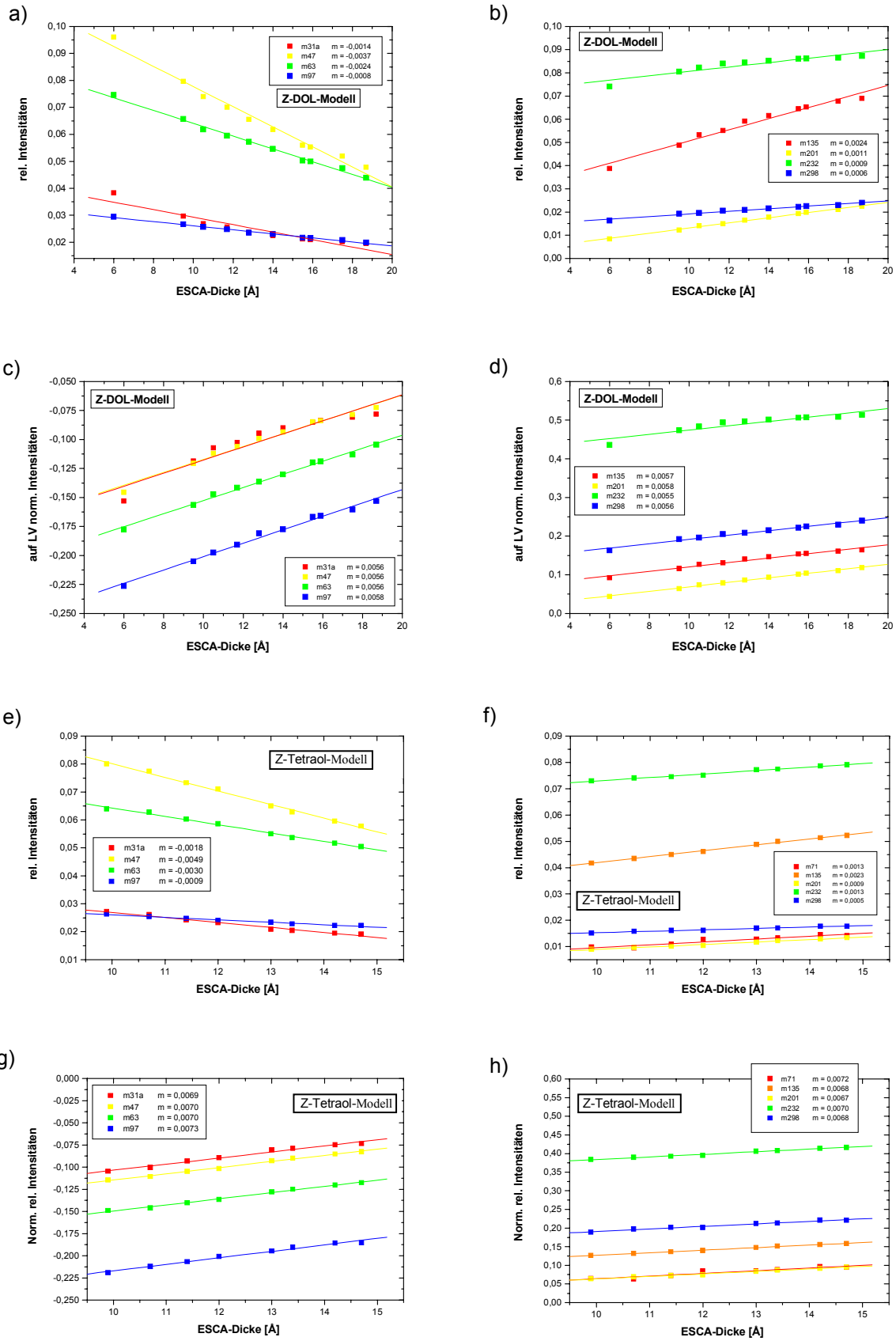


Abb. 11.7: Kalibriergeraden für Z-DOL (a-d) und Z-Tetraol (e-h) vor und nach Normierung auf die Loadings der 1. Latenten Variablen.

Für Z-Tetraol sind zusätzlich noch die Intensitäten des charakteristischen Peaks m71 dargestellt. Alle Peaks zeigen eine hervorragende lineare Abhängigkeit der Signalintensität von der Schichtdicke. Die Steigungen der jeweiligen Geraden sind allerdings stark unterschiedlich.

Normiert man jedoch die verwendeten Signalintensitäten nochmals auf die Loadings der LV1, ergeben sich Kalibriergeraden mit gleicher Steigung (c-d und g-h). Dies hat somit den Vorteil, dass man auch für die Peaks, die mit steigender Schichtdicke eine Abnahme der normierten Signalintensitäten zeigen, ebenfalls positive Steigungen erhält (c+g). Innerhalb eines Modells (Z-DOL bzw. Z-Tetraol) erhält man im Rahmen der Fehlergenauigkeit die gleiche Steigung für die Kalibriergeraden, egal ob die Signalintensität des ausgesuchten Peaks mit der Schichtdicke zu- oder abnimmt. Die mittlere Steigung für Z-Tetraol ($m = 0,0070$) ist dagegen signifikant größer als die für Z-DOL ($m = 0,057$). Das erklärt, warum die Schichtdicke zu hoch ist, wenn man das Z-Tetraol-Modell auf Z-DOL-Spektren anwendet, oder warum man zu niedrige Werte für Z-Tetraol erhält, wenn das Z-DOL-Modell benutzt wird.

11.2.3 Praktische Anwendungen

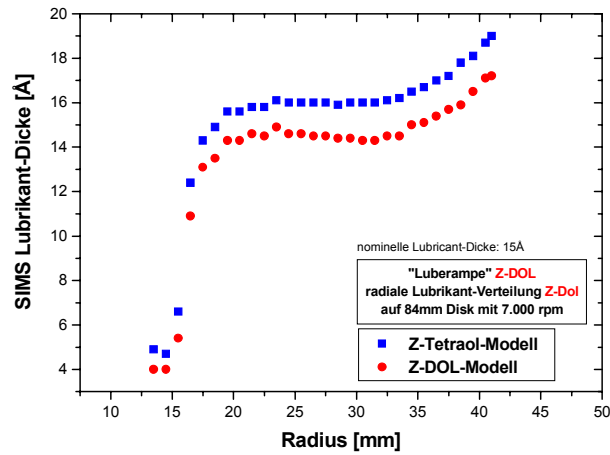
Im Folgenden werden zwei praktische Anwendungen der quantitativen Bestimmung der Lubrikant-Dicke mit ToF-SIMS vorgestellt. Zum einen handelt es sich um die Untersuchung der radialen Lubrikant-Verteilung auf Festplatten, die in einem HDD-Laufwerk im Einsatz waren. Das zweite Beispiel zeigt die Möglichkeit, Lubrikant-Dicken aus 2D-Ionenverteilungsbildern der Festplattenoberfläche zu bestimmen.

11.2.3.1 Radiale Lubrikant-Verteilung auf einer Festplatte

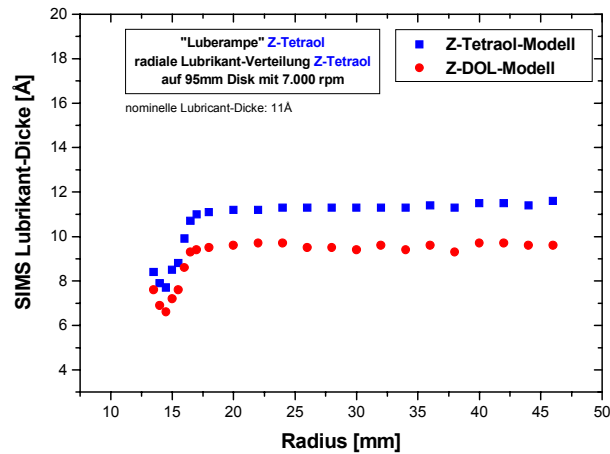
Die homogene Verteilung des Lubrikants auf der Festplattenoberfläche ist ein wichtiger Faktor für die Lebensdauer und Leistung eines Festplattenlaufwerkes. Unregelmäßigkeiten in der Schichtdickenverteilung können zu Fehlern während des Schreib-Leseprozesses oder zum Kleben des Kopfes auf der Oberfläche führen [Z.Zha96], [A.Khu01].

Um die Homogenität der Lubrikant-Verteilung von in HDDs eingesetzten Festplatten zu testen, werden diese nach dem Betrieb aus dem Gehäuse ausgebaut und im Falle der 84 mm und 65 mm Platten radial nach jedem Millimeter ein ToF-SIMS-Spektrum aufgenommen. Die in Großrechnern bzw. Servern eingesetzte 95 mm Festplatte wird alle zwei Millimeter vermessen. Die integrierten und normierten Signalintensitäten jedes Spektrums werden mit den zuvor erstellten Modellen in Lubrikant-Dicken umgerechnet. Zuvor war bereits im MD jeder Festplatte die Lubrikant-Dicke mittels ESCA bestimmt worden (= nominelle Lubrikant-Dicke). Abbildung 11.8 zeigt die Auftragung dieser Ergebnisse gegen den Radius.

a)



b)



c)

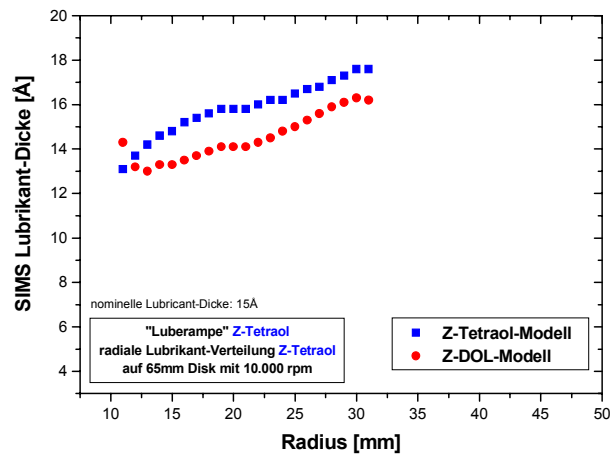


Abb. 11.8: Radiale Lubrikant-Verteilungen auf Festplatten unterschiedlicher Größen:
 a) Z-DOL auf einer 84 mm Platte (Desktop-Gerät)
 b) Z-Tetraol auf einer 95 mm Platte (Großrechner bzw. Server)
 c) Z-Tetraol auf einer 65 mm Platte (Laptop)

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, liefert das Z-Tetraol-Modell für Festplatten mit Z-DOL zu hohe, und das Z-Modell für Z-Tetraol zu niedrige Werte (jeweils bezogen auf die mittels ESCA bestimmte nominelle Dicke). Auffallend ist, dass die Dicke des Lubrikants für 84 mm und 95 mm Platten erst ab einem Radius von 15 mm von einem niedrigen Wert von 4 bzw. 8 Å steil auf die Nominaldicke ansteigt. Dies liegt am Innenloch mit einem Durchmesser von 25 mm und den Spacer-Ringen, die als Abstandshalter zwischen übereinander liegenden Festplatten dienen. Das Innenloch der 65 mm Platten ist kleiner. Deswegen ist der Effekt hier nicht zu beobachten.

Ein Blick auf die radialen Verteilungen des Z-DOLs auf der 84 mm Platte und des Z-Tetraols auf der 95 mm Platte (s. 11.8a+b) zeigt deutlich den Unterschied im Bindungsverhalten beider Lubrikants. Während das Z-Tetraol über den gesamten Radius eine annähernd gleiche Dicke bzw. einen minimalen Anstieg zum äußeren Rand hin aufweist, steigt die Dicke des Z-DOLs bis zu einem Radius von ca. 23 mm bis auf 15 Å an, um anschließend bis zum Radius von ca. 30 mm wieder auf 14 Å abzufallen. Zum OD erkennt man dann einen weiteren, annähernd linearen Anstieg der Lubrikant-Dicke bis auf 17,3 Å.

Über das Bindungsverhalten von Z-DOL und Z-Tetraol gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen [P.Kas04], [M.Ish04], [J.Zha03], [P.Kas03], [L.Zhu01], [P.Kas98]. Wegen der vier Hydroxylgruppen pro Lubrikant-Molekül zeigt das Z-Tetraol eine wesentlich stärkere Bindung an den COC als Z-DOL. Beide Festplatten (84 mm und 95 mm) werden mit 7.000 rpm (rpm = rounds per minute) betrieben. Durch die entstehenden Zentrifugalkräfte wird sich der ungebundene Lubrikant-Anteil des Z-DOLs („unbonded lube“) zum OD hin bewegen und dort zu dem beobachteten Effekt führen (so genannte „Lubrikant-Rampe“). Z-Tetraol zeigt dieses Verhalten unter gleichen Bedingungen nicht oder nur in sehr geringem Maße. Ein 100%ig gebundenes Lubrikant hätte allerdings fatale Folgen für die Haltbarkeit des Festplattenlaufwerkes. Es würde bereits nach kurzer Zeit ausfallen [J.Zha03], [A.Khu01], [M.Rut99], [B.Bhu96], [Z.Zha96], da ein Kontakt des Schreib-/Lesekopfes den Lubrikant lokal entfernen würde. Der tribologische und der Korrosionsschutz gingen an dieser Stelle verloren, da kein mobiles Lubrikant die Fehlstelle auffüllen könnte. Dass das Z-Tetraol nicht vollständig gebunden ist, zeigt die Analyse einer Laptop-Festplatte mit einem Durchmesser von 65 mm und einer Betriebsgeschwindigkeit von 10.000 rpm. Hier sind die entstehenden Fliehkräfte wesentlich höher als im Fall der 95 mm Platte mit 7.000 rpm. Man erkennt einen stetigen Anstieg der Lubrikant-Dicke von 13 Å im ID-Bereich bis zu 17,5 Å am äußeren Rand der Festplatte.

Wegen der zuvor beschriebenen Problematik sind diese Lubrikant-Rampen nicht unbedingt erwünscht. Die Kunst liegt in einem Kompromiss für ein optimales Verhältnis von gebundenem zu freiem Lubrikant. Da die Mobilität der Moleküle auf den Festplatten entscheidend von der Bindung der OH-Gruppen an die Oberfläche abhängt, wird oft durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung der Anteil an gebundenem Lubrikant erhöht [B.Bhu96], [Z.Zha96].

Die mittels der beiden Modelle im MD der Festplatten ermittelten Lubrikant-Dicken stimmen in allen drei Fällen sehr gut mit den ESCA-Daten überein. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Modelle sehr robust sind und auch im Sub-Nanometerbereich zuverlässige Daten liefern.

11.2.3.2 Auswertungen von 2D-Ionenverteilungsbildern

Im vorliegenden Falle eines Macrorasters wird ein 5 mm x 5 mm großer Bereich einer Festplatte abgebildet, die in einem Testaufbau 15 Stunden auf demselben Radius von $r = 20$ mm mit einem Schreib-/Lesekopf befliegen wurde. Die Platte weist Z-DOL als Lubrikant auf mit einer Nominaldicke (ESCA) von $16,9 \text{ \AA}$. Repräsentativ wird der Peak der Masse m_{135} dargestellt, da der Effekt des Versuches anhand des 2D-Ionenverteilungsbildes dieses Fragmentes am deutlichsten sichtbar wird (s. Abb. 11.9).

Bei einem Radius von 20 mm ist eine Region verminderter Signalintensität des Fragmentes m_{135} zu erkennen. Integriert man die gleich großen „regions of interest“ innerhalb und außerhalb des Radius von 20 mm, liefert das Z-DOL-Modell in der Spur direkt nach dem Test eine für diesen Bereich durchschnittliche Lubrikant-Dicke von $11,6 \text{ \AA}$ und im äußeren Bereich eine Schichtdicke von $17,2 \text{ \AA}$. Die verringerten Signalintensitäten korrelieren also mit einer geringeren Lubrikant-Dicke. Dies kann man dadurch erklären, dass der Schreib-/Lesekopf an dieser Stelle den Lubrikant entfernt und entweder an seiner Unterseite deponiert oder zur Seite verdrängt.

Dieser Versuch macht aber auch deutlich, dass trotz der langen Versuchsdauer auf dem festen Flugradius des Schreib-/Lesekopfes nicht die gesamte Menge an Lubrikant entfernt wurde. Wahrscheinlich handelt es sich dabei nur um den mobilen Anteil („free lube“). Der Anteil an gebundenem Lubrikant („bonded lube“) wird durch die Versuchsbedingungen nicht beeinträchtigt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass beide praktischen Beispiele das Potential der PLS für die quantitative Analyse von Lubrikantverteilungen auf Festplattenoberflächen eindrucksvoll unter Beweis stellen.

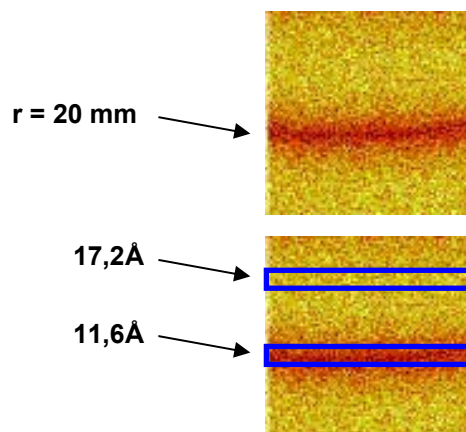


Abb. 11.9: Ionenverteilungsbilder der Masse m_{135} direkt nach dem 15stündigen Test. Die blau-umrandeten Bereiche geben die Integrationsgrenzen an.

11.3 Principle Component Analysis (PCA): Klassifizierung

Die Auswertung der Ergebnisse analytischer Experimente mit Hilfe der PCA eröffnet dem Forscher die Möglichkeit, innerhalb großer Datensets nicht nur Proben mit gleichen oder ähnlichen Eigenschaften zu identifizieren, sondern auch die für die Unterschiede verantwortlichen Signale zu charakterisieren. Anschließend können diese relevanten Signale bei Kenntnis der Unterschiede zwischen den Proben dazu verwendet werden, Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden physikalischen oder chemischen Ursachen zu ziehen. Diese Analyse wird umso aussagekräftiger, je besser die eingesetzten Datensätze sind. Im Falle der vorliegenden Experimente bedeutet dies, dass für Spektren von Festplatten mit gleichen Oberflächeneigenschaften die auf die Gesamtintensität normierten Integrale der Lubrikant-Peaks möglichst gleiche Werte annehmen müssen. In der nachfolgenden Tabelle 11.3 sind die Daten für 25 willkürlich ausgewählte Lubrikant-Fragmente über den gesamten untersuchten Massenbereich von 0-800 amu dargestellt. Es wurden jeweils zwei Messungen pro Festplatte durchgeführt und zwei Festplatten pro Lubrikant in die Übersicht aufgenommen. Die Lubrikant-Dicke betrug 10,7 Å für Z-DOL und 10,5 Å für Z-Tetraol.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen innerhalb einer Festplatte und der Messungen zwischen Festplatten mit gleichen Oberflächen (gleiches Substrat und gleiche Lubrikant-Art und -Dicke) ist, wie man anhand von Tabelle 11.3 und der Abbildung 11.10 sehen kann, sehr gut.

Masse	Z-Dol 10,7Å				Z-Tetraol 10,5Å			
	Disk 1		Disk 2		Disk 1		Disk 2	
	Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2	Messung 1	Messung 2
31a	2,627	2,684	2,743	2,676	2,629	2,653	2,536	2,681
47	7,287	7,397	7,489	7,405	7,771	7,794	7,679	7,844
50	0,584	0,594	0,626	0,603	0,567	0,546	0,518	0,536
63	6,131	6,177	6,245	6,180	6,395	6,253	6,190	6,337
69	2,968	2,968	2,977	2,990	2,861	2,829	2,810	2,874
71	0,040	0,037	0,028	0,028	0,909	0,953	0,982	0,889
85	21,918	22,127	22,158	22,074	24,320	24,294	24,393	24,229
100	0,061	0,060	0,059	0,059	0,061	0,059	0,057	0,062
116	10,304	10,395	10,363	10,357	9,742	9,735	9,772	9,779
132	0,127	0,128	0,127	0,124	0,101	0,116	0,111	0,118
135	5,350	5,331	5,284	5,360	4,262	4,346	4,439	4,299
163	1,161	1,157	1,142	1,144	1,223	1,186	1,198	1,188
182	2,916	2,911	2,857	2,905	2,493	2,555	2,508	2,552
185	0,071	0,071	0,069	0,070	0,057	0,054	0,060	0,094
216	0,123	0,127	0,122	0,125	0,139	0,132	0,131	0,132
229	9,123	9,032	9,041	9,049	9,651	9,624	9,664	9,661
298	1,991	1,945	1,954	1,956	1,573	1,563	1,599	1,600
345	1,369	1,335	1,332	1,343	1,367	1,380	1,352	1,354
411	0,630	0,618	0,606	0,614	0,521	0,504	0,533	0,517
461	0,256	0,244	0,244	0,248	0,242	0,249	0,241	0,252
477	0,175	0,172	0,167	0,170	0,163	0,165	0,161	0,164
527	0,177	0,174	0,172	0,172	0,140	0,138	0,135	0,145
643	0,048	0,044	0,043	0,044	0,038	0,040	0,039	0,035
713	0,014	0,013	0,015	0,015	0,009	0,008	0,008	0,010
797	0,009	0,008	0,006	0,008	0,005	0,006	0,005	0,006

Tab. 11.3: Darstellung der Integrale (in % der Gesamtintensität) von 25 Lubrikant-Peaks im Massenbereich von 0-800 amu. Je zwei Messungen pro Disk und je zwei Disks für Z-DOL und Z-Tetraol.

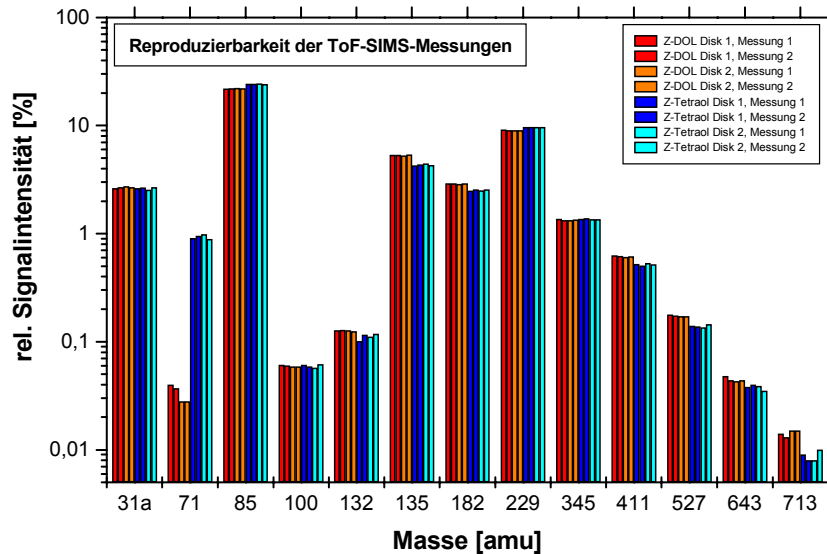


Abb. 11.10: Reproduzierbarkeit der ToF-SIMS-Messungen: Je 2 Festplatten pro Lubrikant und 2 Messungen pro Festplatte.

1.3.1.1 PCA-Versuch

Um das Potenzial der PCA für den Einsatz in der Oberflächenanalyse von Festplatten aufzuzeigen, wird eine komplexe Versuchsmatrix durchgeführt. Zum Einsatz kommen dabei Festplatten, die mit Z-DOL oder Z-Tetraol lubriziert sind. Die Dicke beträgt jeweils ca. 15 Å. Die eine Hälfte dieser Festplatten erhält einen Polierschritt, das so genannte „Final Tape Polishing“ (FTP), die andere wird ohne diesen Prozessschritt eingesetzt. Die Festplatten mit und ohne FTP werden jeweils noch in zwei weitere Gruppen aufgeteilt, wobei eine 7 Tage lang bei 50°C und 70% Luftfeuchtigkeit einem Klimatest unterzogen wird. Die andere wird ohne weitere Prozessierung mit ToF-SIMS vermessen. Auf diese Weise erhält man acht unterschiedliche Gruppen von Festplatten, die jeweils anderen Prozessbedingungen ausgesetzt waren. Abb. 11.11 liefert eine Übersicht über die Experimente. Zum Einsatz kommen jeweils 4 (mit Klimatest) bzw. 8 Festplatten (ohne Klimatest) pro Versuchsabschnitt. Der primäre Fokus dieser Untersuchungen liegt auf Festplatten aus der laufenden Produktion. Daher werden doppelt so viele Festplatten ohne Klimatest als mit Klimatest eingesetzt. Wichtig ist dabei, ob mit Hilfe der PCA Festplatten differenziert werden können, die mit Z-DOL oder Z-Tetraol lubriziert sind, und vor allem, ob es eine Möglichkeit gibt, Festplatten mit und ohne FTP zu unterscheiden. Diese Fragestellungen beziehen sich somit auf eine Prozesskontrolle.

Der Klimatest simuliert unter drastischen und beschleunigenden Bedingungen mehrere Faktoren:

- Den Einfluss einer längeren Lagerzeit vor dem Einbau in eine HDD.
- Auswirkungen eines Transport mittels Flugzeug oder Schiff.
- Als wichtigsten Punkt die Effekte während des Betriebs der Festplatten in einem Laufwerk, in dem über einen längeren Zeitraum Temperaturen von über 50°C erreicht werden können.

Für den FTP-.Prozess wird die lubrizierte Festplatte in einen Teststand eingebaut. Dort dreht sich die Festplatte, und ein rotierendes Band aus Aluminiumoxid wird in einen Abstand von wenigen Nanometern zur Oberfläche der Festplatte gebracht. Dies bewirkt, dass die Erhebungen auf der Festplatten oberhalb des Abstandes zum Al₂O₃-Band entfernt werden und sich nicht negativ auf den späteren Einsatz im Laufwerk auswirken.

Im praktischen Fall würden Festplatten untersucht werden, die bereits in ein Laufwerk eingebaut waren. Die PCA-Analyse könnte somit eventuell Hinweise auf die Ursachen eines Ausfalls oder Schadensbildes geben. Diese Fragestellung bezieht sich somit auf eine Qualitätskontrolle. Sowohl Prozess- als auch die Qualitätskontrolle sollen in ein Modell integriert werden.

Auf jeder Festplatte werden im Abstand von 120° auf einem festen Radius im MD-Bereich (R = 27,5 mm) drei Spektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Für alle erhaltenen Spektren werden die Integrale der entsprechenden Lubrikant-Fragmente aus der Peakliste ermittelt. Die so gewonnenen Daten werden für eine Festplatte nach Normierung auf die Gesamtintensität aller Lubrikant-Peaks über die drei Messungen gemittelt und einer PCA-Analyse unterworfen.

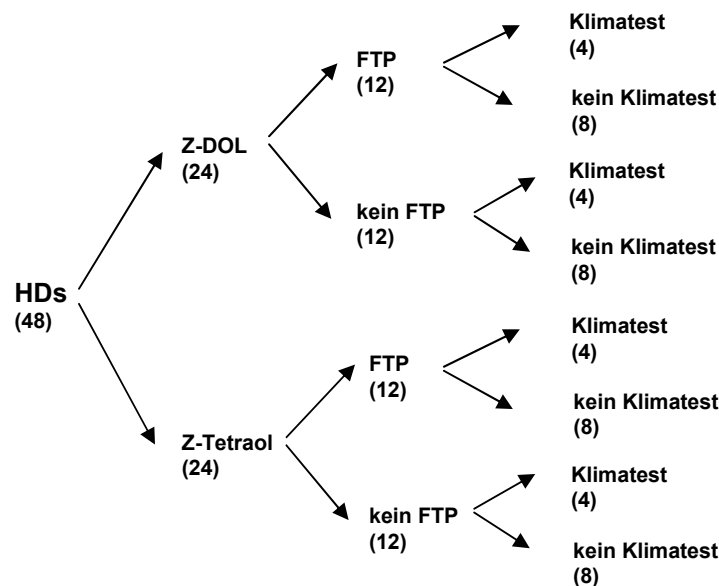


Abb. 11.11: Übersicht über die 1.PCA-Versuchsmatrix.

Dabei zeigt sich, dass der intensivste Peak aller Spektren mit einer Masse von 113 amu unter diesen Messbedingungen bereits bei einer Lubrikant-Dicke von 15 Å Sättigungseffekte aufweist. Aus diesem Grunde wird er im weiteren Verlauf für die PCA-Analyse nicht berücksichtigt, um nicht Prozessdaten mit dem Sättigungsverhalten des Detektors zu korrelieren. Abb. 11.12 zeigt die Ergebnisse dieser Auswertungen nach „mean centering“ der Messdaten und „cross validation“ mittels „leave one out“. Dargestellt sind die Scores der Hauptkomponenten 1 und 2 (PC1 + 2), die Aufschluss über das Verhältnis der Proben untereinander geben. D.h. Proben mit ähnlichen Scores für PC1 und 2 zeigen eine ähnliche Oberflächencharakteristik.

Ein Blick auf das Ergebnis der PCA-Analyse zeigt, dass die ersten beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 bereits fast 95% der vorhandenen Varianz, d.h. der in den Daten erhaltenen Information, erfassen. Zur (fast) vollständigen Beschreibung des Systems sind demnach nicht mehr über 200, sondern nur noch 2 Einzelwerte notwendig, ohne Gefahr zu laufen, wesentliche Informationen über die Proben zu vernachlässigen. Die Varianz zwischen den Proben beruht fast zu 70% in dem Unterschied zwischen Z-DOL und Z-Tetraol. Der Klimatest trägt nur mit annähernd 25% zu den beobachteten Unterschieden bei. Dies kann auf die Qualität der Festplatten bzw. den guten Korrosionsschutz durch den Lubrikant zurückgeführt werden. Oder die größere Anzahl an Proben ohne Klimatest ist ausschlaggebend für diesen Unterschied.

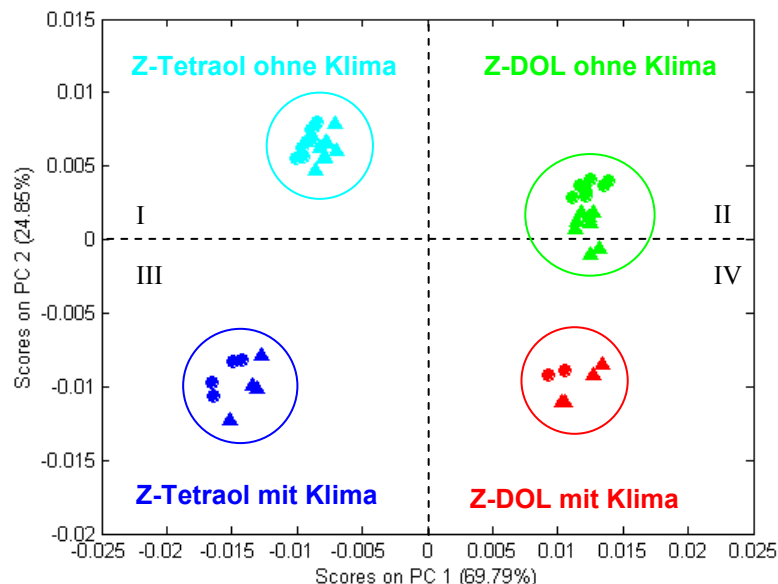


Abb. 11.12: Ergebnisse der 1.PCA-Versuchsmatrix:
Auftragung der Scores von PC2 gegen PC1.

Abbildung 11.12 zeigt eine eindeutige Clusterbildung der Festplatten in die entsprechenden Quadranten I-IV des Score-Plots der PCA-Analyse: Z-Tetraol ohne Klimatest (Cyan, I), Z-Tetraol mit Klimatest (Blau, III), Z-DOL ohne Klimatest (Grün, II), Z-DOL mit Klimatest (Rot, IV). Die erste Hauptkomponente PC1 liefert dabei ein Unterscheidungskriterium hinsichtlich des Lubrikant-Typs. Positive Scores für PC1 korrelieren mit Z-DOL-Spektren, negative mit Z-Tetraol-Spektren. Ein positiver Wert für PC2 belegt, dass die entsprechende Disk keinem Klimatest unterzogen wurde. Negative Werte deuten dagegen auf die Durchführung eines solchen Tests hin.

Proben, die einem FTP-Prozess unterzogen wurden, werden im Score-Plot durch Kreise symbolisiert. Dreiecke stellen Proben ohne FTP dar. Wie man in Abbildung 11.12 sieht, unterscheiden sich Proben mit und ohne FTP in ihren Scores für PC1 und PC2 geringfügig. Ob diese Unterscheidung bei einer größeren Anzahl von vermessenen Proben aufgrund der minimalen Differenzen zwischen den jeweiligen Scores möglich wäre, ist zu diesem Zeitpunkt zumindest fraglich. Dennoch lassen sich im Score-Plot einige interessante Beobachtungen zu dem FTP-Prozess machen.

Mit der Ausnahme von Festplatten mit Z-DOL ohne Klimatest zeigen die anderen Proben mit FTP tendenziell negativere Scores für PC1 als die entsprechenden Proben ohne FTP. Außerdem weisen alle Proben von Z-DOL ohne Klimatest und ohne FTP (grüne Dreiecke in Quadrant II) negativere Werte für die 2. Hauptkomponente auf als die Festplatten mit FTP (Z-DOL ohne Klimatest, grüne Kreise). Zwei der Proben ohne FTP weisen sogar negative Scores für PC2 auf, was eigentlich eine Zuordnung zu Proben mit einem Klimatest bedeuten würde. Eine Analyse der Loadings der beiden Hauptkomponenten könnte eine Erklärung für dieses Verhalten liefern (s. Abb. 11.13).

Die Loadings der 1. Hauptkomponente geben an, welche Peaks für die Klassifizierung von Z-DOL bzw. Z-Tetraol von Bedeutung sind. Das müssen nicht zwingend dieselben Peaks sein, die bereits in Kapitel 11.1 als Unterschiede zwischen den beiden Spektren identifiziert wurden. Dennoch erkennt man in Abbildung 12.13, dass viele dieser Peaks ($m = 71, 196, 262, 269b, 312, 313, 335, 385b, 451$) einen signifikant negativen Loading-Wert aufweisen und somit charakteristisch für Z-Tetraol-Spektren sind. Wie bereits erwähnt, weisen alle diese Fragmente Teile der Z-Tetraol-Endgruppe auf. Die negativsten Werte für PC1 befinden sich allerdings im niederen Massenbereich von 0-71 amu. Sie haben den größten Einfluss auf die Klassifizierung der Spektren bezüglich des Lubrikants Z-Tetraol. Neben $m71$ sind dies die Peaks der Massen $m = 31a$ (CF), 47 (CFO) und 63 (CFO₂), d.h. kleine Fragmente des Rückgrates des Lubrikants.

Bei den für Z-DOL bestimmenden Peaks mit den Massen $m = 85, 116, 135, 182, 201, 232, 298, 348, 411$ und 414 mit den größten positiven Werten für die Loadings von PC1 handelt es sich ausschließlich um Fragmente des Polymerrückgrates, teilweise mit Addition eines Fluoratoms ($m = 85, 135, 201$). Die höchsten Loading-Werte findet man im mittleren Massenbereich von 85-298 amu.

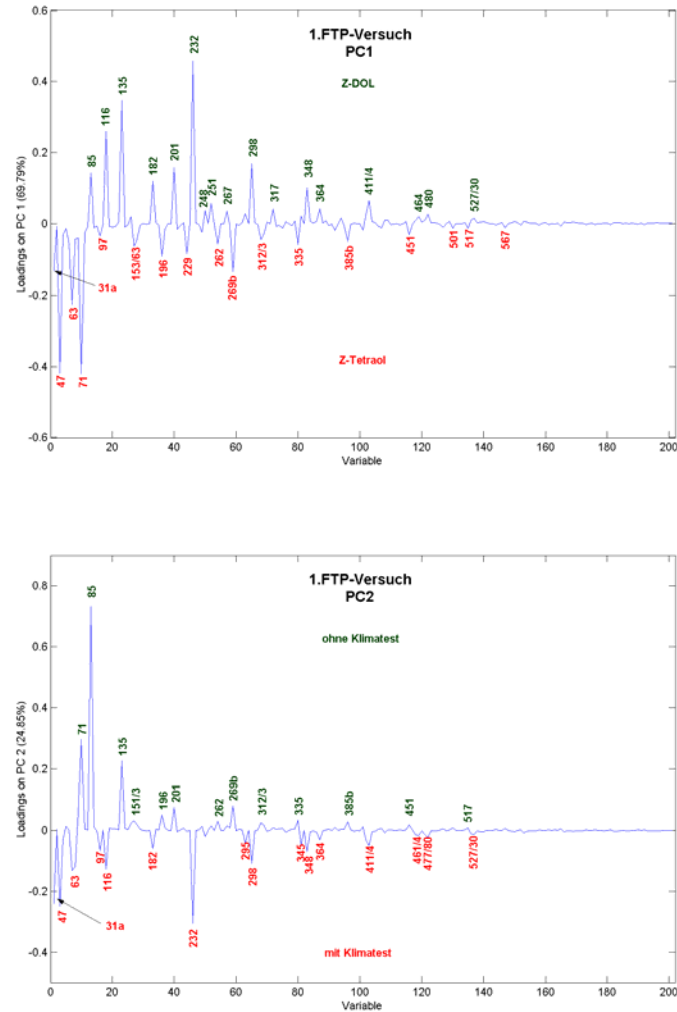


Abb. 11.13: Loadings der Scores PC1 und PC2 des 1.PCA-Versuchs.

Neben den für Z-Tetraol charakteristischen Peaks, die Teile der Endgruppe enthalten, besteht der Hauptunterschied zwischen beiden Lubrikants darin, dass für Z-Tetraol Fragmente im niederen Massenbereich, für Z-DOL allerdings Fragmente im mittleren Massenbereich bestimmend sind. Wie schon mehrfach diskutiert, kann dies mit der stärkeren Bindung des Z-Tetraols an den COC erklärt werden (4 OH-Gruppen pro Molekül statt 2 für Z-DOL).

Die Auswertung der Loadings für die 2.Hauptkomponente zeigt dagegen leider kein eindeutiges Bild. Positive Werte korrelieren mit Festplatten ohne Klimatest. Die höchsten positiven Loadings weisen die Peaks $m = 71$ (T), 85 (D), 135 (D), 196 (T), 201 (D) und 269b (T) auf. Alle anderen Peaks sind aufgrund ihres niedrigen Loading-Wertes praktisch vernachlässigbar. Ein (D) weist darauf hin, dass es sich um ein für Z-DOL charakteristisches Fragment handelt. (T) steht dementsprechend für Z-Tetraol. m_{85} , nach m_{113} der intensivste Peak sowohl im Z-DOL- als auch Z-Tetraol-Spektrum, hat auch den deutlich höchsten positiven Loading-Wert gefolgt von m_{71} und m_{135} .

Peaks mit negativen Loadings sind charakteristisch für Festplatten mit Klimatest. In diesem Fall sind dies $m = 31a$ (T), 47 (T), 63 (T), 116 (D), 182 (D), 232 (D), 298 (D), 345, 348 (D), 411 (D) und 414 (D) mit m_{232} mit dem negativsten Wert neben m_{31a} und m_{47} . Keiner dieser Peaks könnte auf eine Oxidation einer oder mehrerer Endgruppen zurückgeführt werden (s. Peak-Liste im Anhang D). Alle diese Peaks sind Teile der Wiederholeinheiten des Rückgrats.

Der jeweils höchste Peak für positive und negative Loadings ist ein Z-DOL-Fragment. Die höchsten positiven Loading-Werte liegen im Massenbereich von 71-135 amu, die negativsten befinden sich im untersten Massenbereich 0-63 amu, der negativste allerdings bei 232 amu. Welche Faktoren und Prozesse die beobachteten Fragmentierungsmuster hervorrufen, kann mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden. Um die Frage zu klären, worin sich Festplatten mit und ohne Klimatest unterscheiden, wird ein zweiter FTP-Versuch durchgeführt (s. Kap. 11.3.2).

Wie bereits zuvor beobachtet, weisen Proben mit FTP tendenziell negativere Werte für die 1.Hauptkomponente auf. Der Unterschied ist allerdings gering. Dennoch bedeutet dies nach der Interpretation der Loading-Plots, dass sie eine stärkere Fragmentierung und damit eine stärkere Bindung an den COC aufweisen. Mehrere Veröffentlichungen stellen die Theorie auf, dass die Bindung des Lubrikants nicht nur über Wechselwirkungen mit an der Oberfläche befindlichen polaren Gruppen erfolgt, sondern auch über durch den Sputterprozess entstandenen freien Bindungen des Kohlenstoffs („dangling bonds“) [P.Kas04], [P.Kas01b], [N.Shu01], [N.Shu00], [R.Wal00], [R.Wal99], [K.Pas99], [Z.Zha96]. Der FTP-Prozess kann Material an der Oberfläche des COCs abtragen und somit dem Lubrikant die Reaktion mit ansonsten tiefer liegenden und sterisch nicht erreichbaren Bindungsstellen erleichtern. Dies würde die stärkere Bindung der FTP-Proben erklären. Für Z-Tetraol-Proben müsste dieser Effekt dann wegen der vier endständigen OH-Gruppen stärker ausfallen als für Z-DOL. Dies kann man jedoch im vorliegenden nicht ohne weiteres bestätigen. Entweder der Effekt ist zu gering oder die Anzahl an Proben ist zu klein, um eine eindeutige Aussage treffen zu können. Eine weitere Möglichkeit ist jedoch, dass Lubrikant-Moleküle durch den FTP-Prozess selbst oder durch Folgereaktionen (s. Abb. 1.5) fragmentiert werden.

Z-DOL-Festplatten ohne Klimatest und ohne einen FTP-Prozessschritt weisen zum Teil ebenso negative Werte für PC2 auf wie Proben, die einem Klimatest unterzogen wurden. Ohne die durch den FTP-Prozess hervorgerufene stärkere Bindung an den COC scheinen diese Proben anfälliger für die Folgen von Umwelteinflüssen zu sein, wie sie durch den Klimatest simuliert werden. Der FTP-Prozess scheint also nicht nur aus tribologischer Sicht sinnvoll zu sein. Eine tiefer gehende Diskussion über die Auswirkungen des Klimatests auf den Lubrikant wäre an dieser Stelle rein spekulativ und wird deswegen nicht durchgeführt.

11.3.2 2.PCA-Versuch

Eigentlich sollte die 2.Versuchsmatrix die Reproduzierbarkeit der PCA-Analyse unter Beweis stellen. Da jedoch im ersten Versuch keine zufrieden stellende Interpretation der Ergebnisse für den Klimatest gefunden werden konnte, liegt der Fokus dieser Experimente mehr auf der Untersuchung der Auswirkungen des Klimatests auf den Lubrikant. Abbildung 11.14 zeigt den Aufbau der zweiten PCA-Versuchsmatrix.

Für die Klimatests werden diesmal deutlich mehr Disks eingesetzt (6 bzw. 8). Die zwei nicht für die Klimatests eingesetzten Festplatten dienen daher mehr als interner Standard. Um den Einfluss der Geräteparameter auf die Ergebnisse der PCA aufzuzeigen, werden außerdem verschiedene Beschussbedingungen der Oberfläche eingesetzt: Lange (27,5 ns), mittlere (25 ns) und kurze (22,5 ns) Pulsweiten für die Einzelstrahlen der Gallium-Ionen. Die Vermessung der Proben und die Prozessierung der Ergebnisse erfolgen wie im 1.PCA-Versuch. Für alle erhaltenen Spektren werden die Integrale der entsprechenden Lubrikant-Fragmente aus der Peakliste ermittelt und die so gewonnenen Daten nach Normierung auf die Gesamtintensität aller Lubrikant-Peaks mittels einer PCA-Analyse ausgewertet. Die Lubrikant-Dicke liegt wiederum bei ca. 15 Å. Peak m113 wird aus o.g. Gründen nicht mit in die Auswertung der Daten einbezogen.

Abb. 11.15 zeigt die Ergebnisse dieser Auswertungen nach „mean centering“ der Messdaten und „cross validation“ mittels „leave one out“. Dargestellt sind die Scores der Hauptkomponenten 1 und 2 (PC1 + 2).

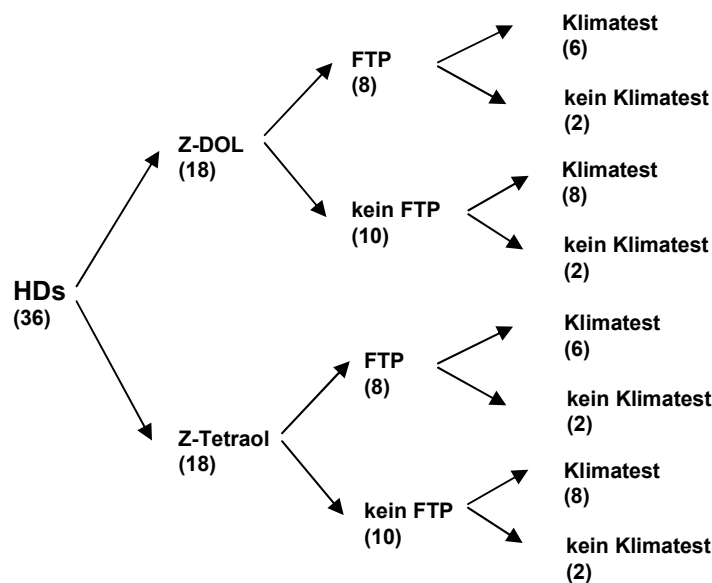


Abb. 11.14: Übersicht über die 2.PCA-Versuchsmatrix.

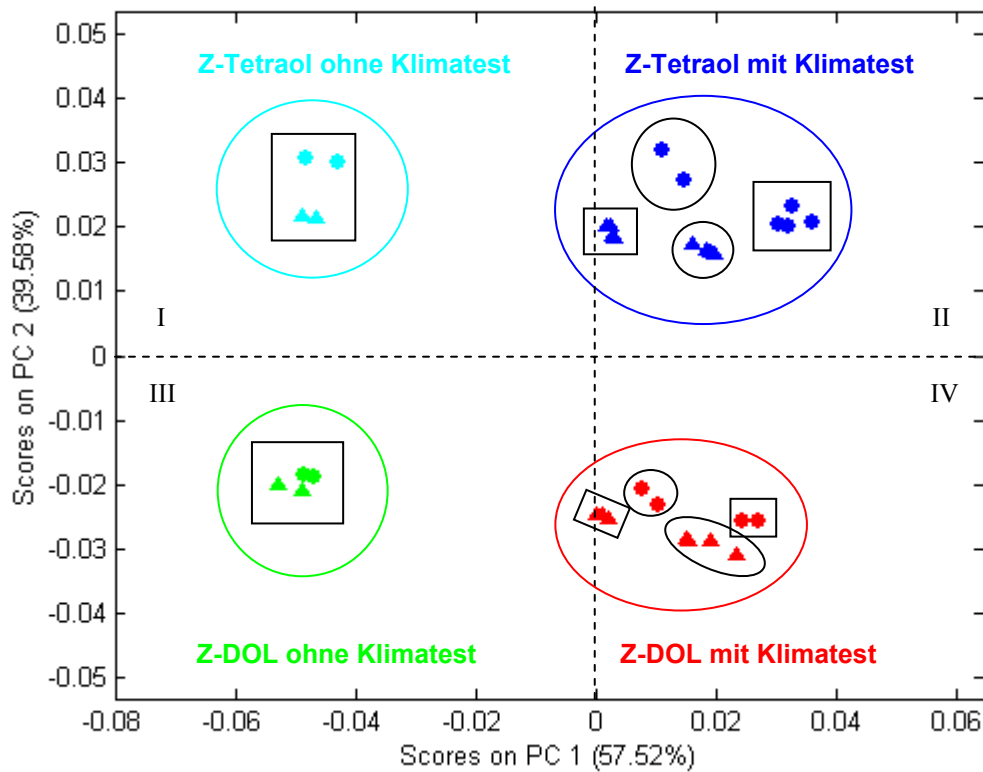


Abb. 11.15: Ergebnisse der 2.PCA-Versuchsmatrix:
Auftragung der Scores von PC2 gegen PC1.

Das Ergebnis der PCA-Analyse zeigt, dass die ersten beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 bereits über 97% der vorhandenen Varianz, d.h. der in den Daten erhaltenen Information, erfassen. Wie im Falle des 1.PCA-Versuchs sind demnach zur vollständigen Beschreibung des Systems nicht mehr über 200, sondern nur noch 2 Einzelwerte notwendig, ohne Gefahr zu laufen, wesentliche Informationen über die Proben zu vernachlässigen.

PC1 liefert nun im Gegensatz zum 1.Versuch ein Unterscheidungskriterium hinsichtlich des Klimatests. Ein positiver Wert belegt, dass die entsprechende Festplatte einem Klimatest unterzogen wurde. Negative Werte deuten auf die Abwesenheit eines solchen Tests hin. Positive Scores für PC2 korrelieren im 2.Versuch mit Z-Tetraol-Spektren, negative mit Z-DOL-Spektren. Abbildung 11.15 zeigt eine eindeutige Clusterbildung der Disks in die entsprechenden Quadranten I-IV des Score-Plots der PCA-Analyse: Z-Tetraol ohne Klimatest (Cyan, I), Z-Tetraol mit Klimatest (Blau, II), Z-DOL ohne Klimatest (Grün, III), Z-DOL mit Klimatest (Rot, IV).

Die erste Hauptkomponente erfasst bereits 57,5% der im System erhaltenen Varianz. Da im 2.PCA-Versuch deutlich mehr Festplatten in einem Klimatest eingesetzt wurden, muss man davon ausgehen, dass der Hauptunterschied zwischen den Proben seine Ursache im Klimatest haben sollte. Trotzdem tragen der Unterschied zwischen den Z-DOL- und Z-Tetraol-Spektren noch mit fast 40% zur Varianz in der Versuchsgruppe bei.

Proben, die einem FTP-Prozess unterzogen wurden, werden im Score-Plot wiederum durch Kreise symbolisiert. Dreiecke stellen Proben ohne FTP dar. Wie man sieht, kann man auch in dieser Versuchsmatrix geringe Unterschiede zwischen diesen Proben erkennen. Der Unterschied zwischen den Proben, die einem FTP unterzogen wurden, und den unbehandelten Proben ist bei den mit Z-Tetraol lubrizierten Festplatten jeweils deutlicher ausgeprägt als bei Z-DOL. Dies ist eine Bestätigung der in der Auswertung des 1.PCA-Versuchs aufgestellten These, dass durch den FTP-Prozess eine stärkere Bindung des Lubrikants an den COC erfolgt und dieser Effekt für Z-Tetraol deutlicher ausgeprägt sein sollte. Ein weiterer Hinweis hierfür ist, dass alle Proben mit FTP positivere Loadings für PC2 aufweisen, d.h. sich mehr wie eine mit Z-Tetraol lubrizierte Festplatte verhalten. Man sollte allerdings nicht die unbekanntenen Auswirkungen des FTP-Prozesses auf die Stabilität des Lubrikants vernachlässigen. Proben ohne Klimatest werden nur mit mittlerer Pulslänge von 25 ns vermessen. Für Proben aus dem Klimatest werden dagegen sowohl Pulslängen von 25 ns (im Diagramm mit einem schwarzen „□“ eingerahmt) als auch 27,5 ns verwendet (im Diagramm mit einem schwarzen „O“ markiert). Die Verlängerung der Pulslängen wirkt sich für Proben mit und ohne FTP unterschiedlich aus: Während bei FTP-Proben längere Pulszeiten einen negativeren Wert für PC1 bewirken, ist für Proben ohne FTP genau das Gegenteil der Fall, die Werte für PC1 werden positiver.

Vor der näheren Interpretation der Ergebnisse des Scores-Plots werden erst noch die Ergebnisse der Loadings der beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 vorgestellt (s. Abb. 11.16).

Die positiven Loadings der 1.Hauptkomponente, die mit Proben mit Klimatest korrelieren, sind auf wenige Peaks im unteren Massenbereich bis 116amu beschränkt: $m = 31a, 47, 63, 85, 97$ und 116. Für höhere Massen gibt es keine Loadings mit einem positiven Vorzeichen. Proben ohne Klimatest weisen negative Loadings für PC1 auf. Dies sind u.a. $m = 135, 182, 201, 229, 232, 295, 298, 345, 348, 411$ und 414, also Peaks des mittleren Massenbereichs. Für den 2.FTP-Versuch sind somit auch Peaks für Festplatten ohne Klimatest charakteristisch, die in der ersten Matrix mit Proben mit Klimatest korrelierten ($m = 182, 232, 298, 345, 348, 411$ und 414).

Die Peaks, die für Z-DOL oder Z-Tetraol charakteristisch sind, stimmen für beide FTP-Versuche überein. In der 2.FTP-Matrix haben die Loadings der Peaks, die Fragmente der Z-Tetraol-Endgruppe enthalten, allerdings geringere Beträge als im ersten Versuch. Dafür weisen die kurzen Fragmente höhere Beträge auf (PC2 des 2.FTP-Versuchs; $m = 47, 63, 71, 97$). Die Beiträge von Peaks mit einer Masse größer 100 amu sind praktisch vernachlässigbar. Ein ähnliches Verhalten ist für Z-DOL-Proben zu beobachten. Die negativen Loadings des zweiten FTP-Versuchs weisen geringere Beträge auf als während der ersten Messung. Die negativsten Loadings zeigen die Peaks der Masse 85 und 135 gefolgt von m_{232} , der im 1.Versuch noch den höchsten negativen Loading-Wert für eine Z-DOL-Probe aufgewiesen hatte.

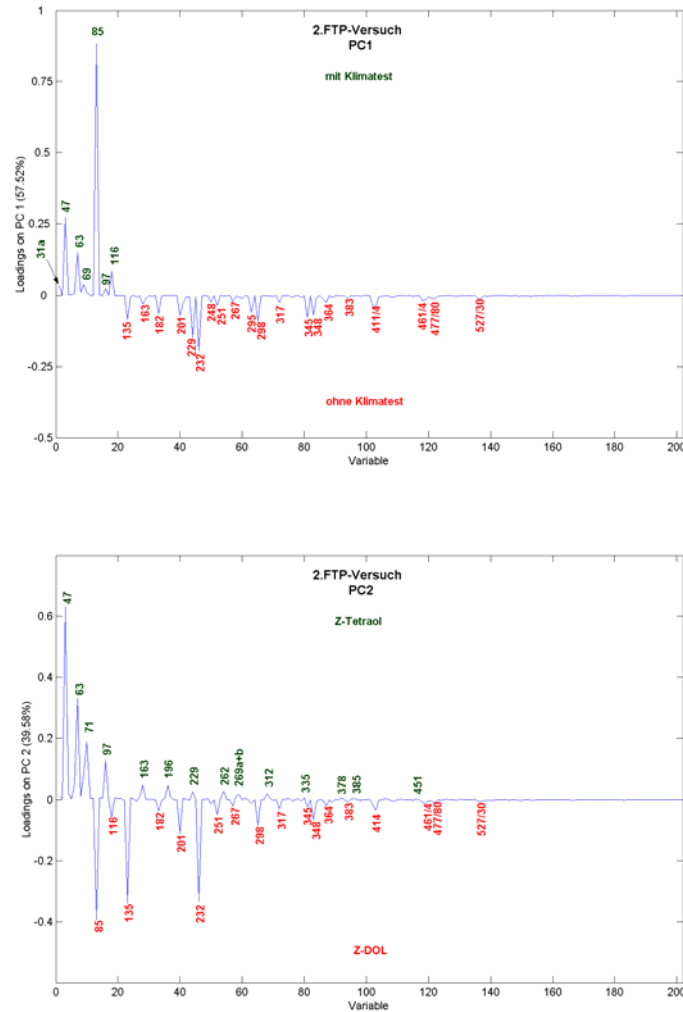


Abb. 11.16: Loadings der Scores PC1 und PC2 des 2.PCA-Versuchs.

Der Unterschied der Loadings für Z-Tetraol und Z-DOL zwischen den beiden FTP-Versuchen hat eine einfache Erklärung. In der 2.Versuchsmatrix werden neben mittleren (25 ns) auch längere Galliumpulse (27,5 ns) zum Beschuss der Oberfläche eingesetzt. Dies hat eine höhere Ga-Ionendichte pro Flächeneinheit und damit eine erhöhte Fragmentierung des Lubrikants zur Folge. Die Loadings kleinerer Fragmente werden damit sowohl für Z-DOL als auch Z-Tetraol höhere Beträge annehmen, während die der mittleren und höheren Massenbereiche abnehmen.

Die Erfahrung aus den Auswertungen der bisherigen Versuche zeigt, dass eine stärkere Fragmentierung seine Ursachen sowohl in einer stärkeren Anbindung des Lubrikants an den COC als auch in einer dünneren Lubrikant-Schichtdicke haben kann. Ergebnisse anderer Forschungsgruppen, die sich mit dem Thema der Wasseradsorption auf Festplatten mit unterschiedlichen Lubrikants beschäftigen, zeigen allerdings, dass steigende Luftfeuchtigkeiten zu einer erhöhten Mobilität der Lubrikants führen [N.Shu03], [R.Lei00]. Diese werden vom

Wasser von ihren Bindungsstellen verdrängt („debonding“) und können außerdem über Wasserstoffbrückenbindungen Wassermoleküle an ihre Endgruppen adsorbieren. Der Klimatest wird dementsprechend keine Verstärkung der Lubrikant-Bindung an den COC bewirken. P. Kasai und V. Raman vergleichen in ihren Experimenten direkt das Verhalten von Z-DOL und Z-Tetraol unter variierenden Luftfechtigkeiten bei Raumtemperatur [P.Kas04]. Sie kommen im Gegensatz zu den vorher genannten Veröffentlichungen zu dem Schluss, dass nur Z-DOL einen „debonding“-Effekt zeigt und Z-Tetraol aufgrund der stärkeren Anbindung an den COC davon nicht beeinflusst wird. Die in den beiden FTP-Versuchen ermittelten Daten widersprechen jedoch dieser These. Durch das „debonding“ müsste Z-DOL einen deutlich stärkeren Effekt hinsichtlich des Klimatests aufweisen. D.h. die für den Klimatest charakteristischen Scores müssten größere Beträge aufweisen als die entsprechenden Z-Tetraol-Proben. Wie in den Abbildungen 11.12 und 11.15 zu sehen, ist dies nicht der Fall. Die Auswirkungen des Klimatests sind für beide Lubrikant-Arten in etwa gleich bzw. Z-DOL-Proben zeigen minimal positivere Loadings für PC1 als Z-Tetraol.

Die stärkere Fragmentierung der Lubrikants nach dem Klimatest muss demnach durch dünnere Lubrikant-Schichten hervorgerufen werden. Durch den mobilen Lubrikant-Anteil und durch den „debonding“-Effekt könnten die Lubrikants unter den extremen Bedingungen des Klimatests so genannte Nanodroplets bilden. Dies wären kleine Bereiche stark erhöhter Lubrikant-Dicken. Demgegenüber würden größere Flächenanteile entstehen, die sehr dünne Lubrikant-Schichten aufweisen. Die Summe dieser Effekte würde die starke Zunahme der kleineren Fragmente durch den Klimatest erklären, da die dünneren Lubrikant-Schichten eine sehr viel größere Fläche aufwiesen als die der Nanodroplets.

Die Lubrikant-Dicke liegt mit 15 Å unterhalb der „dewetting“-Dicke [T.Kar03]. Dieser Effekt tritt für Oberflächen auf, deren Lubrikant-Schichten eine Monolage übersteigen. Die Proben sollten also keine Nanodroplet-Bildung aufweisen. Allerdings wurden die zugrunde liegenden Versuche von A. Khurshudov und R.J. Waltman unter „Normalbedingungen“ durchgeführt (Raumtemperatur und nicht näher spezifizierte Luftfeuchtigkeit) [A.Khu01b]. Drastische Bedingungen wie im Klimatest könnten daher durchaus zur Nanodroplet-Bildung führen.

Proben, die keinem FTP-Prozess unterzogen werden, sollten demnach positivere Loadings für PC1 aufweisen. Wie bereits angesprochen, ist dies für lange Ga-Pulse der Fall. Mittlere Pulslängen zeigen jedoch den entgegen gesetzten Effekt. Sowohl Z-DOL- als auch Z-Tetraol-Oberflächen ohne FTP haben Loadings für PC1 nahe Null. Sie weisen somit keine für einen Klimatest üblichen Kennzeichen auf. Dies ist mit den bisherigen Ergebnissen nicht vereinbar. Allerdings zeigt ein Blick auf den Versuchsaufbau, dass es während des Klimatests trotz der Umlufffunktion im Klimaschrank zu positionsabhängigen Unterschieden zwischen den Proben kommen kann. Die Z-DOL- und Z-Tetraol-Festplatten werden in je einer Box à 25 Positionen gestellt. Während des 1.FTP-Versuchs kamen nur jeweils acht Proben pro Lubrikant in eine Box. Somit ist genug Platz für zwei freie Positionen zwischen den einzelnen Festplatten. Für die je 14 Proben der 2.Versuchsmatrix ist nicht einmal der

Platz für eine freie Position. Da diese jeweils nach dem gleichen Muster in die Boxen gestellt werden, sieht man dieselben positionsabhängigen Effekte für Z-DOL und Z-Tetraol.

Der Klimatest soll die Umwelteinflüsse auf die Festplatten und somit auch den Lubrikant nicht nur simulieren, sondern auch stark beschleunigen, um schnelle Aussagen über die Qualität der Produkte machen zu können. Wartet man längere Zeit, sollten sich die Proben ohne Klimatest in ihren Oberflächeneigenschaften denen mit Klimatest angleichen. Konkret heißt das, die Loadings für PC1 sollten einen positiveren Wert annehmen. Festplatten, die bereits einem Klimatest unterzogen wurden, sollten ebenfalls noch höhere Loadings zeigen als die ohnehin schon hohen Ausgangswerte.

Daher werden einige Proben zwei Monate nach der ersten Messung erneut mittels ToF-SIMS untersucht. Die Proben wurden in der Zwischenzeit bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von 20-40% in einem Schrank in verschlossenen Boxen gelagert. Abbildung 11.17 stellt diese Ergebnisse zusammen mit den früheren Ergebnissen dar. Die Proben mit FTP-Prozess aber ohne Klimatest werden mit kurzen und langen Ga-Pulsen vermessen. Proben mit Klimatest mit kurzen, mittleren und langen Pulszeiten.

Die Auswertung der Experimente ohne Klimatest bestätigt die Vermutung, dass die Scores für PC1 mit der Zeit positivere Werte annehmen. Dieser Effekt ist wiederum für Z-DOL und für längere Pulse stärker ausgeprägt als für Z-Tetraol oder kurze Pulszeiten. Unter „normalen“ Umgebungsbedingungen stellt die stärkere Bindung des Z-Tetraols an den COC somit einen erhöhten Schutz vor Umwelteinflüssen dar.

Die Ergebnisse der einem Klimatest unterzogenen Proben widersprechen den vorher angestellten Überlegungen völlig. Unabhängig von der Pulslänge weisen alle Proben Scores für PC1 auf, die sogar noch negativere Werte besitzen als die Festplatten ohne Klimatest, die direkt nach dem Herstellungsprozess vermessen wurden. Dieser Effekt ist für längere Pulszeiten weitaus stärker ausgeprägt. Proben mit FTP haben geringfügig negativere Loadings für PC1 als Festplatten ohne FTP, mit Ausnahme von Z-Tetraol mit kurzen Pulslängen.

Wie bereits in Kapitel 9 bei der Auswertung der Adsorptionsmessungen mit unterschiedlichen Versuchstemperaturen dargelegt wurde, bewirkt eine Temperaturerhöhung eine verstärkte Diffusion der Metallionen aus der Magnetspeicherschicht. Diese Ionen wie B, Cr, Co oder Ru (bzw. deren Oxide) verbleiben nach dem Klimatest und dem Verdunsten des Wassers auf der Oberfläche der Festplatten und bieten nicht nur neue Adsorptionsstellen für Kontaminationen, sondern auch für die Lubrikant-Moleküle. Diese binden dann nicht mehr nur an den COC, sondern, wie die experimentellen Daten zeigen, auch an diese Metallionen. Eine schwächere Bindung an den COC ist die Ursache für die beobachtete Erhöhung der Signalintensitäten im mittleren Massenbereich (hier nicht explizit gezeigt) und die damit verbundenen negativere Scores für PC1. Verstärkt wird dieser Effekt während der Lagerzeit noch durch Adsorption von Substanzen aus der Umgebungsluft an den COC. Freie Bindungsstellen des Kohlenstoffs werden somit für den Lubrikant blockiert.

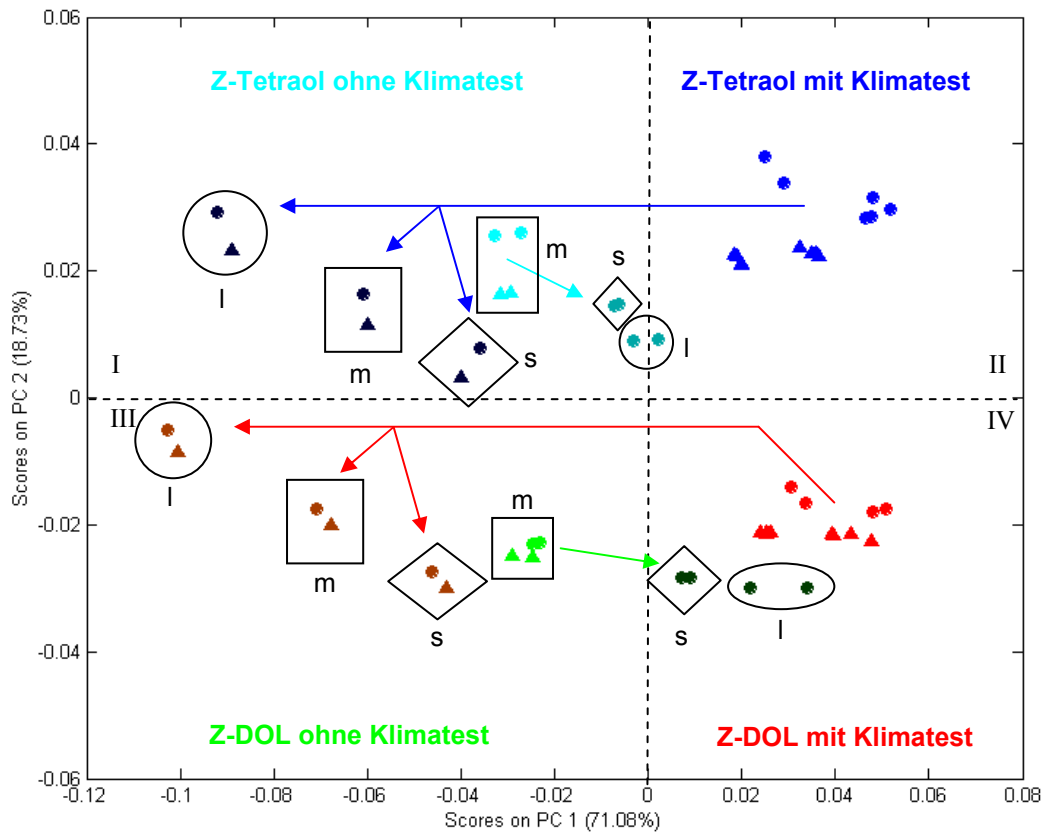


Abb. 11.17: Ergebnisse der 2.PCA-Versuchsmatrix: Auftragung der Scores von PC2 gegen PC1 inklusive der Nachmessungen nach zwei Monaten.

Aufgrund der geringeren Anzahl an endständigen OH-Gruppen zeigt Z-DOL eine minimal erhöhte Tendenz zu diesem Verhalten als Z-Tetraol. Außerdem fördert die Bindung des Lubrikants an die Metallionen anscheinend nicht die Bildung von Nanodroplets wie das Debonding durch Wassermoleküle. Es kommt nur zu einer erhöhten Mobilität des Lubrikants und nicht zur Phasenseparation.

Durch den FTP-Prozess wird die Gesamtoberfläche durch den Abtrag von Rauigkeiten geringfügig verkleinert. Bei gleicher Diffusion stehen somit mehr Metallionen pro Fläche zur Verfügung. Proben mit FTP zeigen daher einen minimal höheren Effekt als Oberflächen ohne FTP-Prozess.

Die Diffusion der Metallionen führt auch schon während des Klimatests neben der hohen Luftfeuchtigkeit und Temperatur zu einer erhöhten „debonding“-Rate. Dadurch wird die Mobilität der Lubrikant-Moleküle und damit die Bildungswahrscheinlichkeit für Nanodroplets weiter erhöht.

11.4 Zusammenfassung der ToF-SIMS-Messungen

Die Spektren von Z-DOL und Z-Tetraol unterscheiden sich nur in sehr wenigen, meist intensitätsschwachen Peaks, die Teile der Z-Tetraol-Endgruppe enthalten. Die Hauptpeaks für beide Lubrikants sind auf Fragmente des übereinstimmenden Polymerrückgrates zurückzuführen. Spektren lassen sich daher auf den ersten Blick nicht sehr einfach unterscheiden. Die in den Spektren enthaltenen Informationen lassen sich aber nach Erstellen einer Peak-Liste und eines entsprechenden Modells ausnutzen, um quantitative und qualitative Aussagen über unbekannte Proben zu treffen.

Dabei zeigt sich im Falle der PLS, dass quantitative Aussagen über einen Lubrikant nur mit einem Modell getroffen werden können, das mit demselben Lubrikant erstellt wurde. Z-DOL-Modelle ergeben aufgrund der unterschiedlichen Steigungen der Kalibriergeraden für Z-Tetraol zu niedrige, Z-Tetraol-Modelle für Z-DOL zu hohe Schichtdicken. Die Loadings der 1. Latenten Variablen, die für Z-Tetraol 99% und für Z-DOL 96% der im System enthaltenen Varianz enthalten, zeigen, dass Fragmente im unteren Massenbereich bis 120 amu mit niedrigen Lubrikant-Dicken korrelieren. Dies ist auf eine stärkere Fragmentierung der dünneren Schichten zurückzuführen, in denen angeregte Moleküle weniger mit Nachbarn durch Stöße relaxieren können als in Systemen mit höheren Dicken. Bruchstücke im mittleren Massenbereich von 120-400 amu sind daher charakteristisch für höhere Lubrikant-Dicken. Mit diesen Informationen lässt sich die radiale Lubrikant-Verteilung von in HDDs eingesetzten Festplatten quantitativ bestimmen. Proben mit Z-DOL als Lubrikant weisen dabei einen starken Anstieg der Lubrikant-Dicke zum äußeren Radius hin auf („Lubrikant-Rampe“). Festplatten mit Z-Tetraol zeigen diesen Effekt wegen der stärkeren Bindung an den COC erst bei sehr vielen höheren Umdrehungsgeschwindigkeiten.

Die PCA hilft nicht nur, Festplatten mit Z-DOL oder Z-Tetraol bzw. mit und ohne Klimatest in Gruppen („Cluster“) aufzuteilen. Selbst geringe Prozessvariationen wie das Final Tape Polishing (FTP) oder unterschiedliche Beschusszeiten mit Ga-Ionen können mittels der PCA detektiert werden. Die Auswertung der Loading-Plots der ersten beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 gibt dabei detaillierte Aussagen über die zugrunde liegenden Ursachen der Unterschiede. Diese sind in nahezu allen Fällen auf die unterschiedliche Bindungsstärke der beiden Lubrikants an den COC und das damit verbundene differierende Fragmentierungsverhalten zurückzuführen. Die Auswertung der Ergebnisse der Versuchsmatrizen zeigt, dass Z-Tetraol bis zu einem gewissen Grad einen besseren Schutz gegen Umwelteinflüsse aufweisen sollte als Z-DOL. Unter Extrembedingungen wie dem Klimatest mit 50°C und 70% Luftfeuchtigkeit kann aber kein signifikanter Unterschied zwischen den Lubrikants mehr detektiert werden.

Abschließend kann man feststellen, dass man mit den statistischen Auswertemethoden PLS und PCA hervorragende Analyse-Tools besitzt, um geringe Prozessvariationen und Lubrikant-Dickenänderungen im Sub-Nanometerbereich sicher und reproduzierbar zu detektieren.

Kapitel 12

Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe dieser Doktorarbeit werden die Quarzmikrowaage (QCM) und die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) in Verbindung mit statistischen Datenauswertungsmethoden (PCA und PLS) auf ihre Eignung hinsichtlich der Anforderungen der Magnetspeicherindustrie getestet. Der prinzipielle Aufbau eines Festplattenlaufwerkes und die stetige Weiterentwicklung aller Komponenten erfordern analytische Messmethoden, die in der Lage sind, die Auswirkungen von Prozessänderungen nicht nur zu detektieren, sondern auch zu quantifizieren.

Die QCM liefert reproduzierbare Ergebnisse mit hoher Genauigkeit (Messfehler $< \pm 0,5 \text{ ng/cm}^2$) und eignet sich damit im besonderen Maße für die zuvor genannten Anforderungen. Mit Hilfe der QCM kann man durch Bestimmung der jeweiligen Adsorptionsisothermen variierenden Depositionsparametern des COCs unterschiedliche Oberflächeneigenschaften zuordnen und deren zeitliche Entwicklung verfolgen bzw. den Einfluss eines Lubrikants dokumentieren. Die Adsorptionstheorie von Adolphs ermöglicht die Bestimmung der Monolagenkapazitäten n_{mono} und der Energetik der Adsorption. Anhand dieser Daten lassen sich Modelle über die Bindungsverhältnisse der verwendeten Testsubstanz Stearinsäuremethylester an den COC erstellen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Isothermen von ARC-Kohlenstoffschichten zeigt, dass die Diffusion von Metallionen aus der Magnetspeicherschicht wie Cr, Co oder Ru eine entscheidende Rolle für das Adsorptionsverhalten spielt. In den beschriebenen Experimenten nimmt die adsorbierte Menge an Testsubstanz mit zunehmender Temperatur nicht wie erwartet ab, sondern stark zu. Dabei bilden die Metallionen bzw. deren Oxide neue Adsorptionszentren. Dieser Effekt ist so stark, dass Oberflächen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften schon ab Messtemperaturen von ca. 55°C annähernd identische Adsorptionsisothermen aufweisen. Der Vergleich der Adsorptionseigenschaften von magnetron-gesputterten COCs und ARC-COCs zeigt keine gravierenden Unterschiede, die dem Einsatz des ARC-Verfahrens in der Magnetspeicherindustrie widersprechen.

Adsorptionsmessungen mit SO_2 und flüssigen Ätzmedien führten zur Entwicklung von zwei Verfahren für das Recycling von Festplattensubstraten aus Glas und zu einem Patent und einer Patentanmeldung. Sowohl für Schwefeldioxid als auch für Natriumhypochlorit beginnt die Reaktion fast überwiegend an den ungeschützten Außenseiten der Festplatte (ID und OD) am NiAl-Seed-Layer. Im Falle des SO_2 hat die Luftfeuchtigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität des Recyclingprozesses. Werden die recycelten Substrate wiederum besputtert, bestehen alle diese Festplatten die magnetischen oder Klimatests, jedoch nicht den Gleitheittest. AFM-Messungen zeigen zu hohe Rauheitswerte dieser Festplatten, die auf nicht abgelöste Reste der Schichten aus dem ersten Sputterprozess hindeuten. Abhilfe könnte ein optimierter Recycling-Prozess oder ein Polierschritt schaffen.

Mit Hilfe der statistischen Analyseverfahren PLS und PCA kann man die Daten aus ToF-SIMS-Messungen von Z-DOL und Z-Tetraol reproduzierbar und mit großer Sensitivität auswerten, obwohl sich die Spektren der beiden Lubrikants nur in sehr wenigen, meist intensitätsschwachen Peaks, die Teile der Z-Tetraol-Endgruppe enthalten, unterscheiden. Nach der Vermessung von Proben bekannter Lubrikant-Dicke kann man durch eine PLS-Analyse Regressionsmodelle zur Dickenbestimmung unbekannter Proben erstellen. Dabei zeigt sich, dass Modelle, die anhand von Z-DOL-Proben erstellt werden, nur auf Proben angewendet werden können, die Z-DOL als Lubrikant aufweisen. Dasselbe gilt für Z-Tetraol-Modelle. Die Loadings der 1. Latenten Variablen (LV1) erlauben die Identifikation der für die Schichtdickenunterschiede relevanten Peaks. Praktische Anwendungen für diese Modelle bestehen in der Identifikation und Quantifizierung inhomogener Lubrikant-Verteilungen auf Festplattenoberflächen im Sub-Nanometerbereich.

Die PCA befähigt den Anwender auf einer objektiven Basis nicht nur Proben nach übereinstimmenden Oberflächeneigenschaften in entsprechende Gruppen („Cluster“) einzuordnen, sondern auch anhand der Loading-Plots Peaks zu identifizieren, die für eine bestimmte Eigenschaft charakteristisch sind. Die in den beiden PCA-Versuchsreihen detektierten Unterschiede zwischen den Proben sind hauptsächlich auf die stärkere Bindung des Z-Tetraols an den COC zurückzuführen. Dies führt zu einer stärkeren Fragmentierung des Lubrikants im Vergleich zu Z-DOL. Selbst geringe Prozessvariationen wie das Final Tape Polishing (FTP) oder variierende Beschusszeiten mit Ga-Ionen können im Score-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten PC1 und PC2 unterschieden werden. Messungen an Proben, die einem Klimatest unterzogen wurden, schließen den Kreis zu den Adsorptionsmessungen: Auch hier ist die Diffusion von Metallionen verantwortlich für die Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der Festplattenoberflächen.

Abschließend kann man feststellen, dass geringe Prozessvariationen und Lubrikant-Dickenänderungen im Sub-Nanometerbereich mit PCA und PLS sicher und reproduzierbar detektiert werden können.

In der vorliegenden Dissertation werden eindrucksvoll die analytischen Möglichkeiten der Quarzmikrowaage und der Kombination der sehr sensitiven ToF-SIMS-Messungen mit statistischen Auswertemethoden aufgezeigt. Beide Verfahren sind aufgrund der dargestellten Daten den zukünftigen Herausforderungen der Analytik in der Magnetspeichertechnologie bestens gewachsen.

Anhang

A. Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, mich bei all denen zu bedanken, die zum Gelingen der Experimente und zur Erstellung dieser Dissertation einen wesentlichen Beitrag geleistet haben.

Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt möchte ich für die Betreuung seitens der Universität danken. Ohne seine Unterstützung wäre es nicht möglich gewesen, diese Dissertation extern im Materiallabor der IBM in Mainz zu erstellen. Für seine Geduld und seine Hilfe trotz der manchmal schwierigen Situation durch die Betreuung über eine größere Entfernung bin ich sehr dankbar.

Herrn Dr. Johannes Windeln danke ich für die fachliche Betreuung von Seiten der IBM und sein unermüdliches Engagement, mir bei fachlichen und organisatorischen Problemen mit Rat und vor allem Tat zur Seite zu stehen. Trotz großer Terminnot und seines Arbeitspensums hat er immer Zeit für ein persönliches Gespräch gefunden, was ich ebenso wie seinen menschlichen Umgang sehr zu schätzen weiß.

Herr Dr. Michael Wahl hat mich mit großer fachlicher Kompetenz in die Geheimnisse der ToF-SIMS-Messungen eingeführt. Er hat es verstanden, mir in kurzer Zeit so viel Wissen zu vermitteln, dass es mir möglich war, die instrumentellen Möglichkeiten des komplexesten Analysegeräts des Materiallabors selbständig für meine Dissertation zu nutzen. Für die hervorragende Betreuung und die daraus entstandene persönliche Freundschaft bin ich ihm überaus dankbar.

Herrn Dr. Heinz Hilgers danke ich für die fachlichen Diskussionen im Rahmen des BMBF-Projektes „Kubisches Bornitrid und Kohlenstoffnitrid“ und die vielen wertvollen Ratschläge für die Adsorptionsversuche.

Herrn Charles Brown danke ich dafür, dass er mir die Quarzmikrowaage zur Verfügung gestellt hat.

Herrn Dr. Alan Spool gilt mein Dank für seine Hilfe bei der Einführung in die multivariate Analyse.

Herrn Rainer Schworm danke ich für die ESCA-Messungen.

Frau Ursula Engler und den Herrn Dr. Andreas Wienss und Gerhard Siemers verdanke ich die AFM-Aufnahmen. Vor allem Andreas hat mir mit seinen fachlichen und privaten Ratschlägen sehr weiter geholfen.

Den übrigen Mitarbeitern des Materiallabors danke ich für die überaus nette Aufnahme in das Team und die stetige Bereitschaft, mir in fachlichen und organisatorischen Fragen sofort

zu helfen. Einen solchen Teamgeist und eine solche angenehme Arbeitsatmosphäre wird man nicht allzu oft vorfinden. Auch den Mitarbeitern der anderen Abteilungen sei für ihre Unterstützung während der Recyclingversuche gedankt. Vor allem Frau Irene Springer und Herr Dr. Schneider haben sich sehr für die Durchsetzung der Versuche und die Bereitstellung von Ressourcen eingesetzt.

2x Marc, Ralph, Bernd, Frederik und Heinz danke ich für die vielen gemeinsamen Stunden, die sich nicht mit der Dissertation, sondern der Ertüchtigung des (manchmal hochprozentigen) Geistes beschäftigt haben.

Der Firma ION-TOF GmbH in Münster und vor allem Herrn Sven Kayser danke ich für die Unterstützung und für die kostenlose Bereitstellung der Software IonSpec Application zur Auswertung der ToF-SIMS-Spektren.

Allen Mitarbeitern des MPI für Chemie in Mainz danke ich für die überaus freundliche und zuvorkommende Unterstützung und die Bereitstellung der Vakuumanlage für die SO₂-Adsorptionsversuche.

Meiner Mutter und meinem verstorbenen Vater danke ich für ihre Unterstützung, die mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht hat.

Besonders für meinen Vater würde ich mir wünschen, er könnte diese Zeilen noch lesen.

Aber der größte Dank gilt meiner Ehefrau Regina, die viele Höhen und Tiefen miterleben und erleiden musste, und trotzdem zu mir gehalten hat. Du warst - und bist natürlich immer noch - ein großer Rückhalt.

B. Literaturverzeichnis

A

- [A.Ada90] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1990
[A.Akh90] A. Akhtar, R. Salvi, V.K. Sikka, *Metal. Mater. Trans. A* 30 (1990) 335
[A.Ben94] A. Benninghoven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 1023 (1994)
[A.Bög99] A. Böge (Hrsg.), *Das Techniker Handbuch: Grundlagen und Anwendungen der Maschinebau-Technik*, 15., überarb. und erw. Aufl., Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg, 1999
[A.Bur96] A. Burnam et al., *J. Chemometrics* 1996, 10, 31
[A.Cla70] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York and London, 1970, p.17
[A.Dab90] A. Dabrowski, M. Jaroniek, *Adv. Colloid Interface Sci.* 31(1990) 155
[A.Dab01] A. Dabrowski, *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135
[A.Del98] A. Delcorte, P. Bertrand, *Surf. Sci.* 412/413, 97 (1998)
[A.Del99] A. Delcorte et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 189, 133 (1999)
[A.Euc14] A. Eucken, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 16 (1914) 345
[A.Hös88] A. Höskuldsson, *J. Chemometrics* 1988, 2, 211
[A.Khu01] A. Khurshudov, R.J. Waltman, *Wear* 251 (2001) 1124
[A.Khu01b] A. Khurshudov, R.J. Waltman, *Trib. Lett.*, Vol. 11, No. 3-4, 2001, 143
[A.Les99] A. Leson, H. Hilgers, *Phys. Blätter* 55 Nr. 11 (1999) 63
[A.Lor87] A. Lorber et al., *J. Chemometrics*, 1(19), 1987
[A.Men99] A.K. Menon, *Tribology Vol.9, ASME Proceedings* 1999, 1
[A.Nei94] A.V. Neimark, *Journal of Colloid and Interface Science* 165, 91 (1994)
[A.Spo96] A.M. Spool, P.H. Kasai, *Macromolecules* 1996, 29, 1691
[A.Rah77] A. Rahmel, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, 1.Aufl., Weinheim, New York, Verlag Chemie, 1977

B

- [B.Bhu96] B. Bhushan, *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices*, Springer, New York, 2nd ed., 1996
[B.Cha80] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Wiley and Sons, 1980
[B.Hag94] B. Hagenhoff et al., *Adv. Mater.* 6, 142 (1994)
[B.Hag97] B. Hagenhoff, D. Rading, *Handbook of Surface and Interface Analysis*, ed. By J.C. Rivière et al., New York, USA, p.209 (1997)
[B.Jüt95] B. Jüttner et al., *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology – Fundamentals and Applications*, Chapter 3, Noyes Publications, 1995
[B.Mar89] B.A. Martin, H.E. Hager, *Velocity Profile on Quartz Crystals oscillating in Liquids*, *J. Appl. Phys.* 65 (7) 2630, 1989
[B.Sch98] B.C. Schwede, *Rechnerunterstützte Interpretation von SIMS-Spektren*, Dissertation, Universität Münster (Westfalen), 1998
[B.Tay97] B.K. Tay, X. Shi, L.K. Cheah, D.I. Flynn, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 199
[B.Tom00] B. Tomcik et al., *Thin Solid Films* (2000) 173
[B.Wis] B.M. Wise, N.B. Gallagher, *PLS_Toolbox 2.1, Handbook*
[B.Zha98] B. Zhang, J. Ying, B. Wei, *Data Storage* 1, (1998) 49

C

- [C.Aha95] C. Aharoni, *Langmuir* 1995, 11, 1744
[C.Aha98] C. Aharoni, *Langmuir* 1998, 14, 3339
[C.Bha98] C.S. Bhatia et al., *J. Tribol.* 120 (1998) 795
[C.Bha99] C.S. Bhatia et al., *IEEE Trans. Mag.* 35 No.2 (1999) 910
[C.Bre95] C.E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1995, 1-280
[Cir93] *Circulus M12 Manual*, Balzers Process Systems, 1993
[C.Lu84] C. Lu, *Application of the Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance*, Elsevier, New York, 1984
[C.Lu72] C.S. Lu, O. Lewis, *J. Appl. Phys.* 43(11) 4385, 1972

- [C.Gao97] C. Gao, P. Dai, IEEE Trans. Magn. 1997, 33, 3118
 [C.Plo77] C. Plog et al., Surf. Sci. 67, 565 (1977)
 [C.Sum79] Jack C. Summers, Environ. Sci. Technol., 13, 321 (1979)
 [C.Tie94] C. Tien, *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994
 [C.Tsa00] C. Tsai et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 209 (2000) 157
 [C.Weil62] C. Weissmantel, Werkstoffe und Korrosion, 13, 682, (1962)

D

- [D.Bri86] D. Briggs, M.J. Hearn, Vacuum 1986, 36, 1005
 [D.Bri00] D.A. Briggs et al., Surf. Interface Anal. 29, 303 (2000)
 [D.Cha13] D.L. Chapman, Phil. Mag. 26 (1913) 475
 [D.Eve58] D.H. Everett, The Structure and Properties of Porous Materials, in D.H. Everett, F.S. Stone (Eds.), X Symp. Colston Research Soc. Univ. Bristol, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, p. 95
 [D.Fow90] D.E. Fowler et al., Anal. Chem. 1990, 62, 2088-2092
 [D.Fow00] D.E. Fowler, R.H. Geiss, IEEE Trans. Magn. 2000, 36, 133
 [D.Gra02] D.J. Graham, B.D. Ratner, Langmuir 2002, 18, 5861
 [D.Hay64] D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, 2nd ed., Butterworths, London, 1964
 [D.Hen86] D. Henderson, in: A.F. Silva (Ed.), *Trends in Interfacial Electrochemistry*, D. Reidel, 1986, 473
 [DIN50900] DIN 50900 Blatt 1, Beuth Verlag, Berlin, 1981
 [D.Joh91] D. Johannsmann, *Einsatz von Quarz-Resonatoren und Ellipsometrie zur viskoelastischen Charakterisierung von dünnen Schichten und Adsorbaten*; Dissertation, Mainz, 1991
 [D.Li94] D.Li et al., Surf. Coat. Technol. 1994, 68/69, 611
 [D.Mas97] D.L. Massart et al., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier Science, Amsterdam, 1997, p. 52 and p.519
 [D.Mor76] D.F. Morrison, *Multivariate Statistical Methods*, McGraw Hill, New York, 1976
 [D.Rus00] D.D. Ruscio, Automatica 36 (2000) 831
 [D.Rut84] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, J. Wiley & Sons, New York, 1984
 [D.Sap90] D.D. Saperstein, L.J. Lin, Langmuir 1990, 6, 1522
 [D.Spe99] D. Speliotis, Data Storage 1 (1999) 25
 [D.You62] D.M. Young, A.D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962

E

- [E.Kun64] E. Kunze, A. Schwabe, *Beitrag zur Passivität des Nickels*, Corrosion Science, Vol. 4, 1964, 109
 [E.Nie89] E. Niehuis et al., J. Vac. Sci. Technol. A 7, 1823 (1989)
 [E.Ray00] E. Raymundo-Piñero et al., Carbon 2000, 38, 335
 [E.Sat90] E. Sato, T. Murata, Corrosion (Houston) 46(11) 934 (1990)

F

- [F.Cot85] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 1. Nachdruck der 4.Aufl., 1985, S. 568ff.
 [FHM] Fachhochschule Merseburg, Arbeitsgruppe Umweltmesstechnik am Fachbereich Informatik und Angewandte Naturwissenschaften, *Umweltmesstechnik*, Lehrmaterial zum Gebrauch an der Fachhochschule Merseburg
 [F.Köt98] F. Kötter, A. Benninghoven, Appl. Surf. Sci. 133, 47 (1998)
 [F.Krö64] F.A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964
 [Fom00] Fomblin Z Derivatives, Product Data Sheet, Ausimont (2000)
 [F.Rou99] F. Rouquerol et al., *Adsorption by Powders, Porous Solids*, Academic Press, London, 1999
 [F.Sol77] F. Solymosi, *Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in the solid Phase*, Wiley, 1977
 [F.Tal95] F. Talke, Wear 190 (1995) 232

G

- [G.Bao98] G. Bao, S.F.Y. Li, *Langmuir* 1998, 14, 1263
[G.Car83] G. Carter, J. Michl, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 209/210 1 (1983)
[G.Cer93] G.F. Cerofolini, N. Re, *The Mathematical Theory of Adsorption on Non-Ideal Surfaces*, Riv. Nuovo Cimento 16 (7) (1993) 1
[G.Cer96] G.F. Cerofolini, *Surf. Sci.* 366 (1996) 597
[G.Flo67] G. Florianowitsch et al., *Electrochim. Acta* 12, 879 (1967)
[G.Gil98] G. Gillen, S. Roberson, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12, 1202 (1998)
[G.Gou10] G. Gouy, *J. Phys.* 9 (1910) 457
[G.Hal48] G.D. Halsey jr., *J. Chem. Phys.*, 16, 931, (1948)
[G.Liu02] G. Liu et al., *Surf. Sci.* 505 (2002) 295
[G.Pha96] G. Pharr et al., *Appl. Phys. Lett.* 68 No.5 (1996) 779
[G.Gro97] G.S. Groenewold et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 163, 185 (1997)
[G.Sau59] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206, 1959
[G.Sau64] G. Sauerbrey, Amplitudenverteilung und elektrische Ersatzdaten von Schwingquarzplatten (AT-Schnitt), *Archiv. Elek. Übertragung*, 18, 617, 1964
[G.Sch70] G. Schaly in: E. Matijevic (Ed.), *Surface and Colloid Science*, Vol. 2, Wiley, New York, 1970, p. 155
[G.Tyn98] G. Tyndall et al., *Tribology Lett.* 1998, 4, 103
[G.Vur92] G. Vurens et al., *Langmuir* 1992, 8, 1165
[G.Wed70] G. Wedler, *Adsorption: Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption*, Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1970
[G.Wed87] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, Weinheim, New York, VCH, 1987, 394ff

H

- [H.Bub02] H. Bubert, H. Jenett (Eds.), *Surface and Thin Film Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002
[H.Dub97] Begr. von H. Dubbel. W. Beitz, K.-H. Grote (Hrsg.), *Taschenbuch für den Maschinenbau, Dubbel*, 19. Auflage, Berlin: Springer, 1997
[H.Fre87] H. Frey, G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, 1987
[H.Gna99] H. Gnaser, *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*, Vol. 146 of Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin (1999)
[H.Grä67] H. Gräfen, H. Spähn, *Chem.-Ing.-Techn.* 39 525 (1967)
[H.Kae90] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle* 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1990
[H.Mar89] H. Martens, T. Næs, *Multivariate calibration*, Wiley, New York, 1989
[H.Mar97] H. Marsh et al. (Ed.), *Introduction to Carbon Technology*, University of Alicante, Alicante, 1997
[H.Lee93] H. J. Lee et al., *Vac. Sci. Technol. A*, 11 (1993), 711
[H.Oec95] H. Oechsner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 143, 271 (1995)
[H.Pic62] H. W. Pickering et al., *Corrosion*, 230t-239t (June 1962)
[H.Röh99] H. Röhl, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1999
[H.Sel96] H. Sellers, E. Shustorovich, *Surf. Sci.* 356 (1996) 209
[H.Sel97] H. Sellers, E. Shustorovich, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 119 (1997) 367
[H.Urb87] H. Urbassek, J. Michl, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 22, 480 (1987)
[H.Wol75] H. Wold, *Soft modeling by latent variables: The non-linear iterative partial least squares (NIPALS) approach*, in: M.S. Bartkett, J. Gani (Eds.), *Perspectives in probability and statistics*, Academic Press, New York, 1975

I

- [I.Ble90] I.V. Bletsos et al., *Anal. Chem.* 1990, 62, 1275
[IBM01] IBM Abschlussbericht zum BMBF-Projekt „Kubisches Bornitrid und Kohlenstoffnitrid – Schichtmaterialien für innovative Werkzeuge, magnetische Speicher und Glasprodukte“, Förderkennzeichen 03N1034A5; M. Neuhäuser und H.Hilgers, Mainz 2001
[I.Bro96] I.G. Brown et al., *Surf. Coat. Technol.* 84 (1996) 550
[I.Lan18] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1461

[I.Rit99] I.M. Ritchie et al., *Adv. Colloid Interface Sci.* 80 (1999) 183

J

- [J.Ado94] J. Adolphs, *Thermodynamic Description of Adsorption*, Dissertation, Universität Essen, 1994. In *Forschungsbericht aus dem Fachbereich Bauwesen* 61, ISSN 0947-0921
- [J. Ado96a] J. Adolphs, M.J. Setzer, *Journal of Colloid and Interface Science* 180, 70-76 (1996)
- [J. Ado96b] J. Adolphs, M.J. Setzer, *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 443-448 (1996)
- [J. Ado98] J. Adolphs, M.J. Setzer, *Journal of Colloid and Interface Science* 207, 349-354 (1998)
- [J.Boc70] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum, New York, 1970
- [J.Cha03] J.T. Chang et al., *Wear* 255 (2003) 162
- [J.Che07] J. Cheng et al., *J Am Soc Mass Spectrom* 2007, 18, 406-412
- [J.Con02] J.B. Condon, *Microporous and Mesoporous Materials* 53 (2002) 21
- [J.deB29] J.H. de Boer, C. Zwikker, *Z. Phys. Chem.*, B3, 407 (1929)
- [J.Goo89] J. Goodisman in: J.O'M. Bockris et al. (Eds), *Modern Aspects of Electrochemistry*; Vol. 20, Plenum, New York, 1, 1989
- [J.Inc84] J. Inchaouh et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 61, 153 (1984)
- [J.Isr92] J.N. Israelichvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992
- [J.Jac91] J.E. Jackson, *A User's Guide to Principal Components*, Wiley, New York, 1991
- [J.Kei94] J. Keinonen et al., *Nucl. Instr. Meth. B* 88, 382 (1994)
- [J.Kip65] J.J. Kipling, *Adsorption from Solution of Non-Electrolytes*, Academic Press, London, 1965
- [J.Kor87] J. Koryta, J. Dvorak, *Principles of Electrochemistry*, Wiley, Chichester, 1987
- [J.Lla03] J.L. Llanos et al., *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 8448
- [J.Lou01] J.M.C. Lourenço et al., *Chemical Physics Letters* 336 (2001) 431
- [J.Mil02] J. Milewska-Duda, J.T. Duda, *Appl. Surf. Sci.* 196 (2002) 115
- [J.Osc82] J. Oscik, *Adsorption*, Ellis Horwood, Chichester, PWN, Warsaw, 1982
- [J.Par95] J. Partick (Ed.), *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London, 1995
- [J.Rob99] J. Robertson, *Tribology Vol. 9, ASME Proceedings* 1999, 39
- [J.Rob01] J. Robertson, *Thin Solid Films* 383 (2001) 81
- [J.Rod99] J.A. Rodriguez, J. Hrbek, *Acc. Chem. Res.* 32 (1999) 719
- [J.Rod01] J.A. Rodriguez et al., *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 454
- [J.Rue94] J. Ruehe et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 53, 825
- [J.Smi00] J.H. Smith, *IDEMA Tribology Symposium* 2000, 79
- [J.Vic01] J.C. Vickerman, D. Briggs, *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications and Surface Spectra Limited, 2001
- [J.Wag74] J.B. Wagner, *Defects and Transport in Oxides*, (M.S. Seltzer, R.I. Jaffee (Eds.)), Plenum Press, New York, p. 283, 1974
- [J.Wes86] J. West, *Basic Corrosion and Oxidation*, 2nd Ed., Ellis Harwood, Chichester, 1986
- [J.Win01] J. Windeln, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 167
- [J.You67] J.F. Young, *J. Appl. Chem.* 17, 1967
- [J.Zad88] J. Zadowski in *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker (Ed.), Dekker, New York, 1988, Vol. 21
- [J.Zel34] J. Zeldowitsch, *Acta Physicochim. URSS* 1 (1934) 961
- [J.Zha03] J. Zhang et al., *Wear* 254 (2003) 321-331

K

- [K.Ash97] K. Ashar, *Magnetic Disk Drive Technology*, IEEE Press, 1997
- [K.Bee87] K. Beebe, K. Kowalski, *Anal. Chem.* 1987, 59, 1007
- [K.Bee98] K.R. Beebe et al., *Chemometrics: A practical guide*; John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [K.Hau66] K. Hauße, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966
- [K.Heu58] K. Heusler, *Z. Elektrochemie* 62, 582 (1958)
- [K.Joh00] K. Johns, G. Stead, *Journal of Fluorine Chemistry* 104 (2000) 5
- [K.Kom00] K. Komvopoulos, *Wear* 238 (2000) 1
- [K.Liu99] K.S.S. Liu et al., *J. Phys. Chem. B* 103, 3195 (1999)
- [K.Pas99] K. Paserba et al., *Langmuir* 1999, 15, 1709
- [K.Vol70] K.E. Volk, *Nickel und Nickellegierungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1970, S. 287ff und 356ff

[K.Yam95] K. Yamamoto, K. Hosoya, *Mat. Sci. and Eng. A* 198 (1995) 239

L

- [L.Blu81] L. Blum, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1902
[L.Bru97] L.W. Bruch et al., *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, chapter 2, Clarendon Press, Oxford, 1997
[L.Cor97] L. Cornaglia, A.J. Gellman, *J. Vac. Sci. Technol.* 1997, 15(5), 1
[L.Cor98] L. Cornaglia, A.J. Gellman, *Adv. Info. Stor. Sys.* 1998, 8, 57
[L.Eri99] L. Eriksson et al., *Introduction to Multi- and Megavariable Data Analysis using Projections Methods (PCA&PLS)*; Umetrics AB; Umea, 1999, p. 87
[L.Han99] L.L. Haney, D.E. Riederer, *Anal. Chim. Acta* 397 (1999) 225
[L.Hua97] Liji Huang et al., *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 33, 6 (1997) 4551
[L.Swa94] L.W. Swanson, *Appl. Surf. Sci.* 76/77, 80 (1994)
[L.Zhu01] L. Zhu, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 37, no. 4, July 2001
[L.Zhu02] L. Zhu, T. Liew, T.C. Chong, *Appl. Surf. Sci.* 189 (2002) 53

M

- [M.And03] M. Andre, *Anal. Chem.* 2003, 75, 3460
[M.Bay96] M.R. Bayoumi, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 54, no. 6, 879, 1996
[M.Bor00] M. Borowko (Ed.), *Computational Methods in Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York and Basel, 2000
[M.Bül85] M. Bülow, *Z. Chem. [Leipzig]* 25 (1985) 81
[M.Doe96] M.F. Doerner, R.L. White, *MRS-Bulletin* 9 (1996) 28
[M.Don98] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77 (1998) 137
[M.Dub47] M.M. Dubinin, L.W. Radushkevich, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* 55 (1947) 327
[M.Dub75] M.M. Dubinin, *Adsorption and Porosity*, Military Technical Academy, Warsaw, 1975
[M.Fon88] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3. ed., McGraw-Hill, New York (1988)
[M.Hoi92] M. Hoinks et al., *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 2653
[M.Ish04] M. Ishikawa et al., *Appl. Surf. Sci.*, 231-232 (2004) 332-335
[M.Jar98] M. Jaroniec, R. Madey, *Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, chapter 7, Elsevier, Amsterdam, 1998
[M.Joh95] M.L. Johnson, D.E. Mikkola, R.N. Wright, *Intermetallics* 3 (1995) 389
[M.Kag59] M.G. Kaganer, *Zh. Fiz. Khim.* 33, 2202 (1959)
[M.Kha03] M. Khalfaoui et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 350
[M.Nas96] M. Nastasi et al., *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
[M.Neu01] M. Neuhäuser, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2001
[M.Pol14] M. Polanyi, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 16 (1914) 1012
[M.Pol16] M. Polanyi, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 18 (1916) 55
[M.Pou63] M. Pourbaix, *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Gauthers-Villars, Paris, 1963
[M.Rut99] M. Ruths, S. Granick, *J. phys. Chem. B* 1999, 103, 8711
[M.Sch06] M. Schröder, Dissertation, Universität Münster, 2006
[M.Set95] M.J. Setzer, *Interaction of Water with Porous Materials*, Universität Essen, 1995. In *Forschungsbericht aus dem Fachbereich Bauwesen* 64, ISSN 0947-0921.
[M.She03] M. Shen et al., *Langmuir* 2003, 19, 1692
[M.Tho68] M.W. Thompson, *Philos. Mag.* 18, 377 (1968)
[M.Ton98] M.F. Toney et al., *IEEE Trans. Magn.*, 1998, 34, 1774
[M.Wag02] M. Wagner et al., *Anal. Chem.* 2002, 74, 1824
[M.Yan94] M. Yanigisawa, *Tribol. Trans.* 1994, SP-36, 25
[M.Yan97] M.M. Yang et al., *IEEE Trans. Magn.*, 1997, 33, 3145

N

- [N.Bir83] N. Birks, G.H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1983
[N.Shu01] N. Shukla et al., *Langmuir* 2001, 17, 2395-2401
[N.Shu00] N. Shukla et al., *Langmuir* 2000, 16, 6562

O

[O.Ste24] O. Stern, Z. Elektrochem. 30 (1924) 508

P

- [P.Fri85] P.H. Fries, G.N. Patey, J. Chem. Phys. 82 (1985) 429
[P.Gel86] P. Geladi, B.R. Kowalski, Anal. Chim. Acta, 185(1), 1986
[P.Joe94] P. Joeris, Dissertation, Universität Hamburg, 1994
[P.Kas98] P. Kasai, A. Spool, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 7331
[P.Kas01] P. Kasai, V. Raman, A. Spool, IBM Almaden, 2001 (IBM interne Veröffentlichung)
[P.Kas01b] P. Kasai, A. Spool, IEEE Transactions on Magentics, Vol. 37, No.2, March 2001
[P.Kas04] P. Kasai, V. Raman, Tribology Lett. 16 (1-2) 29-36, 2004
[P.Kof66] P. Kofstad, High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, 1966
[P.Kri98] P. Kritzer, *Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen. Einfluss der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert und Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten*, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6168, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998
[P.Lac75] P.A. Lachenbruch, *Discriminat Analysis*, Hafner Press, New York, 1975
[P.Li00] P. Li, L.M. Ng, J. Liang, Surface Science 469 (2000) 1
[P.Pre91] P.D. Prewett, G.L.R. Mair, Focused Ion Beams from Liquid Metal Ion Sources, Research Studies Press, Taunton (1991)
[P.Sch02] P. Schießl, *Stahl + Korrosion*, Scriptum zur Grundvorlesung in Baustoffkunde, TU München, 2002
[P.Sch89] P.A. Schweitzer (Ed.), *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2. ed., Marcel Dekker, New York (1989)
[P.Sie94] P. Siemroth, T. Schülke, T. Witke, Surf. Coat. Technol. 68-69 (1994) 314
[P.Sig93] P. Sigmund (Ed.), „*Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules (SPUT92)*“, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 43, Copenhagen (1993)

Q

[Q.Dai97] Q. Dai et al., Langmuir 1997, 13, 4401

R

- [R.Beh91] R. Behrisch, K. Wittmaack (Eds.), *Sputtering by Particle Bombardment III*, Springer, Berlin (1991)
[R.Ber68] R.W. Berry, P.M. Hall, M.T. Harris, *Thin Film Technology*, van Nostrand, 1968
[R.Box95] R.L. Boxman, D.M. Sanders, P.J. Martin (eds.), *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology – Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, 1995
[R.Bun94] R.F. Bunshah (ed.), *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, 1994
[R.Coo83] R.G. Cooks, K.L. Busch, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 53, 11 (1983)
[R.Def66] R. Defay et al., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London, 1966
[R.Fow52] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1952
[R. Hae87] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil 1: Beschichtungen von Oberflächen*, Springer Verlag, 1987
[R.Hen94] René Henrion: *Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*, Berlin, Springer, 1994
[R.Joh89] R.E. Johnson et al., Phys. Rev. B 40, 49 (1989)
[R.Kra98] R. Kramer, *Chemometric techniques for quantitative analysis*; Marcel Dekker: New York, 1998.
[R.Lei00] R.Z. Lei, A.J. Gellman, Langmuir 2000, 16, 6628
[R.Lei01] R.Z. Lei, A.J. Gellman, Langmuir 2001, 17, 6240
[R.Ree74] R.M. Reeves, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 9, Plenum, New York, 1974, 239

- [R.Wal99] R.J. Waltman et al., in: C.S. Bathia (Ed.), *Interface tribology towards 100Gbits/in²*, ASME, 1999
- [R.Wal00] R.J. Waltman, *Chem. Mater.* 2000, 12, 2039-2049
- [R.Wan95] R.-H. Wang et al., *IEEE Trans. Magn.*, 1995, 31, 2919
- [R.Woo00] R. Wood, *IEEE Trans. Mag.* 36 (2000) 36
- [R.Yan97] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London, 1997
- [R.Zar98] R. Zaric et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 174, 155 (1998)
- [R.Zsi11] R. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.* 71 (1911) 356

S

- [S.And95] S. Anders et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 383 (1995)* 453
- [S.And97] S. Anders, I. Brown, D. Bogy, C.S. Bathia, *Data Storage* 10 (1997) 31
- [S.Bru38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [S.deJ93] S. de Jong, *Chemom. Intell. Lab. Syst* 18 (1993) 251
- [S.Fuj96] S. Fujimaki et al., *Vac. Sci. Technol A*, 1996, 14(1), 194
- [S.Gre67] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York, 1967
- [Sho67] Shockley, Curran, Koneval, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 41, 985, 1967
- [S.Sak85] S. Sakaki et al., *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4358
- [S.Wol87] S. Wold et al., 10987, 2, 37
- [S.Zha99] S. Zhang et al., *J. Mater. Proc. Technol.* 89-90 (1999) 556

T

- [T.Ame92] T. Amemiya et al., *IEEE Trans. Map. Jpn.* 7, 722 (1992).
- [T.Bur91] T.D. Burleigh, *Corrosion (Houston)* 47(2) 89 (1991)
- [T.Gre03] T. Grehl, *Dissertation, Universität Münster*, 2003
- [T.Hil52] T.L. Hill, *Adv. Catal.*, 4, 211 (1952)
- [T.Hos97] T. Hoshi et al., *Appl. Surf. Sci.* 121-122 (1997) 146
- [T.Jir98] T. Jirsak et al., *Surf. Sci.* 418 (1998) 8
- [T.Jir99] T. Jirsak et al., *Surf. Sci.* 426 (1999) 319
- [T.Kar00] T.E. Karis, *Journal of Colloid and Interface Science* 225, 196 (2000)
- [T.Kar03] T.E. Karis, M.A. Tawakkul, "Water Adsorption and Friction on Thin Magentic Recording Disks", preprint No. AM03-4, presented at the 58th Annual Meeting of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers in New York City, April 28 – May 1, 2003
- [T.Kit92] T. Kita, *Tribology Trans.* 35 (1992) 551
- [T.Par85] T. Paryczak, *Gas Chromatography in the Study of Adsorption and Catalysis*, Ellis Horwood, Chichester, PWN, Warsaw, 1985
- [T.Sch96] T. Schülke, *Dissertation, Technische Universität Dresden*, 1996
- [T.Sch99] T. Schülke et al., *Surf. Coat. Technol.* 120-121(1999) 226
- [T.Wel98] T. Welzel, *Dissertation, Technische Universität Chemnitz*, 1998

U

- [U.Bri01] U. Brill, *Korrosion und Korrosionsschutz: Nickel, Cobalt und Nickel- und Cobalt-Basislegierungen*, Veröffentlichung der Krupp VDM GmbH, 2001
- [U.Eva60] U.R. Evans, *The corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1960

V

- [V.Bot82] V.E. Bottom, *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1982
- [V.Bru89] V. Brusica et al., *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 42
- [V.Ink00] V.N. Inkin et al., *Diam. Rel. Mat.* 9 (2000) 715
- [V.Nov88] V. Novotny, N. Staud, *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Soi. Technol.* 135 (12) (1988) 2931
- [V.Per94] V.H. Perez-Luna et al., *J. Biomed. Mater. Res.* 1994, 28, 1111
- [V.Sik92] V.K. Sikka, J.T. Mavity, K. Anderson, *Mater. Sci. Eng. A* 153 (1992) 712

W

- [W.Cad46] W.G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw Hill, New York, London, 1946
[W.Fri80] Friend, W. Z., *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, New York, 1980, 136-198
[W.Gar01] W. Gardner et al., *Anal. Chem.* 2001, 73, 596
[W.Ger89] W. Gerhard, C. Plog, *Z. Phys. B, Cond. Matt.* 54, 59 and 71 (1989)
[W.Har44] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366 (1944)
[W.Lan84] W. Lange et al., *Surf. Sci.* 136, 419 (1984)
[W.Mas48] W.P. Mason, *Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics*, Van Nostrand, Princeton, 2. Ed, 1948
[W.Rud92] W. Rudzinski, D.H. Everett, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London, 1992
[W.Rud97] W. Rudzinski et al., *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1997
[W.Ste93] W.A. Steele, *Chem. Rev.* 93 (1993) 2355
[W.Szy89] W. Szymczak, K. Wittmaack, *J. Phys. C2*, 75 (1989)
[W.Weil81] W. Weißbach, *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*, 8. Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1981
[W.Win83] W. Windig et al., *Anal. Chem.* 1983, 55, 81

X

- [X.Eyn99] X.V. Eynde, P. Bertrand, *Appl. Surf. Sci.* 1999, 141, 1

Y

- [Y.Abe03] Y. Abe, H. Okuhira, *Appl. Surf. Sci.* 203-204 (2003), 175
[Y.Bae70] Y. Baer et. al., *Solid State Commun.* 8 (1970) 517
[Y.Chu98] Y.-W. Chung, C.S. Bhatia, *Data Storage* 6 (1998) 47
[Y.Fre46] Y.L. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, The Clarendon Press, Oxford 1946

Z

- [Z.Zha96] Z. Zhao, B. Bhushan, *Wear* 202 (1996) 50

C. Lubrikant-Fragmente

1.) Endgruppen

- Z-DOL**

D-Fragmente der Endgruppe	Abkürzung	Masse
HO-CH ₂ -CF ₂ -O	D ₁	97
O-CH ₂ -CF ₂ -O	DT ₁	96
CH ₂ -CF ₂ -O	DT ₂	80
CF ₂ -CH ₂ -OH	D ₁ '	81
CF ₂ -CH ₂ -O	DT ₁ ' = DT ₂	80
CF ₂ -CH ₂	DT ₂ '	64

- Z-Tetraol**

T-Fragmente der Endgruppe	Abkürzung	Masse
HO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T ₁	171
CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T ₂	154
CH(OH)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T ₃	140
CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T ₄	123
CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T ₅	110
O-CH ₂ -CF ₂ -O	DT ₁	96
CH ₂ -CF ₂ -O	DT ₂	80
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	T ₁ '	155
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂	T ₂ '	138
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH(OH)	T ₃ '	124
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH	T ₄ '	107
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂	T ₅ '	94
CF ₂ -CH ₂ -O	DT ₁ ' = DT ₂	80
CF ₂ -CH ₂	DT ₂ '	64

2.) 1 Bindungsbruch Rückgrat

Rückgrat (m/n)
(CF₂CF₂O/ CF₂O)

X	X'
CF-CF ₂ -O	CF ₂ -CF ₂
CF-O	CF ₂ -CF
O	CF ₂
	CF

- Z-DOL**

Fragmente
D-(m/n)
D-(m/n)-X'

Masse
 $m_D + m \cdot 116 + n \cdot 66$
 $m_D + m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_X$

(m/n)-D'
X-(m/n)-D'

$m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_D$
 $m_X + m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_D$

- Z-Tetraol**

Fragmente
T-(m/n)
T-(m/n)-X'

Masse
 $m_T + m \cdot 116 + n \cdot 66$
 $m_T + m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_X$

(m/n)-T'
X-(m/n)-T'

$m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_T$
 $m_X + m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_T$

3.) 2 Bindungsbrüche Rückgrat

- Z-DOL = Z-Tetraol**

Fragmente
(m/n)
X-(m/n)

Masse
 $m \cdot 116 + n \cdot 66$
 $m_X + m \cdot 116 + n \cdot 66$

(m/n)-X'
X-(m/n)-X'

$m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_X$
 $m_X + m \cdot 116 + n \cdot 66 + m_X$

4.) Carbenartige Strukturen

- Z-DOL / Z-Tetraol**

Allgemeine Formel
 $k \cdot [CF_2] - F$
 $k \cdot [CF_2]$
 $k \cdot [CF_2] + F$

Fragmente
C_kF_{2k-1}
C_kF_{2k}
C_kF_{2k+1}

Masse
 $k \cdot 12 + (2k-1) \cdot 19$
 $k \cdot 12 + 2k \cdot 19$
 $k \cdot 12 + (2k+1) \cdot 19$

5.) Disproportionierung

• Z-DOL = Z-Tetraol

Fragmente	Masse
CF ₃ -O-(m/n)	85 + m·116 + n·66
CF ₃ -O-(m/n)-X'	85 + m·116 + n·66 + m _X '
(m/n)-CF ₃	m·116 + n·66 + 69
X-(m/n)-CF ₃	m _X + m·116 + n·66 + 69
COF-O-(m/n)	63 + m·116 + n·66
COF-O-(m/n)-X'	63 + m·116 + n·66 + m _X '
(m/n)-COF	m·116 + n·66 + 47
X-(m/n)-COF	m _X + m·116 + n·66 + 47
HOOC-O-(m/n)	61 + m·116 + n·66
HOOC-O-(m/n)-X'	61 + m·116 + n·66 + m _X '
(m/n)-COOH	m·116 + n·66 + 45
X-(m/n)-COOH	m _X + m·116 + n·66 + 45

• Z-DOL bzw. Z-Tetraol

Fragmente	Masse
CF ₃ -O-(m/n)-D' / CF ₃ -O-(m/n)-T'	85 + m·116 + n·66 + m _{D'/T'}
D-(m/n)-CF ₃ / T-(m/n)-CF ₃	m _{D/T} + m·116 + n·66 + 69
COF-O-(m/n)-D' / COF-O-(m/n)-T'	63 + m·116 + n·66 + m _{D'/T'}
D-(m/n)-COF / T-(m/n)-COF	m _{D/T} + m·116 + n·66 + 47
HOOC-O-(m/n)-D' / HOOC-O-(m/n)-T'	61 + m·116 + n·66 + m _{D'/T'}
D-(m/n)-COOH / T-(m/n)-COOH	m _{D/T} + m·116 + n·66 + 45

6.) Oxidation

• Z-DOL

D _{ox} -Fragmente der Endgruppe	Abkürzung	Masse
O=CH-CF ₂ -O	D _{ox1}	95
HOOC-CF ₂ -O	D _{ox2}	111
CF ₂ -CH=O	D _{ox1} '	79
CF ₂ -COOH	D _{ox2} '	95

• Z-Tetraol

T _{ox} -Fragmente der Endgruppe	Abkürzung	Masse
O=CH-CHOH-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox1}	169
HOOC-CHOH-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox2}	185
O=CH-C(=O)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox3}	167
HOOC-C(=O)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox4}	183
HO-CH ₂ -C(=O)-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox5}	169
O=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -CF ₂ -O	T _{ox6}	139
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CHOH-CH=O	T _{ox1} '	153
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CHOH-COOH	T _{ox2} '	169
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C(=O)-CH=O	T _{ox3} '	151
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C(=O)-COOH	T _{ox4} '	167
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -C(=O)-CH ₂ OH	T _{ox5} '	153
CF ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH=O	T _{ox6} '	123

• Z-DOL bzw. Z-Tetraol

Fragmente	Masse
D _{ox} -(m/n) / T _{ox} -(m/n)	m _{D_{ox}} / m _{T_{ox}} + m·116 + n·66
D _{ox} -(m/n)-X' / T _{ox} -(m/n)-X'	m _{D_{ox}} / m _{T_{ox}} + m·116 + n·66 + m _X '
(m/n)-D _{ox} ' / (m/n)-T _{ox} '	m·116 + n·66 + m _{D_{ox}'} / m _{T_{ox}'}
X-(m/n)-D _{ox} ' / X-(m/n)-T _{ox} '	m _X + m·116 + n·66 + m _{D_{ox}'} / m _{T_{ox}'}

D. Peak-Liste

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
31a	C_kF_{2k-1} ($k = 1$)		CF	30,9984	30,9958	-2,6	-84
31b	D- oder T-Fragment		$CH_3O = CH_2OH$	31,0184	31,0184	0,0	0
47	(D/1)	-F	COF	46,9933	46,9908	-2,5	-54
50	C_kF_{2k} ($k = 1$)		CF_2	49,9968	49,9957	-1,1	-22
57	T-Fragment		C_3H_5O	57,0340	57,0343	0,3	5
61	DT ₂	-F	C_2H_2FO	61,0090	61,0116	2,6	43
	T ₁ -Fragment		$C_2H_5O_2$ = $CH(OH)-CH_2-OH$	61,0290	61,0116	-17,4	-284
63	D- oder T-Fragment		$C_2HF_2 = CF_2-CH$	63,0046	63,0022	-2,4	-39
	(D/1)	-F, +O	CFO_2	62,9882	63,0022	14,0	222
66	(D/1)		CF_2O	65,9917	65,9881	-3,6	-55
69	C_kF_{2k+1} ($k = 1$)		CF_3	68,9952	68,9921	-3,1	-45
71	T-Fragment		$C_3H_3O_2$	71,0133	71,0167	3,4	48
75	T-Fragment		C_3HF_2	75,0046	74,9967	-7,9	-106
81	C_kF_{2k-1} ($k = 2$)		C_2F_3	80,9952	80,9946	-0,6	-8
85	$C_kF_{2k+1}O$ ($k = 1$)		CF_3O	84,9901	84,9865	-3,6	-43
	(D/1)	+F	CF_3O	84,9901	84,9865	-3,6	-43
91	T ₅		$C_3H_4FO_2$	91,0195	91,0021	-17,4	-192
93	T-Fragment		$C_2H_2FO_3$	92,9988	92,9945	-4,3	-46
	T-Fragment	-H	$C_3H_3F_2O$ = $CF_2-CH_2-O-CH_2$	93,0152	92,9945	-20,7	-223
97	(1/D)	-F	C_2F_3O	96,9901	96,9866	-3,5	-36
	D ₁		$C_2H_3F_2O_2$	97,0101	96,9866	-23,5	-242
100	C_kF_{2k} ($k = 2$)		C_2F_4	99,9936	99,9884	-5,2	-52
116	(1/D)		C_2F_4O	115,9885	115,9829	-5,6	-49
119	C_kF_{2k+1} ($k = 2$)		C_2F_5	118,9920	118,9869	-5,1	-43
129	(D/1)-DT ₂ '	-H	C_3HF_4O	128,9964	128,9987	2,3	18
	T ₅	+F	$C_3H_4F_3O_2$	129,0163	128,9987	-17,6	-137
	FOC-O-(D/1)		$C_2F_3O_3$	128,9800	128,9987	18,7	145
131	C_kF_{2k-1} ($k = 3$)	-F	C_3F_5	130,9920	130,9948	2,8	21
132	(D/2)		$C_2F_4O_2$	131,9834	131,9790	-4,4	-34
	C_kF_{2k-1} ($k = 3$)	¹³ C	C_3F_5	131,9954	131,9790	-16,4	-124
135	$C_kF_{2k+1}O$ ($k = 2$)		C_2F_5O	134,9869	134,9812	-5,7	-42
	(D/1)-CF ₃		C_2F_5O	134,9869	134,9812	-5,7	-42
147	$C_kF_{2k-1}O$ ($k = 3$)		C_3F_5O	146,9869	146,9879	1,0	7
	(D/1)-D ₁ '		$C_3H_3F_4O_2$	147,0069	146,9879	-19,0	-129
150	C_kF_{2k} ($k = 3$)		C_3F_6	149,9904	149,9993	8,9	59
	T _{ox3} '	-H	$C_5H_4F_2O_3$	150,0129	149,9993	-13,6	-90
151	C_kF_{2k} ($k = 3$)	¹³ C	C_3F_6	150,9938	150,9915	-2,3	-15
	(D/2)	+F	$C_2F_5O_2$	150,9818	150,9915	9,7	64
	CF ₃ -O-(D/1)		$C_2F_5O_2$	150,9818	150,9915	9,7	64
153	T ₂	-H	$C_5H_7F_2O_3$	153,0363	153,0467	10,4	68
	T _{ox1} '		$C_5H_7F_2O_3$	153,0363	153,0467	10,4	68
163	(1/1)	-F	$C_3F_5O_2$	162,9818	162,9769	-4,9	-30
166	$C_kF_{2k}O$ ($k = 3$)		C_3F_6O	165,9853	165,9895	4,2	25
	(D/1)-D ₁ '	+F	$C_3H_3F_5O_2$	166,0053	165,9895	-15,8	-95
	CF ₃ -O-D ₁ '		$C_3H_3F_5O_2$	166,0053	165,9895	-15,8	-95
	T _{ox3}	-H	$C_5H_4F_2O_4$	166,0078	165,9895	-18,3	-110
169	C_kF_{2k+1} ($k = 3$)		C_3F_7	168,9888	168,9823	-6,5	-39
179	(1/D)-DT ₂ '	-H	C_4HF_6O	178,9932	178,9920	-1,2	-6
	FOC-O-(1/D)		$C_3F_5O_3$	178,9768	178,9920	15,2	85
	(D/3)	-F	$C_3F_5O_3$	178,9768	178,9920	15,2	85

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
181	C_kF_{2k-1} ($k = 4$)		C_4F_7	180,9888	180,9987	9,9	55
182	(1/1)		$C_3F_8O_2$	181,9802	181,9841	3,9	21
	C_kF_{2k-1} ($k = 4$)	^{13}C	C_4F_7	181,9922	181,9841	-8,1	-44
	T_{ox4}	-H	$C_5H_4F_2O_5$	182,0027	181,9841	-18,6	-102
185	$C_kF_{2k+1}O$ ($k = 3$)		C_3F_7O	184,9837	184,9855	1,8	10
	(1/0)- CF_3		C_3F_7O	184,9837	184,9855	1,8	10
195	(1/0)- D_{ox1}		$C_4HF_6O_2$	194,9881	194,9945	6,4	33
	DT_2 -(1/0)	-H	$C_4HF_6O_2$	194,9881	194,9945	6,4	33
196	DT_2 -(1/0)		$C_4H_2F_6O_2$	195,9959	196,0078	11,9	61
	DT_2 -(1/0)	$^{13}C, -H$	$C_4HF_6O_2$	195,9914	196,0078	16,4	84
197	DT_2 -(1/0)	^{13}C	$C_4H_2F_6O_2$	196,9993	196,9946	-4,7	-24
	(1/0)- D_1		$C_4H_3F_6O_2$	197,0037	196,9946	-9,1	-46
	$C_kF_{2k-1}O$ ($k = 4$)		C_4F_7O	196,9837	196,9946	10,9	55
198	(1/0)- D_1	^{13}C	$C_4H_3F_6O_2$	198,0071	197,9976	-9,5	-48
	$C_kF_{2k-1}O$ ($k = 4$)	^{13}C	C_4F_7O	197,9871	197,9976	10,5	53
	(0/1)- T_{ox3}	-F	$C_6H_5F_3O_4$	198,0140	197,9976	-16,4	-83
200	C_kF_{2k} ($k = 4$)		C_4F_8	199,9872	199,9975	10,3	51
201	CF_3 -O-(0/1)		$C_3F_7O_2$	200,9787	200,9512	-27,5	-137
	(0/2)	+F	$C_3F_7O_2$	200,9787	200,9512	-27,5	-137
213	(2/0)	-F	$C_4F_7O_2$	212,9787	212,9773	-1,4	-6
216	$C_kF_{2k}O$ ($k = 4$)		C_4F_8O	215,9821	215,9875	5,4	25
	(0/1)- T_{ox3}	-H	$C_6H_4F_4O_4$	216,0046	215,9875	-17,1	-79
217	$C_kF_{2k}O$ ($k = 4$)	^{13}C	C_4F_8O	216,9855	216,9941	8,6	40
	(0/1)- T_{ox3}		$C_6H_5F_4O_4$	217,0124	216,9941	-18,3	-84
	FOC-O-(0/1)- T_4	-F	$C_6H_5F_4O_4$	217,0124	216,9941	-18,3	-84
	CF_3 -O-(0/2)		$C_3F_7O_3$	216,9736	216,9941	20,5	95
229	(1/2)	-F	$C_4F_7O_3$	228,9736	228,9823	8,7	38
	D_1 -(0/2)		$C_4H_3F_6O_4$	228,9936	228,9823	-11,3	-49
231	C_kF_{2k-1} ($k = 5$)		C_5F_9	230,9856	230,9867	1,1	5
	CF_3 -O-(0/1)- D_1	-H	$C_4H_2F_7O_3$	230,9892	230,9867	-2,5	-11
232	(2/0)		$C_4F_8O_2$	231,9771	231,9818	4,7	20
	C_kF_{2k-1} ($k = 5$)	^{13}C	C_5F_9	231,9890	231,9818	-7,2	-31
	CF_3 -O-(0/1)- D_1	$^{13}C, -H$	$C_4H_2F_7O_3$	231,9926	231,9818	-10,8	-46
	CF_3 -O-(0/1)- D_1		$C_4H_3F_7O_3$	231,9970	231,9818	-15,2	-66
235	$C_kF_{2k+1}O$ ($k = 4$)		C_4F_9O	234,9805	234,9823	1,8	7
	FOC-O-(0/1)- T_4	-H	$C_6H_4F_5O_4$	235,0030	234,9823	-20,7	-88
245	(1/1)- DT_2	-H	$C_5HF_8O_2$	244,9849	244,9932	8,3	34
	CF_3 -O-(0/1)- T_5		$C_5H_4F_7O_3$	245,0049	244,9932	-11,7	-48
247	(1/1)- T_3	-HF, -HF, -F	$C_7H_4F_5O_4$	247,0030	247,0091	6,1	25
	FOC-O-(0/1)- T_2	-HF	$C_7H_7F_4O_5$	247,0230	247,0091	-13,9	-56
	T_1 -(1/0)	-HF, -HF	$C_7H_7F_4O_5$	247,0230	247,0091	-13,9	-56
248	(1/2)		$C_4F_8O_3$	247,9720	247,9786	6,6	27
	T_{ox4} -(0/1)	-H	$C_6H_4F_4O_6$	247,9944	247,9786	-15,8	-64
250	C_kF_{2k} ($k = 5$)		C_5F_{10}	249,9840	249,9873	3,3	13
251	C_kF_{2k} ($k = 5$)	^{13}C	C_5F_{10}	250,9874	250,9836	-3,8	-15
	(1/1)- CF_3		$C_4F_9O_2$	250,9755	250,9836	8,1	32
	(2/0)	+F	$C_4F_9O_2$	250,9755	250,9836	8,1	32
261	(1/1)- D_{ox1}		$C_5HF_8O_3$	260,9798	260,9945	14,7	56
	DT_2 -(1/1)	-H	$C_5HF_8O_3$	260,9798	260,9945	14,7	56

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
262	DT ₂ -(1/1)		C ₅ H ₂ F ₈ O ₃	261,9876	261,9945	6,9	26
	DT ₂ -(1/1)	¹³ C, -H	C ₅ HF ₉ O ₃	261,9831	261,9945	11,4	43
264	CF ₃ -O-(1/0)-DT ₂ '	-H	C ₅ HF ₉ O ₂	263,9833	263,9832	-0,1	0
	(0/4)		C ₄ F ₈ O ₄	263,9669	263,9832	16,3	62
266	(1/0)-T _{ox3} '	-H	C ₇ H ₄ F ₆ O ₄	266,0014	265,9976	-3,8	-14
	C _k F _{2k} O (k = 5)		C ₅ F ₁₀ O	265,9789	265,9976	18,7	70
267	(1/2)	+F	C ₄ F ₉ O ₃	266,9704	266,9779	7,5	28
	CF ₃ -O-(1/1)		C ₄ F ₉ O ₃	266,9704	266,9779	7,5	28
269a	C _k F _{2k+1} (k = 5)		C ₅ F ₁₁	268,9824	268,9616	-20,8	-77
269b	T ₂ -(1/0)	-H	C ₇ H ₇ F ₆ O ₄	269,0249	269,0386	13,7	51
	(1/0)-T _{ox1} '		C ₇ H ₇ F ₆ O ₄	269,0249	269,0386	13,7	51
279	D ₁ -(1/1)		C ₅ H ₃ F ₈ O ₄	278,9904	278,9834	-7,0	-25
	(2/0)-COF		C ₅ F ₉ O ₃	278,9704	278,9834	13,0	47
	(2/1)	-F	C ₅ F ₉ O ₃	278,9704	278,9834	13,0	47
281	C _k F _{2k-1} (k = 6)		C ₆ F ₁₁	280,9824	280,9838	1,4	5
	CF ₃ -O-(0/2)-DT ₂ '		C ₅ H ₂ F ₉ O ₃	280,9860	280,9838	-2,2	-8
	CF ₃ -O-(1/0)-D ₁ '	-H	C ₅ H ₂ F ₉ O ₃	280,9860	280,9838	-2,2	-8
283	CF ₃ -O-(0/3)		C ₄ F ₉ O ₄	282,9653	282,9544	-10,9	-38
295	(2/0)-DT ₂ '	-H	C ₆ HF ₁₀ O ₂	294,9817	294,9785	-3,2	-11
	D ₁ -(0/3)		C ₅ H ₃ F ₈ O ₅	294,9853	294,9785	-6,8	-23
	FOC-O-(2/0)		C ₅ F ₉ O ₄	294,9653	294,9785	13,2	45
297	(1/3)	-F	C ₅ F ₉ O ₄	294,9653	294,9785	13,2	45
	CF ₃ -O-(0/2)-D ₁ '	-H	C ₅ H ₂ F ₉ O ₄	296,9809	296,9820	1,1	4
	C _k F _{2k-1} O (k = 6)		C ₆ F ₁₁ O	296,9773	296,9820	4,7	16
298	C _k F _{2k-1} O (k = 6)	¹³ C	C ₆ F ₁₁ O	297,9807	297,9756	-5,1	-17
	(2/1)		C ₅ F ₁₀ O ₃	297,9688	297,9756	6,8	23
	CF ₃ -O-(0/2)-D ₁ '		C ₅ H ₃ F ₉ O ₄	297,9888	297,9756	-13,2	-44
300	T _{ox3} -(0/2)	-H	C ₇ H ₄ F ₆ O ₆	297,9912	297,9756	-15,6	-52
	C _k F _{2k} (k = 6)		C ₆ F ₁₂	299,9808	299,9838	3,0	10
311	CF ₃ -O-(0/2)-T ₅ '		C ₆ H ₄ F ₉ O ₄	310,9966	310,9871	-9,5	-31
	(2/0)-D _{ox1} '		C ₆ HF ₁₀ O ₃	310,9766	310,9871	10,5	34
	DT ₂ -(2/0)	-H	C ₆ HF ₁₀ O ₃	310,9766	310,9871	10,5	34
312	CF ₃ -O-(0/2)-T ₅ '	¹³ C	C ₆ H ₄ F ₉ O ₄	311,9999	311,9933	-6,6	-21
	DT ₂ -(2/0)		C ₆ H ₂ F ₁₀ O ₃	311,9844	311,9933	8,9	28
	DT ₂ -(2/0)	¹³ C, -H	C ₆ HF ₁₀ O ₃	311,9800	311,9933	13,3	43
313	HOOC-O-(1/0)-T ₁ '	-F	C ₈ H ₁₀ F ₅ O ₇	313,0347	313,0177	-17,0	-54
314	(1/3)		C ₅ F ₁₀ O ₄	313,9637	313,9710	7,3	23
	T _{ox4} -(0/2)	-H	C ₇ H ₄ F ₆ O ₇	313,9861	313,9710	-15,1	-48
316	HOOC-O-(0/2)-T ₃ '	-H	C ₇ H ₆ F ₆ O ₇	316,0018	315,9907	-11,1	-35
	T _{ox2} -(0/2)	-H	C ₇ H ₆ F ₆ O ₇	316,0018	315,9907	-11,1	-35
	C _k F _{2k} O (k = 6)		C ₆ F ₁₂ O	315,9758	315,9907	14,9	47
317	C _k F _{2k} O (k = 6)	¹³ C	C ₆ F ₁₂ O	316,9791	316,9777	-1,4	-4
	CF ₃ -O-(2/0)		C ₅ F ₁₁ O ₃	316,9672	316,9777	10,5	33
319	C _k F _{2k+1} (k = 6)		C ₆ F ₁₃	318,9792	318,9827	3,5	11
327	D _{ox1} -(2/0)		C ₆ HF ₁₀ O ₄	326,9715	326,9884	16,9	52
	DT ₁ -(2/0)	-H	C ₆ HF ₁₀ O ₄	326,9715	326,9884	16,9	52
328	DT ₁ -(2/0)		C ₆ H ₂ F ₁₀ O ₄	327,9793	327,9864	7,1	22
	D ₁ -(2/0)	-H	C ₆ H ₂ F ₁₀ O ₄	327,9793	327,9864	7,1	22
	(0/4)-DT ₂ '	¹³ C, -H	C ₆ HF ₁₀ O ₄	327,9749	327,9864	11,5	35

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
329	DT ₂ -(1/2)	¹³ C	C ₆ H ₂ F ₁₀ O ₄	328,9827	328,9815	-1,2	-4
	D ₁ -(2/0)		C ₆ H ₃ F ₁₀ O ₄	328,9872	328,9815	-5,7	-17
	(3/0)	-F	C ₆ F ₁₁ O ₃	328,9672	328,9815	14,3	44
330	CF ₃ -O-(1/1)-DT ₂ '	-H	C ₆ H ₃ F ₁₁ O ₃	329,9750	329,9806	5,6	17
	D ₁ -(2/0)	¹³ C	C ₆ H ₃ F ₁₀ O ₄	329,9905	329,9806	-9,9	-30
	T _{ox3} -(1/1)	-F	C ₈ H ₆ F ₇ O ₆	329,9974	329,9806	-16,8	-51
331	CF ₃ -O-(1/1)-DT ₂ '		C ₆ H ₂ F ₁₁ O ₃	330,9828	330,9850	2,2	7
	C _k F _{2k-1} (k = 7)		C ₇ F ₁₃	330,9792	330,9850	5,8	17
	CF ₃ -O-(1/1)-DT ₂ '	¹³ C, -H	C ₆ H ₃ F ₁₁ O ₃	330,9784	330,9850	6,6	20
	HOOC-O-(1/1)-T ₄ '	-F	C ₈ H ₆ F ₇ O ₆	331,0053	330,9850	-20,3	-61
333	CF ₃ -O-(1/2)		C ₅ F ₁₁ O ₄	332,9621	332,9673	5,2	16
	T _{ox7} -(0/3)	-HF	C ₇ H ₄ F ₇ O ₇	332,9845	332,9673	-17,2	-52
335	(1/1)-T _{ox1} '		C ₈ H ₇ F ₈ O ₅	335,0166	335,0294	12,8	38
	T ₂ -(1/1)	-H	C ₈ H ₇ F ₈ O ₅	335,0166	335,0294	12,8	38
345	D ₁ -(1/2)		C ₆ H ₃ F ₁₀ O ₅	344,9821	344,9752	-6,9	-20
	(2/1)-COF		C ₆ F ₁₁ O ₄	344,9621	344,9752	13,1	38
	(2/2)	-F	C ₆ F ₁₁ O ₄	344,9621	344,9752	13,1	38
347	CF ₃ -O-(0/3)-DT ₂ '		C ₆ H ₂ F ₁₁ O ₄	346,9777	346,9824	4,7	13
	C _k F _{2k-1} O (k = 7)		C ₇ F ₁₃ O	346,9742	346,9824	8,2	24
	HOOC-O-(0/3)-T ₄ '	-F	C ₈ H ₆ F ₇ O ₇	347,0002	346,9824	-17,8	-51
348	C _k F _{2k-1} O (k = 7)	¹³ C	C ₇ F ₁₃ O	347,9775	347,9721	-5,4	-16
	(3/0)		C ₆ F ₁₂ O ₃	347,9656	347,9721	6,5	19
	CF ₃ -O-(0/3)-DT ₂ '	¹³ C	C ₆ H ₂ F ₁₁ O ₄	347,9811	347,9721	-9,0	-26
	CF ₃ -O-(1/1)-D ₁ '		C ₆ H ₃ F ₁₁ O ₄	347,9856	347,9721	-13,5	-39
	T _{ox3} -(1/1)	-H	C ₈ H ₄ F ₈ O ₆	347,9880	347,9721	-15,9	-46
349	(3/0)	¹³ C	C ₆ F ₁₂ O ₃	348,9689	348,9758	6,9	20
	CF ₃ -O-(1/1)-D ₁ '	¹³ C	C ₆ H ₃ F ₁₁ O ₄	348,9889	348,9758	-13,1	-38
	CF ₃ -O-(0/4)		C ₅ F ₁₁ O ₅	348,9570	348,9758	18,8	54
	T _{ox3} -(1/1)		C ₈ H ₅ F ₈ O ₆	348,9958	348,9758	-20,0	-57
	HOOC-O-(1/1)-T ₄ '	-H	C ₈ H ₅ F ₈ O ₆	348,9958	348,9758	-20,0	-57
350	C _k F _{2k} (k = 7)		C ₇ F ₁₄	349,9776	349,9798	2,2	6
	CF ₃ -O-(0/4)	¹³ C	C ₅ F ₁₁ O ₅	349,9604	349,9798	19,4	56
361	(2/1)-DT ₂ '	-H	C ₇ HF ₁₂ O ₃	360,9734	360,9709	-2,5	-7
	D ₁ -(0/4)		C ₆ H ₃ F ₁₀ O ₆	360,9770	360,9709	-6,1	-17
	FOC-O-(2/1)		C ₆ F ₁₁ O ₅	360,9570	360,9709	13,9	38
	(1/4)	-F	C ₆ F ₁₁ O ₅	360,9570	360,9709	13,9	38
364	(2/2)		C ₆ F ₁₂ O ₄	363,9605	363,9671	6,6	18
	CF ₃ -O-(0/3)-D ₁ '		C ₆ H ₃ F ₁₁ O ₅	363,9805	363,9671	-13,4	-37
	T _{ox3} -(0/3)	-H	C ₈ H ₄ F ₈ O ₇	363,9829	363,9671	-15,8	-43
366	C _k F _{2k} O (k = 7)		C ₇ F ₁₄ O	365,9726	365,9742	1,6	4
367	C _k F _{2k} O (k = 7)	¹³ C	C ₇ F ₁₄ O	366,9759	366,9745	-1,4	-4
	(2/1)-CF ₃		C ₆ F ₁₃ O ₃	366,9640	366,9745	10,5	29
	(3/0)	+F	C ₆ F ₁₃ O ₃	366,9640	366,9745	10,5	29
369	C _k F _{2k+1} (k = 7)		C ₇ F ₁₅	368,9760	368,9757	-0,3	-1
377	CF ₃ -O-(0/3)-T ₅ '		C ₇ H ₄ F ₁₁ O ₅	376,9883	376,9829	-5,4	-14
	(2/1)-D _{ox1} '		C ₇ HF ₁₂ O ₄	376,9683	376,9829	14,6	39
	DT ₂ -(2/1)	-H	C ₇ HF ₁₂ O ₄	376,9683	376,9829	14,6	39
378	DT ₂ -(2/1)		C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	377,9761	377,9805	4,4	12
	DT ₂ -(2/1)	¹³ C, -H	C ₇ HF ₁₂ O ₄	377,9717	377,9805	8,8	23
	CF ₃ -O-(0/3)-T ₅ '	¹³ C	C ₇ H ₄ F ₁₁ O ₅	377,9917	377,9805	-11,2	-30

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
380	(1/4)		C ₆ F ₁₂ O ₅	379,9554	379,9615	6,1	16
	CF ₃ -O-(2/0)-DT ₂ '	-H	C ₇ HF ₁₃ O ₃	379,9718	379,9615	-10,3	-27
	T _{ox4} -(0/3)	-H	C ₈ H ₄ F ₈ O ₈	379,9778	379,9615	-16,3	-43
383	CF ₃ -O-(2/1)		C ₆ F ₁₃ O ₄	382,9589	382,9702	11,3	30
385a	C _k F _{2k+1} O (k = 7)		C ₇ F ₁₅ O	384,9710	384,9520	-19,0	-49
385b	(2/0)-T _{ox1} '		C ₉ H ₇ F ₁₀ O ₅	385,0134	385,0274	14,0	36
	T ₂ -(2/0)	-H	C ₉ H ₇ F ₁₀ O ₅	385,0134	385,0274	14,0	36
393	(3/0)-DT ₂ '	-F	C ₈ H ₂ F ₁₃ O ₃	392,9796	392,9818	2,2	6
	(3/0)-COOH		C ₇ HF ₁₂ O ₅	392,9632	392,9818	18,6	47
	D _{ox1} -(2/1)		C ₇ HF ₁₂ O ₅	392,9632	392,9818	18,6	47
	DT ₁ -(2/1)	-H	C ₇ HF ₁₂ O ₅	392,9632	392,9818	18,6	47
395	D ₁ -(2/1)		C ₇ H ₃ F ₁₂ O ₅	394,9789	394,9737	-5,2	-13
	(3/0)-COF		C ₇ F ₁₃ O ₄	394,9589	394,9737	14,8	37
	(3/1)	-F	C ₇ F ₁₃ O ₄	394,9589	394,9737	14,8	37
396	CF ₃ -O-(1/2)-DT ₂ '	-H	C ₁₀ H ₆ F ₁₀ O ₅	395,9667	395,9732	6,5	16
	D ₁ -(2/1)	¹³ C	C ₇ H ₃ F ₁₂ O ₅	395,9822	395,9732	-9,0	-23
	T _{ox3} -(1/2)	-F	C ₉ H ₅ F ₉ O ₇	395,9892	395,9732	-16,0	-40
400	CF ₃ -O-(1/3)	¹³ C	C ₆ F ₁₃ O ₅	399,9572	399,9516	-5,6	-14
401	T _{ox1} -(2/0)		C ₉ H ₇ F ₁₀ O ₆	401,0083	401,0218	13,5	34
	T ₂ -(1/2)	-H	C ₉ H ₇ F ₁₀ O ₆	401,0083	401,0218	13,5	34
411	(3/0)-DT ₂ '	-H	C ₈ HF ₁₄ O ₃	410,9702	410,9664	-3,8	-9
	D ₁ -(1/3)		C ₇ H ₃ F ₁₂ O ₆	410,9738	410,9664	-7,4	-18
	FOC-O-(3/0)		C ₇ F ₁₃ O ₅	410,9538	410,9664	12,6	31
	(2/3)	-F	C ₇ F ₁₃ O ₅	410,9538	410,9664	12,6	31
414	(3/1)		C ₇ F ₁₄ O ₄	413,9573	413,9626	5,3	13
	CF ₃ -O-(1/2)-D ₁ '		C ₇ H ₃ F ₁₃ O ₅	413,9773	413,9626	-14,7	-35
	T _{ox3} -(1/2)	-H	C ₉ H ₄ F ₁₀ O ₇	413,9797	413,9626	-17,1	-41
415	(3/1)	¹³ C	C ₇ F ₁₄ O ₄	414,9607	414,9685	7,8	19
	CF ₃ -O-(1/2)-D ₁ '	¹³ C	C ₇ H ₃ F ₁₃ O ₅	414,9806	414,9685	-12,1	-29
	T _{ox3} -(1/2)		C ₉ H ₅ F ₁₀ O ₇	414,9876	414,9685	-19,1	-46
	HOOC-O-(1/2)-T ₄ '	-H	C ₉ H ₅ F ₁₀ O ₇	414,9876	414,9685	-19,1	-46
	CF ₃ -O-(0/5)		C ₆ F ₁₃ O ₆	414,9487	414,9685	19,8	48
427	(3/0)-D _{ox1} '		C ₈ HF ₁₄ O ₄	426,9651	426,9618	-3,3	-8
	DT ₂ -(3/0)	-H	C ₈ HF ₁₄ O ₄	426,9651	426,9618	-3,3	-8
	D ₁ -(0/5)		C ₇ H ₃ F ₁₂ O ₇	426,9687	426,9618	-6,9	-16
	FOC-O-(2/2)		C ₇ F ₁₃ O ₆	426,9487	426,9618	13,1	31
	(1/5)	-F	C ₇ F ₁₃ O ₆	426,9487	426,9618	13,1	31
428	D ₁ -(0/5)	¹³ C	C ₇ H ₃ F ₁₂ O ₇	427,9721	427,9722	0,1	0
	DT ₂ -(3/0)		C ₈ H ₂ F ₁₄ O ₄	427,9730	427,9722	-0,8	-2
	DT ₂ -(3/0)	¹³ C ₁ , -H	C ₈ HF ₁₄ O ₄	427,9685	427,9722	3,7	9
	T _{ox4} -(0/4)	-F	C ₉ H ₆ F ₉ O ₉	427,9790	427,9722	-6,8	-16
	(1/5)	¹³ C ₁ , -F	C ₇ F ₁₃ O ₆	427,952	427,9722	20,1	47
429	T _{ox4} -(0/4)	¹³ C ₁ , -F	C ₉ H ₆ F ₉ O ₉	428,9823	429,0015	19,2	45
	(3/0)-D ₁ '		C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₄	428,9808	429,0015	20,7	48
430	(2/3)		C ₇ F ₁₄ O ₅	429,9522	429,9558	3,6	8
	CF ₃ -O-(0/4)-D ₁ '		C ₇ H ₃ F ₁₃ O ₆	429,9722	429,9558	-16,4	-38
	T _{ox3} -(0/4)	-H	C ₉ H ₄ F ₁₀ O ₈	429,9747	429,9558	-18,8	-44
433	FOC-O-(0/4)-T ₄ '	-H	C ₉ H ₄ F ₁₁ O ₇	432,9781	432,9698	-8,3	-19
	CF ₃ -O-(3/0)		C ₇ F ₁₅ O ₄	432,9557	432,9698	14,1	33
	(3/1)	+F	C ₇ F ₁₅ O ₄	432,9557	432,9698	14,1	33

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
435	(2/1)-T ₂ '	-H	C ₁₀ H ₇ F ₁₂ O ₅	435,0102	435,0050	-5,2	-12
	T ₁ -(0/4)		C ₉ H ₉ F ₁₀ O ₈	435,0138	435,0050	-8,8	-20
	FOC-O-(1/2)-T ₃ '		C ₉ H ₆ F ₁₁ O ₇	434,9938	435,0050	11,2	26
	T ₃ -(1/3)	-F	C ₉ H ₆ F ₁₁ O ₇	434,9938	435,0050	11,2	26
437	CF ₃ -O-(0/3)-T ₁ '	-H	C ₉ H ₈ F ₁₁ O ₇	437,0094	437,0038	-5,6	-13
	T _{ox6} -(2/1)		C ₉ H ₆ F ₁₂ O ₆	436,9895	437,0038	14,3	33
	T ₃ -(2/1)	-H	C ₉ H ₆ F ₁₂ O ₆	436,9895	437,0038	14,3	33
443	CF ₃ -O-(0/4)-T ₅ '		C ₈ H ₄ F ₁₃ O ₆	442,9800	442,9805	0,5	1
	D _{ox1} -(3/0)		C ₈ HF ₁₄ O ₅	442,9600	442,9805	20,5	46
	DT ₁ -(3/0)	-H	C ₈ HF ₁₄ O ₅	442,9600	442,9805	20,5	46
445	D ₁ -(3/0)		C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₅	444,9757	444,9709	-4,8	-11
	(4/0)	-F	C ₈ F ₁₅ O ₄	444,9557	444,9709	15,2	34
446	(4/0)	¹³ C, -F	C ₈ F ₁₅ O ₄	445,9591	445,9611	2,0	5
	CF ₃ -O-(2/1)-DT ₂ '	-H	C ₈ HF ₁₅ O ₄	445,9635	445,9611	-2,4	-5
	T _{ox4} -(0/4)	-H	C ₉ H ₄ F ₁₀ O ₉	445,9696	445,9611	-8,5	-19
	(1/5)		C ₇ F ₁₄ O ₆	445,9471	445,9611	14,0	31
	D ₁ -(3/0)	¹³ C	C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₅	445,9790	445,9611	-17,9	-40
449	CF ₃ -O-(2/2)		C ₇ F ₁₅ O ₅	448,9506	448,9591	8,5	19
451	(2/1)-T _{ox1} '		C ₁₀ H ₇ F ₁₂ O ₆	451,0051	451,0173	12,2	27
	T ₂ -(2/1)	-H	C ₁₀ H ₇ F ₁₂ O ₆	451,0051	451,0173	12,2	27
459	(3/1)-DT ₂ '	-F	C ₉ H ₂ F ₁₅ O ₄	458,9714	458,9841	12,7	28
461	D ₁ -(2/2)		C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₆	460,9706	460,9612	-9,4	-20
	(3/1)-COF		C ₈ F ₁₅ O ₅	460,9506	460,9612	10,6	23
	(3/2)	-F	C ₈ F ₁₅ O ₅	460,9506	460,9612	10,6	23
464	(4/0)		C ₈ F ₁₆ O ₄	463,9541	463,9597	5,6	12
	CF ₃ -O-(2/1)-D ₁ '		C ₈ H ₃ F ₁₅ O ₅	463,9741	463,9597	-14,4	-31
	T _{ox3} -(2/1)	-H	C ₁₀ H ₄ F ₁₂ O ₇	463,9765	463,9597	-16,8	-36
465	CF ₃ -O-(1/4)		C ₇ F ₁₅ O ₆	464,9455	464,9501	4,6	10
	(4/0)	¹³ C	C ₈ F ₁₆ O ₄	464,9575	464,9501	-7,4	-16
477	(3/1)-DT ₂ '	-H	C ₉ HF ₁₆ O ₄	476,9619	476,9575	-4,4	-9
	D ₁ -(1/4)		C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₇	476,9655	476,9575	-8,0	-17
	FOC-O-(3/1)		C ₈ F ₁₅ O ₆	476,9455	476,9575	12,0	25
	(2/4)	-F	C ₈ F ₁₅ O ₆	476,9455	476,9575	12,0	25
480	(3/2)		C ₈ F ₁₆ O ₅	479,9490	479,9536	4,6	10
	CF ₃ -O-(1/3)-D ₁ '		C ₈ H ₃ F ₁₅ O ₆	479,9690	479,9536	-15,4	-32
	T _{ox3} -(1/3)	-H	C ₁₀ H ₄ F ₁₂ O ₈	479,9715	479,9536	-17,9	-37
481	(3/2)	¹³ C	C ₈ F ₁₆ O ₅	480,9524	480,9589	6,5	14
	C _k F _{2k-1} (k = 10)	-F	C ₁₀ F ₁₉	480,9697	480,9589	-10,8	-22
	CF ₃ -O-(1/3)-D ₁ '	¹³ C	C ₈ H ₃ F ₁₅ O ₆	480,9724	480,9589	-13,5	-28
	CF ₃ -O-(0/6)		C ₇ F ₁₅ O ₇	480,9405	480,9589	18,5	38
	T _{ox3} -(1/3)		C ₁₀ H ₆ F ₁₂ O ₈	480,9793	480,9589	-20,4	-42
	FOC-O-(1/3)-T ₃ '	-H	C ₁₀ H ₅ F ₁₂ O ₈	480,9793	480,9589	-20,4	-42
483	(3/1)-CF ₃		C ₈ F ₁₇ O ₄	482,9525	482,9586	6,1	13
	(4/0)	+F	C ₈ F ₁₇ O ₄	482,9525	482,9586	6,1	13
	FOC-O-(1/3)-T ₄ '	-H	C ₁₀ H ₄ F ₁₃ O ₇	482,9749	482,9586	-16,3	-34
493	D ₁ -(0/6)		C ₈ H ₃ F ₁₄ O ₈	492,9604	492,9588	-1,6	-3
	(3/1)-D _{ox1} '		C ₉ HF ₁₆ O ₅	492,9568	492,9588	2,0	4
	DT ₂ -(3/1)	-H	C ₉ HF ₁₆ O ₅	492,9568	492,9588	2,0	4
	CF ₃ -O-(1/3)-T ₅ '		C ₉ H ₄ F ₁₅ O ₆	492,9768	492,9588	-18,0	-37
	FOC-O-(2/3)		C ₈ F ₁₅ O ₇	492,9405	492,9588	18,3	37
	(1/6)	-F	C ₈ F ₁₅ O ₇	492,9405	492,9588	18,3	37

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
494	(1/6)	$^{13}\text{C}_1$, -F	$\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_7$	493,9438	493,9324	-11,4	-23
495	$\text{HOOC-O-(2/1)-T}_1'$	-F	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_{11}\text{O}_9$	495,0149	495,0053	-9,6	-19
496	(2/4)		$\text{C}_8\text{F}_{16}\text{O}_6$	495,9439	495,9484	4,5	9
	$\text{CF}_3\text{-O-(3/0)-DT}_2'$	-H	$\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_4$	495,9603	495,9484	-11,9	-24
	$\text{CF}_3\text{-O-(0/5)-D}_1'$		$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_{15}\text{O}_7$	495,9639	495,9484	-15,5	-31
	$\text{T}_{\text{ox}3}\text{-(0/5)}$	-H	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{O}_9$	495,9664	495,9484	-18,0	-36
499	$\text{CF}_3\text{-O-(3/1)}$		$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}_5$	498,9474	498,9539	6,5	13
	$\text{FOC-O-(0/5)-T}_4'$	-H	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{13}\text{O}_8$	498,9699	498,9539	-16,0	-32
501	(3/0)- $\text{T}_{\text{ox}1}'$		$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_{14}\text{O}_6$	501,0019	500,9982	-3,7	-7
	$\text{T}_2\text{-(3/0)}$	-H	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_{14}\text{O}_6$	501,0019	500,9982	-3,7	-7
	$\text{T}_1\text{-(0/5)}$		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_{12}\text{O}_9$	501,0055	500,9982	-7,3	-15
	$\text{FOC-O-(1/3)-T}_3'$		$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{13}\text{O}_8$	500,9855	500,9982	12,7	25
	$\text{T}_3\text{-(1/4)}$	-F	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{13}\text{O}_8$	500,9855	500,9982	12,7	25
509	$\text{D}_{\text{ox}1}\text{-(3/1)}$		$\text{C}_9\text{HF}_{16}\text{O}_6$	508,9518	508,9462	-5,6	-11
	$\text{DT}_1\text{-(3/1)}$	-H	$\text{C}_9\text{HF}_{16}\text{O}_6$	508,9518	508,9462	-5,6	-11
	FOC-O-(1/5)		$\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_8$	508,9354	508,9462	10,8	21
511	(4/0)-COF		$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_5$	510,9474	510,9538	6,4	12
	(4/1)	-F	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_5$	510,9474	510,9538	6,4	12
	$\text{D}_1\text{-(3/1)}$		$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{16}\text{O}_6$	510,9674	510,9538	-13,6	-27
512	(4/1)	$^{13}\text{C}_1$, -F	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_5$	511,9508	511,9499	-0,9	-2
	$\text{CF}_3\text{-O-(2/2)-DT}_2'$	-H	$\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_5$	511,9553	511,9499	-5,4	-10
	(1/6)		$\text{C}_8\text{F}_{16}\text{O}_7$	511,9389	511,9499	11,0	22
	$\text{T}_{\text{ox}4}\text{-(0/5)}$	-H	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{F}_{12}\text{O}_{10}$	511,9613	511,9499	-11,4	-22
	$\text{D}_1\text{-(3/1)}$	^{13}C	$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{16}\text{O}_6$	511,9708	511,9499	-20,9	-41
515	$\text{CF}_3\text{-O-(2/3)}$		$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}_6$	514,9423	514,9347	-7,6	-15
517	$\text{T}_{\text{ox}1}\text{-(3/0)}$		$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_{14}\text{O}_7$	516,9968	516,9986	1,8	3
	$\text{T}_2\text{-(2/2)}$	-H	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_{14}\text{O}_7$	516,9968	516,9986	1,8	3
	$\text{T}_3\text{-(0/6)}$	-F	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{13}\text{O}_9$	516,9804	516,9986	18,2	35
527	(4/0)- DT_2'	-H	$\text{C}_{10}\text{HF}_{18}\text{O}_4$	526,9587	526,9512	-7,5	-14
	FOC-O-(4/0)		$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_6$	526,9423	526,9512	8,9	17
	(3/3)	-F	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_6$	526,9423	526,9512	8,9	17
	$\text{D}_1\text{-(2/3)}$		$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{16}\text{O}_7$	526,9623	526,9512	-11,1	-21
530	(4/1)		$\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}_5$	529,9458	529,9503	4,5	8
	$\text{CF}_3\text{-O-(2/2)-D}_1'$		$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{17}\text{O}_6$	529,9658	529,9503	-15,5	-29
	$\text{T}_{\text{ox}3}\text{-(2/2)}$	-H	$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{F}_{14}\text{O}_8$	529,9683	529,9503	-18,0	-34
531	(4/1)	^{13}C	$\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}_5$	530,9492	530,9454	-3,8	-7
	$\text{CF}_3\text{-O-(1/5)}$		$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}_7$	530,9373	530,9454	8,1	15
543	(4/0)- $\text{D}_{\text{ox}1}'$		$\text{C}_{10}\text{HF}_{18}\text{O}_5$	542,9537	542,9491	-4,6	-8
	$\text{DT}_2\text{-(4/0)}$	-H	$\text{C}_{10}\text{HF}_{18}\text{O}_5$	542,9537	542,9491	-4,6	-8
	$\text{D}_1\text{-(1/5)}$		$\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_{16}\text{O}_8$	542,9572	542,9491	-8,1	-15
	FOC-O-(3/2)		$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_7$	542,9373	542,9491	11,8	22
	(2/5)	-F	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}_7$	542,9373	542,9491	11,8	22
546	(3/3)		$\text{C}_9\text{F}_{18}\text{O}_6$	545,9407	545,9378	-2,9	-5
549	$\text{CF}_3\text{-O-(4/0)}$		$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}_5$	548,9442	548,9546	10,4	19
	$\text{FOC-O-(1/4)-T}_4'$	-H	$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{F}_{15}\text{O}_8$	548,9667	548,9546	-12,1	-22
551	$\text{T}_1\text{-(1/4)}$		$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_{14}\text{O}_9$	551,0023	551,0012	-1,1	-2
	(3/1)- T_2'	-H	$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{F}_{16}\text{O}_6$	550,9987	551,0012	2,5	5
	$\text{FOC-O-(2/2)-T}_3'$		$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_{15}\text{O}_8$	550,9823	551,0012	18,9	34
	$\text{T}_3\text{-(2/3)}$	-F	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_{15}\text{O}_8$	550,9823	551,0012	18,9	34

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
559	D _{ox1} -(4/0)		C ₁₀ H _F ₁₈ O ₆	558,9486	558,9453	-3,3	-6
	DT ₁ -(4/0)	-H	C ₁₀ H _F ₁₈ O ₆	558,9486	558,9453	-3,3	-6
	FOC-O-(2/4)		C ₉ F ₁₇ O ₈	558,9322	558,9453	13,1	23
561	CF ₃ -O-(0/6)-D ₁ '	-H	C ₉ H ₂ F ₁₇ O ₈	560,9478	560,9543	6,5	12
	D ₁ -(4/0)		C ₁₀ H ₃ F ₁₈ O ₆	560,9642	560,9543	-9,9	-18
	(5/0)	-F	C ₁₀ F ₁₉ O ₅	560,9442	560,9543	10,1	18
562	(2/5)		C ₉ F ₁₈ O ₇	561,9357	561,9402	4,5	8
	(5/0)	¹³ C, -F	C ₁₀ F ₁₉ O ₅	561,9476	561,9402	-7,4	-13
	CF ₃ -O-(0/6)-D ₁ '	¹³ C, -H	C ₉ H ₂ F ₁₇ O ₈	561,9512	561,9402	-11,0	-20
	CF ₃ -O-(3/1)-DT ₂ '	-H	C ₁₀ H _F ₁₉ O ₅	561,9521	561,9402	-11,9	-21
	CF ₃ -O-(0/6)-D ₁ '		C ₉ H ₃ F ₁₇ O ₈	561,9556	561,9402	-15,4	-27
	T _{ox3} -(0/6)	-H	C ₁₁ H ₄ F ₁₄ O ₁₀	561,9581	561,9402	-17,9	-32
565	CF ₃ -O-(3/2)		C ₉ F ₁₉ O ₆	564,9391	564,9435	4,4	8
	FOC-O-(0/6)-T ₄ '	-H	C ₁₁ H ₄ F ₁₅ O ₉	564,9616	564,9435	-18,1	-32
567	(3/1)-T _{ox1} '		C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₇	566,9936	566,9906	-3,0	-5
	(3/1)-T _{ox1} '		C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₇	566,9936	566,9906	-3,0	-5
	T ₂ -(3/1)	-H	C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₇	566,9936	566,9906	-3,0	-5
	T ₁ -(0/6)		C ₁₁ H ₉ F ₁₄ O ₁₀	566,9972	566,9906	-6,6	-12
	FOC-O-(1/4)-T ₃ '		C ₁₁ H ₆ F ₁₅ O ₉	566,9772	566,9906	13,4	24
	T ₃ -(1/5)	-F	C ₁₁ H ₆ F ₁₅ O ₉	566,9772	566,9906	13,4	24
575	(4/1)-DT ₂ '	-F	C ₁₁ H ₂ F ₁₉ O ₅	574,9599	574,9754	15,5	27
577	(4/1)-COF		C ₁₀ F ₁₉ O ₆	576,9391	576,9480	8,9	15
	(4/2)	-F	C ₁₀ F ₁₉ O ₆	576,9391	576,9480	8,9	15
	D ₁ -(3/2)		C ₁₀ H ₃ F ₁₈ O ₇	576,9591	576,9480	-11,1	-19
580	(5/0)		C ₁₀ F ₂₀ O ₅	579,9426	579,9466	4,0	7
	CF ₃ -O-(3/1)-D ₁ '		C ₁₀ H ₃ F ₁₉ O ₆	579,9626	579,9466	-16,0	-28
581	CF ₃ -O-(2/4)		C ₉ F ₁₉ O ₇	580,9341	580,9340	-0,1	0
	(5/0)	¹³ C	C ₁₀ F ₂₀ O ₅	580,9460	580,9340	-12,0	-21
583	FOC-O-(0/6)-T ₃ '		C ₁₁ H ₆ F ₁₅ O ₁₀	582,9721	582,9706	-1,5	-3
	FOC-O-(3/1)-T ₄ '	-H	C ₁₂ H ₄ F ₁₇ O ₇	582,9686	582,9706	2,0	4
	T _{ox1} -(3/1)		C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₈	582,9885	582,9706	-17,9	-31
	T ₂ -(2/3)	-H	C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₈	582,9885	582,9706	-17,9	-31
593	FOC-O-(4/1)		C ₁₀ F ₁₉ O ₇	592,9341	592,9414	7,3	12
	(3/4)	-F	C ₁₀ F ₁₉ O ₇	592,9341	592,9414	7,3	12
	(4/1)-DT ₂ '	-H	C ₁₁ H _F ₂₀ O ₅	592,9505	592,9414	-9,1	-15
	D ₁ -(2/4)		C ₁₀ H ₃ F ₁₈ O ₈	592,9540	592,9414	-12,6	-21
596	(4/2)		C ₁₀ F ₂₀ O ₆	595,9376	595,9409	3,4	6
	CF ₃ -O-(2/3)-D ₁ '		C ₁₀ H ₃ F ₁₉ O ₇	595,9575	595,9409	-16,6	-28
	T _{ox3} -(2/3)	-H	C ₁₂ H ₄ F ₁₆ O ₉	595,9600	595,9409	-19,1	-32
597	(4/2)	¹³ C	C ₁₀ F ₂₀ O ₆	596,9409	596,9369	-4,0	-7
	CF ₃ -O-(1/6)		C ₉ F ₁₉ O ₈	596,9290	596,9369	7,9	13
599	HOOC-O-(3/1)-T ₃ '		C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₉	598,9835	598,9752	-8,3	-14
	T _{ox1} -(2/3)		C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₉	598,9835	598,9752	-8,3	-14
	T ₂ -(1/5)	-H	C ₁₂ H ₇ F ₁₆ O ₉	598,9835	598,9752	-8,3	-14
	FOC-O-(2/3)-T ₄ '	-H	C ₁₂ H ₄ F ₁₇ O ₈	598,9635	598,9752	11,7	20
609	FOC-O-(3/3)		C ₁₀ F ₁₉ O ₈	608,9290	608,9370	8,0	13
	(2/6)	-F	C ₁₀ F ₁₉ O ₈	608,9290	608,9370	8,0	13
	(4/1)-D _{ox1} '		C ₁₁ H _F ₂₀ O ₆	608,9454	608,9370	-8,4	-14
	DT ₂ -(4/1)	-H	C ₁₁ H _F ₂₀ O ₆	608,9454	608,9370	-8,4	-14
	D ₁ -(1/6)		C ₁₀ H ₃ F ₁₈ O ₉	608,9490	608,9370	-12,0	-20

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
611	HOOC-O-(0/6)-T ₂ '	-H	C ₁₂ H ₉ F ₁₄ O ₁₂	610,9870	610,9755	-11,5	-19
	(4/1)-D ₁ '		C ₁₁ H ₃ F ₂₀ O ₆	610,9610	610,9755	14,5	24
612	(3/4)		C ₁₀ F ₂₀ O ₇	611,9325	611,9244	-8,1	-13
615	CF ₃ -O-(4/1)		C ₁₀ F ₂₁ O ₆	614,9360	614,9396	3,6	6
625	(5/0)-DT ₂ '	-F	C ₁₂ H ₂ F ₂₁ O ₅	624,9567	624,9542	-2,5	-4
	CF ₃ -O-(1/5)-T ₅ '		C ₁₁ H ₄ F ₁₉ O ₈	624,9603	624,9542	-6,1	-10
	(5/0)-COOH		C ₁₁ HF ₂₀ O ₇	624,9403	624,9542	13,9	22
	D _{ox1} -(4/1)		C ₁₁ HF ₂₀ O ₇	624,9403	624,9542	13,9	22
627	DT ₁ -(4/1)	-H	C ₁₁ HF ₂₀ O ₇	624,9403	624,9542	13,9	22
	D ₁ -(4/1)		C ₁₁ H ₃ F ₂₀ O ₇	626,9559	626,9470	-8,9	-14
	(5/0)-COF		C ₁₁ F ₂₁ O ₆	626,9360	626,9470	11,0	18
	(5/1)	-F	C ₁₁ F ₂₁ O ₆	626,9360	626,9470	11,0	18
631	CF ₃ -O-(3/3)		C ₁₀ F ₂₁ O ₇	630,9309	630,9247	-6,2	-10
633	FOC-O-(1/5)-T ₃ '		C ₁₂ H ₆ F ₁₇ O ₁₀	632,9690	632,9717	2,7	4
	T ₃ -(1/6)-R ₄ '	-F	C ₁₂ H ₆ F ₁₇ O ₁₀	632,9690	632,9717	2,7	4
	FOC-O-(4/0)-T ₄ '	-H	C ₁₃ H ₄ F ₁₉ O ₇	632,9654	632,9717	6,3	10
	T _{ox1} -(4/0)		C ₁₃ H ₇ F ₁₈ O ₈	632,9853	632,9717	-13,6	-22
	T ₂ -(3/2)	-H	C ₁₃ H ₇ F ₁₈ O ₈	632,9853	632,9717	-13,6	-22
	643	FOC-O-(5/0)		C ₁₁ F ₂₁ O ₇	642,9309	642,9315	0,6
	(4/3)	-F	C ₁₁ F ₂₁ O ₇	642,9309	642,9315	0,6	1
	(5/0)-DT ₂ '	-H	C ₁₂ HF ₂₂ O ₅	642,9473	642,9315	-15,8	-25
	D ₁ -(3/3)		C ₁₁ H ₃ F ₂₀ O ₈	642,9509	642,9315	-19,4	-30
	646	(5/1)		C ₁₁ F ₂₂ O ₆	645,9344	645,9368	2,4
	CF ₃ -O-(3/2)-D ₁ '		C ₁₁ H ₃ F ₂₁ O ₇	645,9543	645,9368	-17,5	-27
	T _{ox3} -(3/2)	-H	C ₁₃ H ₄ F ₁₈ O ₉	645,9568	645,9368	-20,0	-31
647	CF ₃ -O-(2/5)		C ₁₀ F ₂₁ O ₈	646,9258	646,9283	2,5	4
	(5/1)	¹³ C	C ₁₁ F ₂₂ O ₆	646,9377	646,9283	-9,4	-15
659	FOC-O-(4/2)		C ₁₁ F ₂₁ O ₈	658,9258	658,9313	5,5	8
	(3/5)	-F	C ₁₁ F ₂₁ O ₈	658,9258	658,9313	5,5	8
	(5/0)-D _{ox1} '		C ₁₂ HF ₂₂ O ₆	658,9422	658,9313	-10,9	-17
	DT ₂ -(5/0)	-H	C ₁₂ HF ₂₂ O ₆	658,9422	658,9313	-10,9	-17
	D ₁ -(2/5)		C ₁₁ H ₃ F ₂₀ O ₉	658,9458	658,9313	-14,5	-22
	662	(4/3)		C ₁₁ F ₂₂ O ₇	661,9293	661,9258	-3,5
665	CF ₃ -O-(5/0)		C ₁₁ F ₂₃ O ₆	664,9328	664,9396	6,8	10
	FOC-O-(2/4)-T ₄ '	-H	C ₁₃ H ₄ F ₁₉ O ₉	664,9552	664,9396	-15,6	-23
675	D _{ox1} -(5/0)		C ₁₂ HF ₂₂ O ₇	674,9371	674,9332	-3,9	-6
	DT ₁ -(5/0)	-H	C ₁₂ HF ₂₂ O ₇	674,9371	674,9332	-3,9	-6
	FOC-O-(3/4)		C ₁₁ F ₂₁ O ₉	674,9207	674,9332	12,5	19
677	D ₁ -(5/0)		C ₁₂ H ₃ F ₂₂ O ₇	676,9527	676,9731	20,4	30
678	HOOC-O-(1/6)-T ₃ '	-F	C ₁₃ H ₇ F ₁₇ O ₁₂	677,9666	677,9706	4,0	6
	T _{ox2} -(1/6)	-F	C ₁₃ H ₇ F ₁₇ O ₁₂	677,9666	677,9706	4,0	6
	T _{ox3} -(4/1)	-F	C ₁₄ H ₅ F ₁₉ O ₉	677,9630	677,9706	7,6	11
	HOOC-O-(3/2)-T ₂ '	-H	C ₁₄ H ₈ F ₁₈ O ₁₀	677,9830	677,9706	-12,4	-18
	D ₁ -(5/0)	¹³ C	C ₁₂ H ₃ F ₂₂ O ₇	677,9561	677,9706	14,5	21
	681	CF ₃ -O-(4/2)		C ₁₁ F ₂₃ O ₇	680,9277	680,9301	2,4
	FOC-O-(1/6)-T ₄ '	-H	C ₁₃ H ₄ F ₁₉ O ₁₀	680,9501	680,9301	-20,0	-29
683	FOC-O-(2/4)-T ₃ '		C ₁₃ H ₆ F ₁₉ O ₁₀	682,9658	682,9543	-11,5	-17
	T ₃ -(2/5)	-F	C ₁₃ H ₆ F ₁₉ O ₁₀	682,9658	682,9543	-11,5	-17

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
691	FOC-O-(2/6)		C ₁₁ F ₂₁ O ₁₀	690,9156	690,9142	-1,4	-2
	(5/1)-COOH		C ₁₂ HF ₂₂ O ₈	690,9320	690,9142	-17,8	-26
	D _{ox1} -(4/2)		C ₁₂ HF ₂₂ O ₈	690,9320	690,9142	-17,8	-26
	DT ₁ -(4/2)	-H	C ₁₂ HF ₂₂ O ₈	690,9320	690,9142	-17,8	-26
693	(5/1)-COF		C ₁₂ F ₂₃ O ₇	692,9277	692,9338	6,1	9
	(5/2)	-F	C ₁₂ F ₂₃ O ₇	692,9277	692,9338	6,1	9
	D ₁ -(4/2)		C ₁₂ H ₃ F ₂₂ O ₈	692,9477	692,9338	-13,9	-20
696	(6/0)		C ₁₂ F ₂₄ O ₆	695,9312	695,9178	-13,4	-19
697	CF ₃ -O-(3/4)		C ₁₁ F ₂₃ O ₈	696,9226	696,9109	-11,7	-17
699	T _{ox1} -(4/1)		C ₁₄ H ₇ F ₂₀ O ₉	698,9771	698,9716	-5,5	-8
	T ₂ -(3/3)	-H	C ₁₄ H ₇ F ₂₀ O ₉	698,9771	698,9716	-5,5	-8
	FOC-O-(1/6)-T ₃ '		C ₁₃ H ₆ F ₁₉ O ₁₁	698,9607	698,9716	10,9	16
	FOC-O-(4/1)-T ₄ '	-H	C ₁₄ H ₄ F ₂₁ O ₈	698,9571	698,9716	14,5	21
709	FOC-O-(5/1)		C ₁₂ F ₂₃ O ₈	708,9226	708,9228	0,2	0
	(4/4)	-F	C ₁₂ F ₂₃ O ₈	708,9226	708,9228	0,2	0
	(5/1)-DT ₂ '	-H	C ₁₃ HF ₂₄ O ₆	708,9390	708,9228	-16,2	-23
	D ₁ -(3/4)		C ₁₂ H ₃ F ₂₂ O ₉	708,9426	708,9228	-19,8	-28
712	(5/2)		C ₁₂ F ₂₄ O ₇	711,9261	711,9081	-18,0	-25
713	(5/2)	¹³ C	C ₁₂ F ₂₄ O ₇	712,9294	712,9415	12,1	17
	T _{ox3} -(3/3)		C ₁₄ H ₆ F ₂₀ O ₁₀	712,9563	712,9415	-14,8	-21
	HOOC-O-(3/3)-T ₄ '	-H	C ₁₄ H ₆ F ₂₀ O ₁₀	712,9563	712,9415	-14,8	-21
715	(5/1)-CF ₃		C ₁₂ F ₂₅ O ₆	714,9296	714,9153	-14,3	-20
	(6/0)	+F	C ₁₂ F ₂₅ O ₆	714,9296	714,9153	-14,3	-20
725	(5/1)-D _{ox1} '		C ₁₃ HF ₂₄ O ₇	724,9339	724,9272	-6,7	-9
	(5/1)-D _{ox1} '		C ₁₃ HF ₂₄ O ₇	724,9339	724,9272	-6,7	-9
	DT ₂ -(5/1)	-H	C ₁₃ HF ₂₄ O ₇	724,9339	724,9272	-6,7	-9
	FOC-O-(4/3)		C ₁₂ F ₂₃ O ₉	724,9175	724,9272	9,7	13
	(3/6)	-F	C ₁₂ F ₂₃ O ₉	724,9175	724,9272	9,7	13
728	D ₁ -(2/6)		C ₁₂ H ₃ F ₂₂ O ₁₀	724,9375	724,9272	-10,3	-14
	T _{ox4} -(2/5)	-HF	C ₁₄ H ₄ F ₁₉ O ₁₂	724,9399	724,9272	-12,7	-18
	(4/4)		C ₁₂ F ₂₄ O ₈	727,9210	727,9154	-5,6	-8
731	CF ₃ -O-(5/1)		C ₁₂ F ₂₅ O ₇	730,9245	730,9276	3,1	4
	FOC-O-(2/5)-T ₄ '	-H	C ₁₄ H ₄ F ₂₁ O ₁₀	730,9469	730,9276	-19,3	-26
741	CF ₃ O-(4/1)-R5	+F	C ₁₄ H ₆ F ₂₄ O ₇	740,9652	740,9716	6,4	9
743	(6/1)	-F	C ₁₃ F ₂₅ O ₇	742,9245	742,9280	3,5	5
	D ₁ -(5/1)		C ₁₃ H ₃ F ₂₄ O ₈	742,9445	742,9280	-16,5	-22
747	CF ₃ -O-(4/3)		C ₁₂ F ₂₅ O ₈	746,9194	746,9140	-5,4	-7
749	FOC-O-(2/5)-T ₃ '		C ₁₄ H ₆ F ₂₁ O ₁₁	748,9575	748,9518	-5,7	-8
	T ₃ -(2/6)	-F	C ₁₄ H ₆ F ₂₁ O ₁₁	748,9575	748,9518	-5,7	-8
	(5/3)		C ₁₃ F ₂₅ O ₈	758,9194	758,9257	6,3	8
759	FOC-O-(6/0)		C ₁₃ F ₂₅ O ₈	758,9194	758,9257	6,3	8
	(5/3)	-F	C ₁₃ F ₂₅ O ₈	758,9194	758,9257	6,3	8
	(6/0)-DT ₂ '	-H	C ₁₄ HF ₂₆ O ₆	758,9358	758,9257	-10,1	-13
	D ₁ -(4/3)		C ₁₃ H ₃ F ₂₄ O ₉	758,9394	758,9257	-13,7	-18
762	(6/1)		C ₁₃ F ₂₆ O ₇	761,9229	761,9120	-10,9	-14
763	CF ₃ -O-(3/5)		C ₁₂ F ₂₅ O ₉	762,9143	762,8993	-15,0	-20
775	FOC-O-(5/2)		C ₁₃ F ₂₅ O ₉	774,9143	774,9166	2,3	3
	(4/5)	-F	C ₁₃ F ₂₅ O ₉	774,9143	774,9166	2,3	3
	(6/0)-D _{ox1} '		C ₁₄ HF ₂₆ O ₇	774,9307	774,9166	-14,1	-18
	DT ₂ -(6/0)	-H	C ₁₄ HF ₂₆ O ₇	774,9307	774,9166	-14,1	-18
	D ₁ -(3/5)		C ₁₃ H ₃ F ₂₄ O ₁₀	774,9343	774,9166	-17,7	-23

Masse (Label)	mögliche Fragmente	Eliminierungen / Additionen	Summenformel	theoret. Masse [amu]	exp. Masse [amu]	Δm [mamu]	ppm [1]
778	HOOC-O-(3/4)-T ₃ '	-F	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₁₂	777,9602	777,9670	6,8	9
	T _{ox1} -(2/6)	-F	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₁₂	777,9602	777,9670	6,8	9
	FOC-O-(4/2)-T ₂ '	-F	C ₁₆ H ₈ F ₂₂ O ₁₀	777,9766	777,9670	-9,6	-12
	(5/1)-T _{ox3} '	-F	C ₁₆ H ₆ F ₂₃ O ₉	777,9566	777,9670	10,4	13
	HOOC-O-(2/5)-T ₁ '		C ₁₅ H ₁₀ F ₂₀ O ₁₃	777,9802	777,9670	-13,2	-17
781	FOC-O-(3/4)-T ₄ '	-H	C ₁₅ H ₄ F ₂₃ O ₁₀	780,9437	780,9339	-9,8	-13
	CF ₃ -O-(6/0)		C ₁₃ F ₂₇ O ₇	780,9213	780,9339	12,6	16
	C _k F _{2k-1} (k = 16)		C ₁₆ F ₃₁	780,9505	780,9339	-16,6	-21
791	FOC-O-(4/4)		C ₁₃ F ₂₆ O ₁₀	790,9092	790,9091	-0,1	0
	D _{ox1} -(6/0)		C ₁₄ HF ₂₆ O ₈	790,9256	790,9091	-16,5	-21
	DT ₁ -(6/0)	-H	C ₁₄ HF ₂₆ O ₈	790,9256	790,9091	-16,5	-21
794	T _{ox3} -(2/6)	-H	C ₁₅ H ₄ F ₂₂ O ₁₂	793,9351	793,9402	5,1	6
	CF ₃ -O-(2/6)-D ₁ '		C ₁₃ H ₃ F ₂₆ O ₁₀	793,9327	793,9402	7,5	9
	CF ₃ -O-(5/1)-DT ₂ '	-H	C ₁₄ HF ₂₇ O ₇	793,9291	793,9402	11,1	14
	T _{ox3} -(5/1)	-F	C ₁₆ H ₆ F ₂₃ O ₁₀	793,9515	793,9402	-11,3	-14
	HOOC-O-(2/6)-T ₃ '	-F	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₁₃	793,9551	793,9402	-14,9	-19
	T _{ox2} -(2/6)	-F	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₁₃	793,9551	793,9402	-14,9	-19
797	CF ₃ -O-(5/2)		C ₁₃ F ₂₇ O ₈	796,9162	796,9171	0,9	1

E. Patentschrift



US006585906B2

(12) **United States Patent**
Hammel et al.

(10) **Patent No.:** US 6,585,906 B2
(45) **Date of Patent:** Jul. 1, 2003

(54) **METHOD FOR RECYCLING A DISK HAVING A LAYERED STRUCTURE ON A GLASS SUBSTRATE**

(52) **U.S. Cl.** 216/22; 216/74; 216/80;

134/1

(58) **Field of Search** 216/22, 74, 80;

134/1

(75) **Inventors:** Dirk Hammel, Worms (DE); Holger Roehl, Mainz (DE); Theo Schmitz, Gau-Algesheim (DE); Johannes Windeln, Bodenheim (DE)

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,075,807 A * 12/1991 Inoue et al. 360/97.02

5,754,366 A * 5/1998 Yoshino 360/97.02

* cited by examiner

(73) **Assignee:** International Business Machines Corporation, Armonk, NY (US)

Primary Examiner—Benjamin L. Utech

Assistant Examiner—Shamim Ahmed

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Robert B. Martin; Bracewell & Patterson, L.L.P.

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 12 days.

(57) **ABSTRACT**

A method for recycling a disk having a layered structure on a glass substrate is disclosed. Initially, the disk is exposed to gaseous sulphur dioxide in a humid environment. Then, the disk is treated with hot water to remove the layered structure from the glass substrate.

(21) **Appl. No.:** 09/994,120

(22) **Filed:** Nov. 26, 2001

(65) **Prior Publication Data**

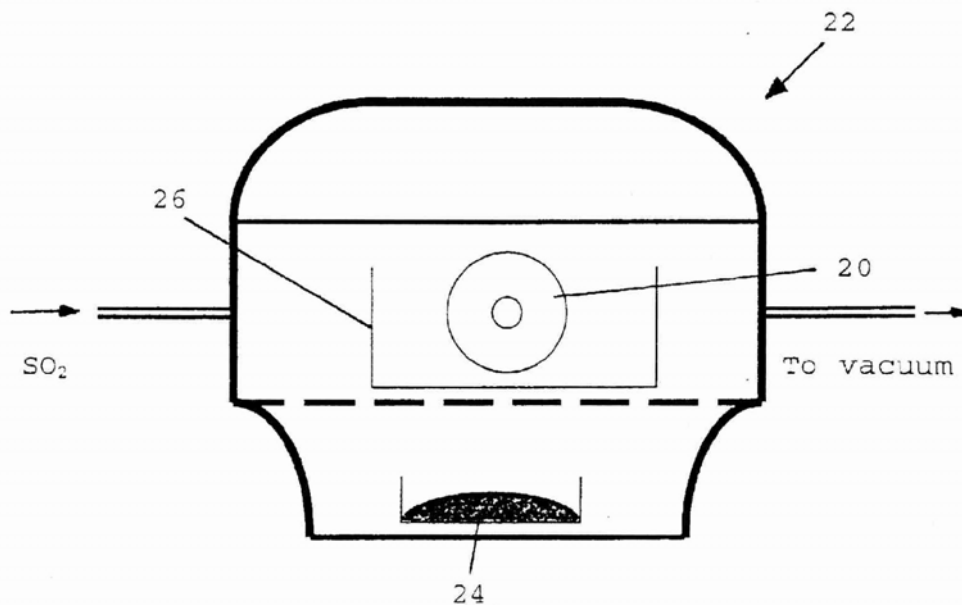
US 2002/0084247 A1 Jul. 4, 2002

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jan. 3, 2001 (DE) 011 00 248

(51) **Int. Cl.⁷** B44C 1/22

11 Claims, 3 Drawing Sheets



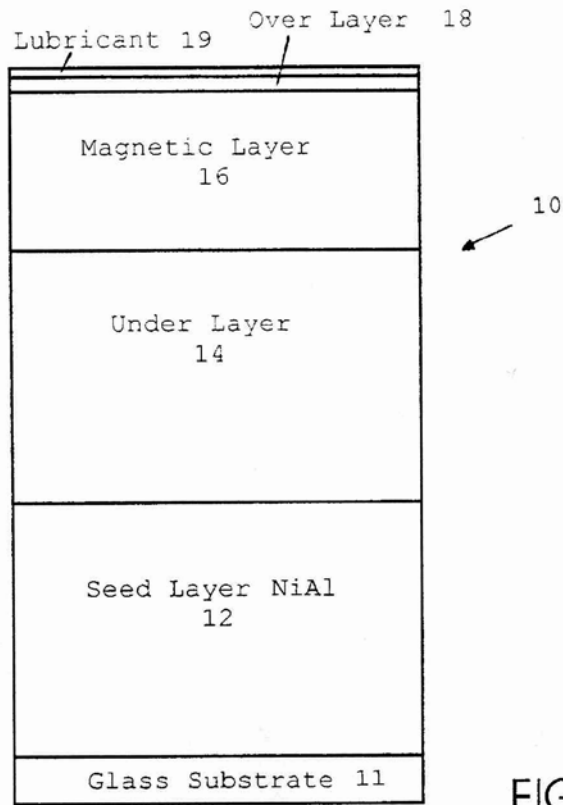


FIG. 1

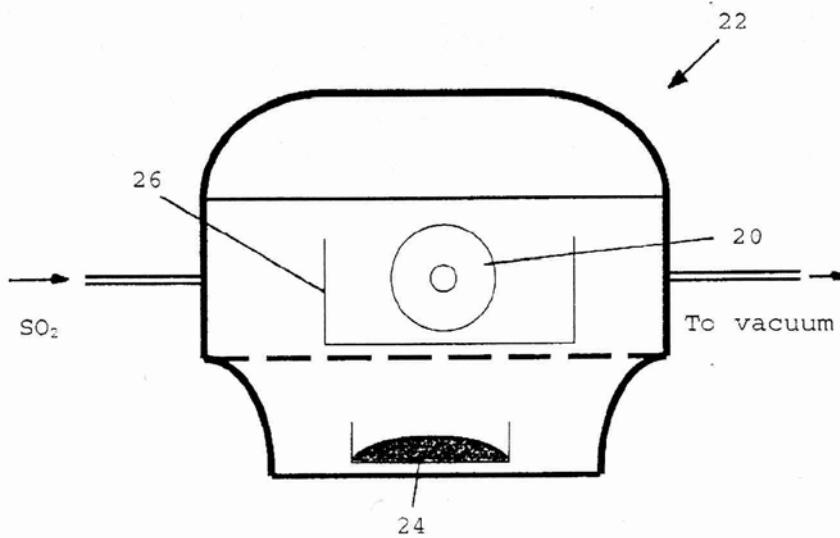


FIG. 2

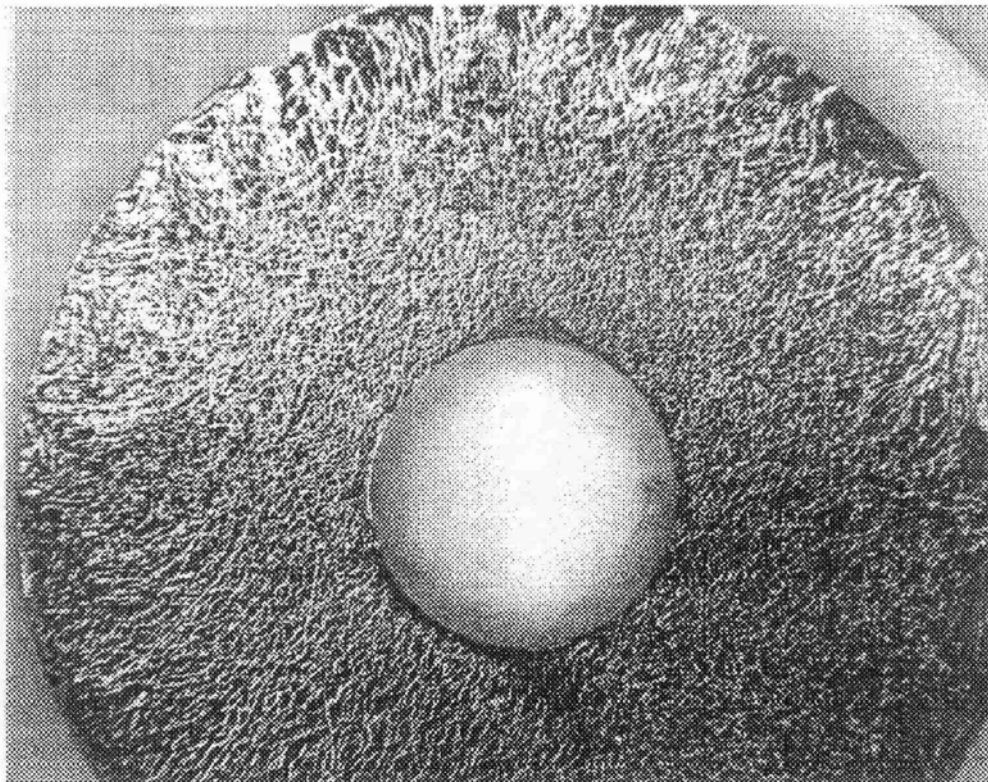


FIG. 3

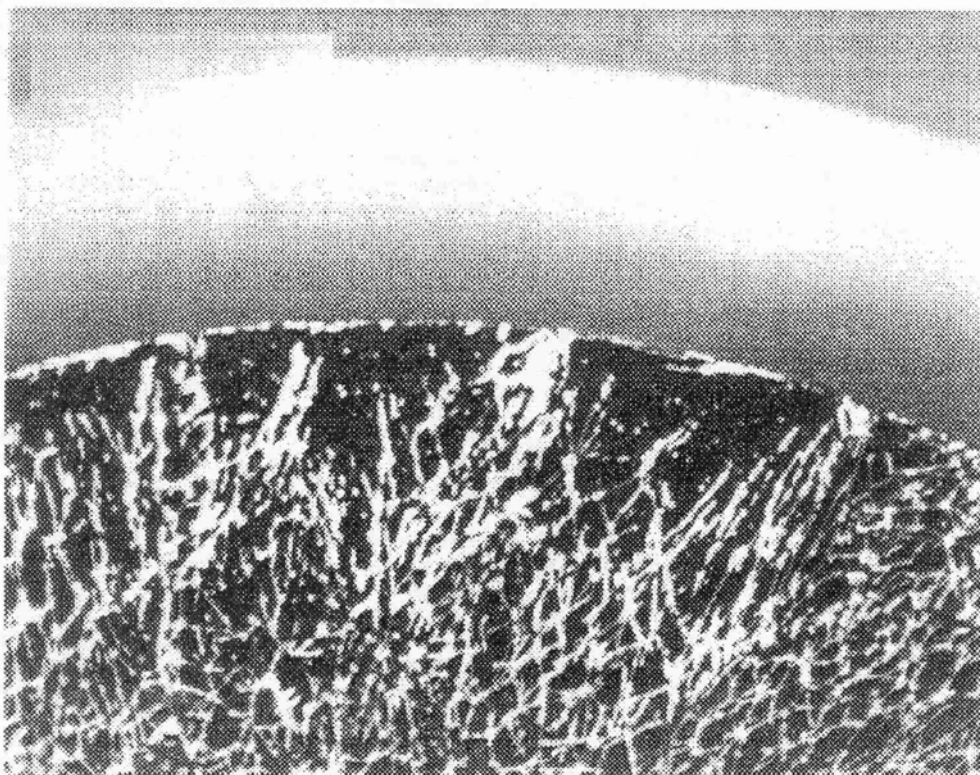


FIG. 4

METHOD FOR RECYCLING A DISK HAVING A LAYERED STRUCTURE ON A GLASS SUBSTRATE

RELATED PATENT APPLICATION

The present patent application claims priority from a German application No. 01100248.2, filed on Jan. 3, 2001.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Technical Field

The present invention relates to disk recycling in general, and in particular to a method for recycling a floppy disk having a layered structure on a glass substrate. Still more particularly, the present invention relates to a method for recycling a floppy disk having a layered structure on a glass substrate by removing the layered structure on the glass substrate.

2. Description of the Prior Art

Magnetic disks and photomagnetic disks are typically used as storage media for recording data processing information in computers. In recent years, substantial improvements have been made in the magnetic disk manufacturing by increasing the recording density while reducing the size and weight. For example, the diameters of magnetic disks have been reduced from 2.5 inches, to 1.8 inches and to 1.3 inches. Along with the diameter, the thickness of the disk substrate has also been reduced. Conventionally, an aluminum alloy has been used as the substrate material for magnetic disks. But in recent years, aluminum alloy has been replaced by glass that can provide smaller deformations, a more preferable flatness and better mechanical strengths.

Each year, billions upon billions of magnetic disks are fabricated. However, millions of the magnetic disks will have to be scrapped due to defects occurred during manufacture. More importantly, those scrapped magnetic disks cannot be easily and cost effectively recycled. For example, efforts to recycle scrapped magnetic disks have been made by immersing them in an acid solution, such as hydrochloric acid, to dissolve the layers present on the glass substrates. However, it has become apparent that the reaction time amounts to several hours, and what is even worse, the hydrochloric acid solution will attack the glass substrates and the chloride ions (Cl^-) also hold the danger of corroding the glass substrates. As a result, a substantial removal of the recycled substrate surface material is required, and the removal is done by a polishing process that removes several microns of the glass substrate material. Worse yet, the above-mentioned method of disk recycling allows only one single reuse because of the substrate thinning after the polishing process.

Under the prior art, a method for recycling disks, especially optical disks such as compact disks and digital video disks, having a layered structure with a reflective film and a dye layer, includes a step of retaining the disk in a liquid medium, a step of radiating ultrasonic waves onto the disk such that the substrate and the reflective film can separate from each other, and a step of bringing a solution into contact with the substrate separated from the reflective film such that the dye layer can be separated from the substrate in order to recover the substrate (the solution dissolves the dye layer). However, disadvantages of the above-mentioned method include high cost and the solution will attack the substrate to be recycled.

Consequently, it would be desirable to provide an improved method for recycling disks that is cost-effective and not harmful to glass substrates.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with a preferred embodiment of the present invention, a disk includes a layered structure on a glass substrate. Initially, the disk is exposed to gaseous sulphur dioxide in a humid environment. Then, the disk is treated with hot water to remove the layered structure from the glass substrate.

All objects, features, and advantages of the present invention will become apparent in the following detailed written description.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The invention itself, as well as a preferred mode of use, further objects, and advantages thereof, will best be understood by reference to the following detailed description of an illustrative embodiment when read in conjunction with the accompanying drawings, wherein:

FIG. 1 is a diagram of a typical magnetic recording medium having a layered structure;

FIG. 2 is a diagram of an apparatus for carrying out a preferred method of the present invention;

FIG. 3 is a microscope photograph of a magnetic disk after having been treated with sulphur dioxide, in accordance with a preferred embodiment of the present invention;

FIG. 4 is a detailed view of the photograph in FIG. 3.

DESCRIPTION OF A PREFERRED EMBODIMENT

Referring now to the drawings and in particular to FIG. 1, there is illustrated a typical magnetic recording medium having a layered structure. As shown, a magnetic recording medium 10, such as a magnetic disk, includes a glass substrate 11 plated with a NiAl layer 12. On top of glass substrate 11 and NiAl layer 12, magnetic recording medium 10 also includes a chromium (Cr) or chromium vanadium (CrV) underlayer 14, a cobalt-base alloy magnetic layer 16, a protective carbon overcoat 18, and a lubricant topcoat 19. Chromium underlayer 14, cobalt-base alloy magnetic layer 16 and protective carbon overcoat 18 are deposited by sputtering techniques as it is well-known in the art.

In accordance with a preferred embodiment of the present invention, a defective magnetic disk having a glass substrate that includes the above-mentioned layered structure can be recycled by exposing to gaseous sulphur dioxide in the presence of humid air. With reference now to FIG. 2, there is illustrated an apparatus for carrying out the above-mentioned procedure. A magnetic disk 20, which is contained in a disk holder 26, is inserted into a drying apparatus such as a desiccator 22. A vessel 24 containing water is placed at the bottom chamber of desiccator 22. When a common desiccator, such as desiccator 22 having a volume of approximately 20–25 liters is used, vessel 24 may contain 1 to 1.5 milliliters of water. The amount of water present within desiccator 22 should only be sufficient to establish a humid environment within desiccator 22. The humidity value for the water vapor within desiccator 22 should be kept in the range of 6% and 98%. Humidity values below 60% do not yield satisfactory results, and the reaction will be severely reduced if humidity values are over 98%. Humidity value should preferably be kept between 85% and 95%.

Before placing magnetic disk 20 in desiccator 22, it may be advantageous to first remove lubricant topcoat 19 from

magnetic disk 20. The removal of lubricant topcoat 19 can be accomplished by rinsing magnetic disk 20 with solvents before magnetic disk 20 is brought in contact with sulphur dioxide gas.

Subsequently, the atmosphere within desiccator 22 is evacuated to approximately 600 Torr, followed by an aeration of gaseous sulphur dioxide at approximately 20 Torr to 100 Torr. The evacuation of desiccator 22 is performed in order to guarantee a reproducible execution of the method of the present invention. Any other process for supplying a defined amount of sulphur dioxide gas can also be used. The concentration of sulphur dioxide gas is preferably in the range of 5 to 50 vol-%. Using values below 5 vol-% will drastically reduce the reaction velocity. The preferred range of sulphur dioxide gas within desiccator 22 is between 10 vol-% and 20 vol-%.

After applying the gaseous sulphur dioxide, desiccator 22 is allowed to aerate to ambient pressure for a certain amount of time, preferably in the range of 12 and 24 hours.

Subsequently, magnetic disk 20 is immersed into hot water. The temperature of the hot water should be in the range of approximately 80° C. to 95° C., but most preferably between 85° C. to 90° C. After immersing into hot water, the layered structure present on the glass substrate of magnetic disk 20 will delaminate spontaneously. The delamination can be enhanced by applying vibration to the hot water. It has been found that the layers will be separated completely down to the glass substrate, whereby material that may eventually remain on the glass substrate is comprised of the complete layer structure. The above-mentioned removal procedure can be repeat if there are some materials still remain on the glass substrate.

The mechanism of the delamination is not completely known yet. It was shown that the sulphur from the sulphur dioxide is present only between the lowest and the second lowest layer, i.e., in the NiAl-Cr interface. Obviously, the sulphur dioxide is able to diffuse through the layered structure within small channels present and concentrates at the NiAl-Cr interface. The concentration of sulphur at the NiAl-Cr interface is found to be approximately 21%. As a result, a reaction with NiAl and H₂O may then take place.

Referring now to FIG. 3, there is illustrated a microscope photograph of a magnetic disk after having been treated with sulphur dioxide, in accordance with a preferred embodiment of the present invention. A more detailed view of FIG. 3 is depicted in FIG. 4. In FIG. 4, cracks and holes can be seen to be present on the magnetic disk. Upon treatment with hot water, the crack and holes will form the starting point for immediate delamination of the layered structure from the glass substrate (plug effect).

As has been described, the present invention provides a simple and economical method for recycling magnetic disks having glass substrates. The glass substrate of the recycled magnetic disk can be sputtered again, and the recycle

magnetic disk can pass climatic tests very well. In case there should still be some remains on the glass substrate, the glass substrate will have to be slightly polished in order to be used as a substrate again for the magnetic disk.

The present invention is not restricted to magnetic disks but can also be used with all glass substrates carrying thin layers. Although a desiccator is used to illustrate the present invention, the method of the present invention does not necessarily have to be performed in a desiccator. Any apparatus that allows a defined adjustment of air humidity and an exact metered addition of sulphur dioxide, such as a climatic cabinet, may be used. Furthermore, more than one magnetic disk may be processed at the same time.

While the invention has been particularly shown and described with reference to a preferred embodiment, it will be understood by those skilled in the art that various changes in form and detail may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention.

What is claimed is:

1. A method for recycling a disk having a layered structure on a glass substrate, said method comprising:

exposing said disk to gaseous sulphur dioxide in a humid environment; and

treating said disk with hot water to remove said layered structure from said glass substrate.

2. The method of claim 1, wherein said layered structure includes a NiAl layer, a chromium layer, a magnetic layer, and a carbon overcoat.

3. The method of claim 2, wherein said magnetic layer is a cobalt-based layer.

4. The method of claim 1, wherein said glass substrate includes a lubricant layer.

5. The method of claim 4, wherein said method further includes a step of removing said lubricant layer before exposing said glass substrate to said gaseous sulphur dioxide.

6. The method of claim 1, wherein the concentration of said gaseous sulphur oxide is approximately between 5 vol-% and 50 vol-%.

7. The method of claim 1, wherein the concentration of said gaseous sulphur oxide is approximately between 10 vol-% and 20 vol-%.

8. The method of claim 1, wherein the humidity value of said humid environment is in approximately between 60% and 98%.

9. The method of claim 1, wherein the humidity value of said humid environment is in approximately between 85% and 95%.

10. The method of claim 1, wherein the temperature of said hot water is approximately between 80° C. to 95° C.

11. The method of claim 1, wherein the temperature of said hot water is approximately between 85° C. to 90° C.

* * * * *