

Die Beeinträchtigung der Oberflächenreinheit

durch die Inhaltsstoffe lösungsmittel-getränkter Reinigungstücher

Sven Siegmann & Win Labuda

Das Clear & Clean Forschungslabor hat es sich zur Aufgabe gemacht, solche physikalischen, chemischen und biologischen Effekte zu untersuchen, welche auftreten können, wenn Oberflächen mit Präzisions-Reinigungstüchern gereinigt werden. Dazu gehört die Übertragung extrahierbarer Rückstände aus lösungsmittelgetränkten Reinigungstüchern auf die gereinigten Oberflächen. Der folgende Aufsatz beschreibt die Untersuchungen, welche zum Nachweis der Übertragung solcher Rückstände durchgeführt wurden und die in diesem Zusammenhang gewonnenen Erkenntnisse.

Grundlagen:

Präzisions-Reinigungstücher sind Gestricke aus Filamentgarnen, mit denen im Rahmen wischender Reinigungsprozeduren bei möglichst geringem Zeitaufwand ein hohes Maß an Oberflächenreinheit herbeigeführt werden soll. Sie finden ihren Einsatz normalerweise dort, wo aus Gründen eingeschränkter Mobilität der zu reinigenden Objekte eine andere Art der Reinigung ausgeschlossen ist. Die Gebrauchsgüte solcher Tücher wird bestimmt durch deren Reinigungseffizienz pro Zeiteinheit. Die erzielbare Reinigungseffizienz variiert nach Oberfläche, Lösungsmittel und Tücherkonstruktion.

Präzisionsreinigung bedeutet im Extremfall Reduzierung der Verunreinigung einer Oberfläche bis zu einigen hundert Moleküllagen oder weniger. In diesem feinstofflichen Bereich ist auch der dynamische Reinheitsgrad des Reinigungstuchs von Bedeutung für die resultierende Oberflächenreinheit. Diese ist unter anderem gekennzeichnet durch die Abgabe von Inhaltsstoffen aus dem Reinigungstuch an die Umgebung. Beim Reinigen kommt es stets zu einem Stoffaustausch zwischen Reinigungstuch und gereinigter Oberfläche. Dabei wird

die Verunreinigung der Oberfläche in das Reinigungstuch hinein übertragen. Gleichzeitig gelangen jedoch während der Reinigungsprozedur auch Inhaltsstoffe des Reinigungstuches auf die zu reinigende Oberfläche. In den Fertigungsprozessen der HiTech-Branchen Halbleitertechnik, Pharmazie und Biotechnik etwa können solche Micro-Verunreinigungen aus dem Reinigungstuch in hohem Maße unerwünscht sein. Die folgende (fiktive) Formel für die Reinigungsbilanz einer Präzisionsreinigung, soll lediglich dem Verständnis der Zusammenhänge dienen. In Wahrheit ist sie deswegen nicht praktikabel, weil der Einfluss von Verunreinigen mit erhöhtem Gefährdungspotenzial für die Prozessausbeute nicht messbar ist.

$$R_v = V_{Mb} - V_{Me} + (V_{Mh} \cdot YF)$$

R_v	= Veränderung der effektiven Oberflächenreinheit
V_M	= bestehende Verunreinigungsmasse
V_{Me}	= entfernte Verunreinigungsmasse
V_{Mh}	= hinzugefügte Verunreinigungsmasse
YF	= Yield Faktor (Potential für die Verringerung der Fertigungsausbeute durch die Inhaltsstoffe der V_{Mh} mit erhöhtem Gefährdungspotential)

Auf einigen kritischen Oberflächen einer Halbleiterfertigung z.B. genügen bereits Ablagerungen von Titandioxyd im Milligrammbereich, um die Prozessausbeute kurzzeitig aber merklich zu reduzieren. Solche spezifischen Verunreiniger existieren bei vielen Prozessen im HiTech-Bereich.

Untersuchungen an Präzisions-Reinigungstüchern aus Polyester-Filamentgarnen haben beispielsweise gezeigt, dass sich darin zumeist Wirkstoffe befinden, welche beim Einsatz der Tücher durch Lösungsmittel wie z.B. Wasser oder Alkohol herausgelöst werden können. Dies

sind insbesondere Strickölreste aus dem Fertigungsprozess der Filamentgarne und Tenside, welche die Tücher wasser-aufnahmefähig machen sollen. Die Übertragung der Inhaltsstoffe lösungsmittel-getränkter Reinigungstücher auf die behandelten Oberflächen korreliert deutlich mit einem anderen Parameter: der Menge der Flüssigkeitsrückstände, welche nach einer Reinigungsprozedur auf der Oberfläche verbleibt.

Bei früheren Untersuchungen der Reinigungseffizienz lösungsmittel-getränkter Präzisions-Reinigungstücher aus dem Angebot verschiedener international bekannter Hersteller wurden im Rahmen standardisierter Reinigungsvorgänge sehr unterschiedliche Flüssigkeits-Rückstände auf der Prüf-Oberfläche gemessen. Wünschenswert ist eine optimierte Abgabe von Lösungsmittel-Mengen aus dem Wischtuch an die zu reinigende Oberfläche. Sie soll gerade noch ausreichend bemessen sein, um die Verunreinigungen zu lösen und deren möglichst rückstandsfreie Entfernung zu ermöglichen. Unnötig große Lösungsmittel-Mengen im Reinigungstuch reduzieren die erzielbare Oberflächenreinheit wieder.

Um eine mögliche Übertragung von Wirkstoffen aus dem Reinigungstuch auf die Oberfläche quantitativ nachzuweisen, bedarf es wegen der geringen Volumina einer sehr empfindlichen Prüfmethode. Als mögliche Methode wurde vom Co-Autor in diesem Fall die Randwinkel-Messung am ruhenden Tropfen vorgeschlagen. Dieser Vorschlag wurde vom Autor aufgenommen und für die messtechnische Praxis fortentwickelt.

Prüfmethode:

Die Randwinkelmessung am ruhenden Tropfen (sessile-drop-method) bietet in vielen Fällen die Möglichkeit, geringste

stoffliche und energetische Veränderungen einer Oberfläche nachzuweisen. Dazu wird ein Flüssigkeitstropfen von definiertem Volumen auf die zu prüfende Oberfläche aufgebracht. Mit Hilfe einer CCD-Kamera wird dessen Profil aufgenommen (Abb. 1). An dieser Aufnahme wird mit Hilfe eines geeigneten Computerprogramms der Randwinkel des Tropfens bestimmt. Das ist der Winkel, welcher sich im Randbereich der Kontaktfläche zwischen Flüssigkeitstropfen und Substrat ausbildet (Abb. 2). Dieser Winkel ist bei konstanten Umgebungsparametern abhängig von der Differenz der Oberflächenenergien von Flüssigkeit

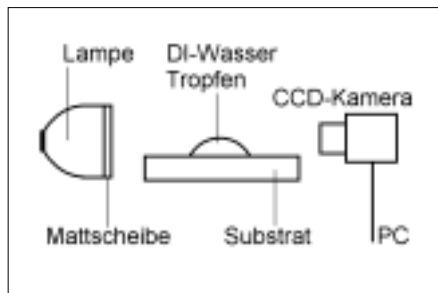


Abb. 1 - Funktionsschema der Randwinkelmessung

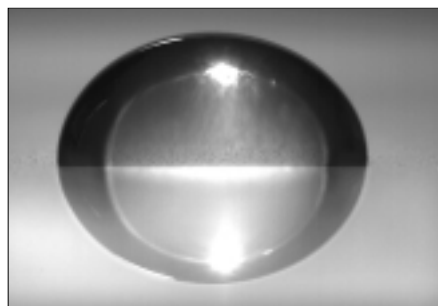


Abb. 3 - DI-Wasser-Tropfen auf einer gereinigten Edelstahloberfläche

derung nachzuweisen, wurde aus einem konzentrierten Waschtensid eine Verdünnungsreihe hergestellt. Die Konzentrationen lagen zwischen 1 und 25 ppm. Der Versuch wurde deshalb mit einem Tensid durchgeführt, weil herstellungsgemäß Präzisions-Reinigungs-Tücher aus verstrickten Polyestergeräten mit Tensiden ausgerüstet sind, um die Tücher wasseraufnahmefähig zu machen. Ein poliertes Edelstahls substrat der Abmessungen 50x50mm wurde halbseitig mit 1ml des verdünnten Tensids benetzt. Anschließend wurde die Flüssigkeit mit Hilfe eines Rotationsbeschichters von der Oberfläche abgeschleudert. Sowohl auf dem

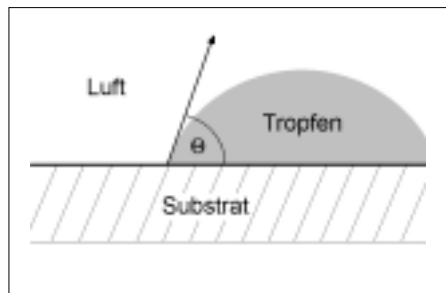


Abb. 2 - Randwinkel am ruhenden Tropfen

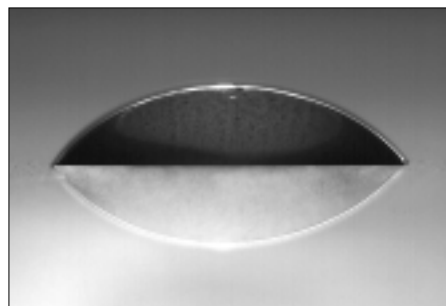


Abb. 4 - Tropfenform nach Verunreinigung der Oberfläche mit einer dünnen Tensidschicht

benetzten als auch dem unbenetzten Teil des Substrats wurde jeweils ein Tropfen aus DI-Wasser aufgebracht (Abb. 3+4). Die Tropfen-Randwinkel wurden an-

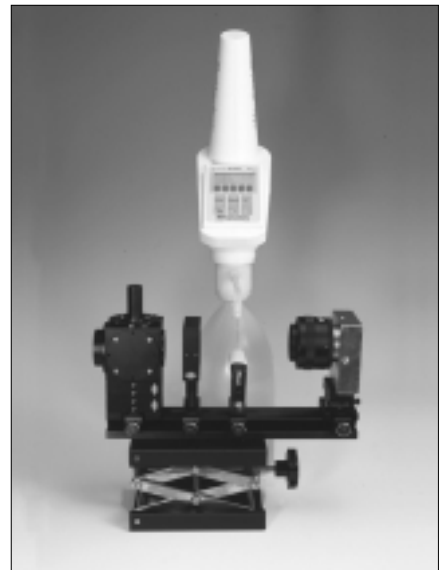


Abb. 5 Messaufbau für die Randwinkelmessung am ruhenden Tropfen

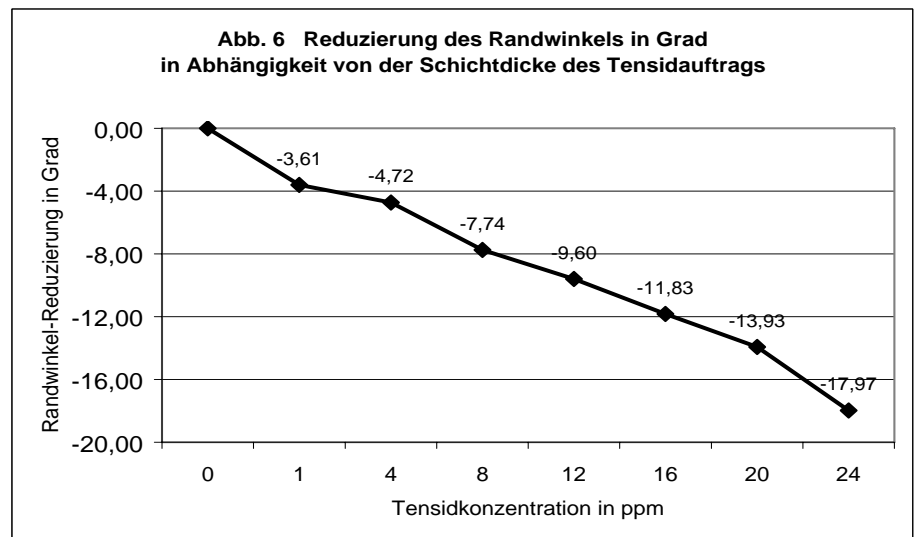
schließend gemessen. Als Software eignete sich sehr gut das Programm SURFTENS der Firma OEG (www.OEG-Instruments.com) in Frankfurt/ Oder. Der Messaufbau wurde im Clear&Clean- Forschungslabor im Eigenbau aus Komponenten der Firma Owis-Staufen zusammengestellt (www.Owis-Staufen.com).

Die Randwinkeldifferenzen aus der unbeschichteten und der tensidbeschichteten Oberfläche sind im Diagramm (Abb.6) der Tensidkonzentration gegenübergestellt. Als Ergebnis zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Randwinkeldif-

und Substrat. Werden beim Reinigen mit einem lösungsmittel-getränkten Tuch Rückstände aus demselben auf die Substrat-Oberfläche übertragen, so verändern diese die Oberflächenenergie des Substrats. Damit ändert sich auch der Randwinkel des aufgetragenen Tropfens.

Vorversuche:

Ziel des ersten Vorversuchs war der Nachweis eines Zusammenhangs zwischen der Dicke einer Tensidschicht und der durch diese Schicht verursachten Änderung des gemessenen Tropfen-Randwinkels. Um eine Korrelation zwischen Tensidmenge und Randwinkelän-



ferenzen in Abhängigkeit von der Dicke der Tensidschicht. Die Differenz des Tropfen-Randwinkels kann also als Maß für die Beschichtungsmenge (Verunreinigungsmenge) dienen (Abb. 6).

Um einen versuchsangepassten Befeuchtungsgrad für die Prüflinge zu ermitteln, wurden weitere Vorversuche nötig. Als Grundlage für eine definierte Proben-Feuchte wurde der Parameter Gesamtflüssigkeits-Aufnahme pro Flächeneinheit des Tuchs gewählt und ein Wert ermittelt, bei dem eine ausreichende Befeuchtung der Oberfläche während der Wischsimulation gewährleistet scheint. Für Reinigungstücher aus Polyester-Gestricken wurde der entsprechende Wert auf 33% der Gesamtflüssigkeitsaufnahme des Tuches festgelegt. Der nach einem Wischvorgang auf dem Substrat verbleibende Flüssigkeits-Rest fällt trotz gleicher Grundbefeuchtung der Tücher je nach Tuchkonstruktion und Hersteller sehr verschieden aus.

Durchführung der Messungen:

Ziel der Messungen ist der Nachweis der Veränderungen von Oberflächen durch eine Reinigungsprozedur mit lösungsmittelgetränkten Reinigungstüchern. Solche Veränderungen werden vor allem durch die Extraktion löslicher Bestandteile des Tuches bewirkt. Zur Befeuchtung der Tücher wurden zu Vergleichszwecken reines DI-Wasser und alternativ ein Isopropanol-DI-Wasser-Gemisch (20:80%) eingesetzt. Für die auf die Oberfläche aufgetragenen Tropfen zur Bestimmung der Randwinkel wurde ausschließlich reines DI-Wasser der Qualität

18,2 M-Ohm verwendet.

Bei den Vorversuchen zeigte sich, dass die Randwinkel von DI-Wasser Tropfen auf einem Edelstahl-Substrat durch die Umgebungsparameter beeinflusst werden können. Umgebungsparameter sind zum Beispiel die Temperaturen von Substrat, Flüssigkeit und Umgebungs-Medium, der elektrostatische Ladungszustand, die Mikrorauigkeit des Substrats und die Effizienz der Reinigung des Substrats nach einer Messung. Aufgrund dieser Variablen besteht die Möglichkeit, dass sich der Tropfenrandwinkel, der gereinigten Oberfläche, im Verlauf einer Messreihe geringfügig verändert. Die durch Reinigen mit lösungsmittelgetränkten Tüchern herbeigeführten Änderungen der Oberflächenenergie sind relativ gering. Daher ist es nötig, die Reinheit der Referenzoberfläche während der Messungen ständig zu kontrollieren. Für jede einzelne Messreihe wird daher ein Referenzwert des Randwinkels bei gereinigter Oberfläche erfasst und als Berechnungsgrundlage benutzt.

Die Wischsimulation wurde mittels des aus der Literatur bekannten Rotations-Wischsimulator 1 nach Labuda durchgeführt. Dabei wird der angefeuchtete Prüfling auf einem Rotor fixiert, welcher auf das Substrat aufgesetzt wird und programmgesteuert eine vorgegebene Anzahl an Rotationen durchführt. Das Eigengewicht des Rotors bestimmt dabei die reproduzierbare Druckbelastung des Prüflings (Abb. 7). Vergleichsweise wurden auch mit dem Linearwischsimulator 2 nach Labuda Versuche durchgeführt, um eventuell auftretende Unterschiede

zwischen rotierender und linearer Wischbewegung zu erkennen. Bei der linearen Wischsimulation wird das zu prüfende Reinigungstuch befeuchtet und auf einen handähnlich gestalteten Schlitten aufgespannt. Dieser wird mittels eines pneumatischen Antriebs linear auf der Prüfoberfläche hin und her bewegt (Abb. 8). Mittig in die Prüfoberfläche ist das Prüfsubstrat aus Edelstahl in eine dafür vorgesehene Halterung eingelassen, so dass die Substratoberfläche plan mit der Prüfoberfläche abschließt.

Prüfungsablauf:

Aus den oben aufgeführten Gründen werden bei den Messungen stets Mess- und Referenzwerte in kurzen Zeitabständen von 5 min abwechselnd gemessen und zueinander in Beziehung gesetzt.

1. Reinigen des Substrates: Erst mit heißem DI-Wasser, anschließend mit Aceton spülen, danach mit einem Cellulose-Tuch trockenpolieren und 5 min Ofen-Trocknung bei +150°C mit folgender Abkühlung auf Umgebungstemperatur.
2. Messen des Randwinkels an drei Tropfenprofilen (je 50µl DI-Wasser) zur Bildung eines gemittelten Referenzwertes. Anschließend erneutes Trocknen des Substrats.
3. Befeuchtung des Reinigungstuchs mit 33% seines Gesamt-Wasseraufnahmevermögens, DI-Wasser oder alternativ IPA/DI-Wasser-Gemisch verwenden.
4. Wischsimulation im Rotations-Wisch

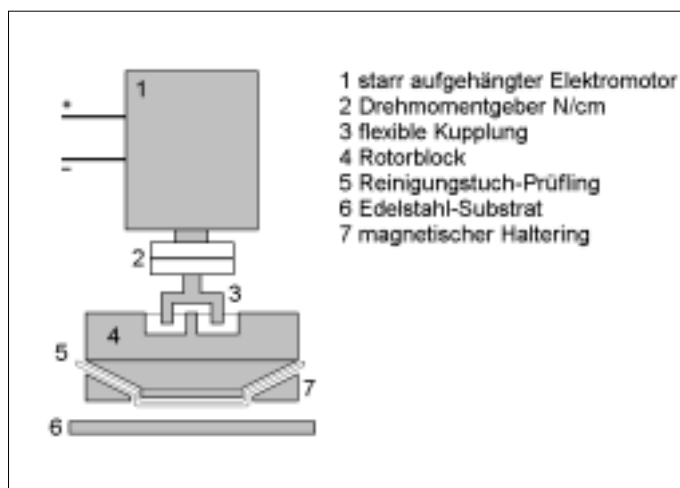


Abb. 7 - Rotations-Wischsimulator 1 nach Labuda

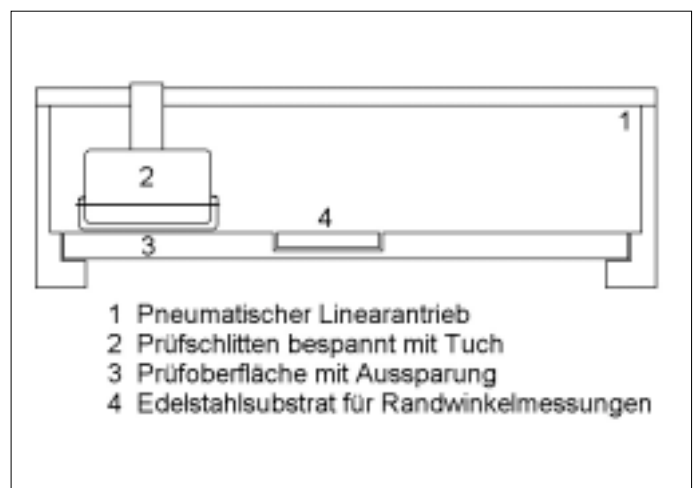
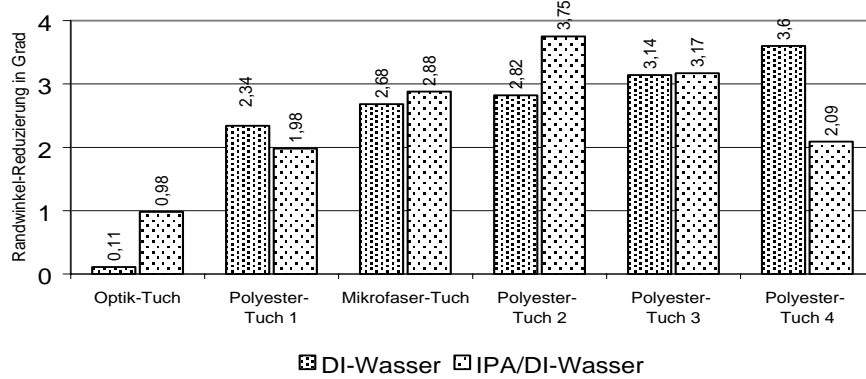


Abb. 8 - Linear-Wischsimulator 2 nach Labuda

Abb. 9 Änderung des Tropfen-Randwinkels bei Befeuchtung der Proben mit DI-Wasser bzw. IPA / DI-Wasser -Gemisch



simulator mit der Einstellung 100 Umdrehungen bei 200 U/min. oder Wischsimulation im Linear-Wischsimulator bei 25cm/sec Wischgeschwindigkeit.

5. Messen des Randwinkels von drei Tropfenprofilen (je 50µl DI-Wasser) zur Bildung eines gemittelten Messwertes.
6. Zweimalige Wiederholung des o.a. Ablaufs mit jeweils neuen Prüflingen.

Die Differenz zwischen den Randwinkeln vor und nach der Wischsimulation ergibt den Verunreinigungs-Grad (siehe Abb. 6). Je mehr Wirkstoffe während der Wischsimulation vom Reinigungstuch auf die Oberfläche übertragen werden, desto höher ist der gemessene Verunreinigungs-Grad. Für die vergleichenden Messungen wurden Reinigungstücher unterschiedlicher Konstruktionen ausgewählt (Maschenzahl, Gestricktyp, Garnitan). Präzisions-Reinigungstücher sind fast ausnahmslos Gestricke-Tücher aus Polyester-Filamentgarn. Daher wurden nur solche Tücher für die Messungen ausgewählt. Im Diagramm (Abb. 9) sind die durch den Wischvorgang bewirkten Verunreinigungs-Grade der verschiedenen Tücher bei Befeuchtung durch reines DI-Wasser und alternativ bei Befeuchtung mit Isopropanol / DI-Wasser-Gemisch (Mischungsverhältnis 20%IPA 80%DI-Wasser) dargestellt.

Nachdem das Substrat mit einer Tropfenmatrix von 5x5 Tropfen belegt wurde, war deutlich erkennbar, an welchen Stellen dasselbe einer Feuchtreinigung ausgesetzt war. Die Reduzierung der Tropfen-

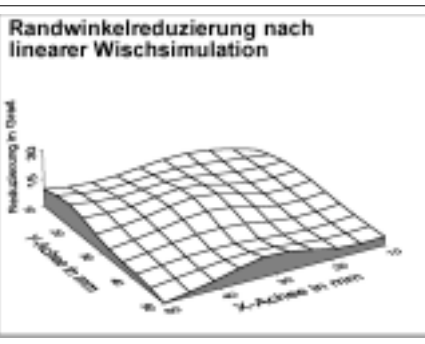


Abb. 10



Abb. 11

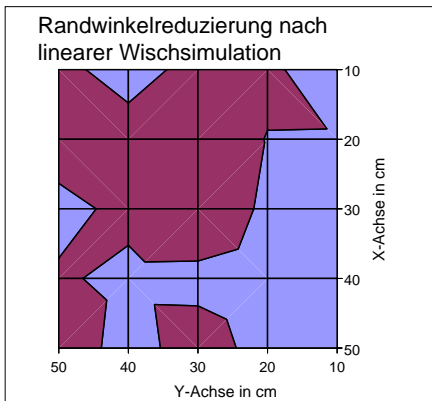


Abb. 12

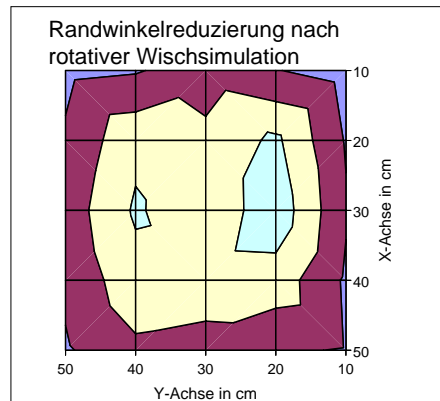


Abb. 13

Abb. 14 Flüssigkeits-Rückstandsmenge in Abhängigkeit zur Anzahl der Wischbewegungen bei der Linear-Wischsimulation

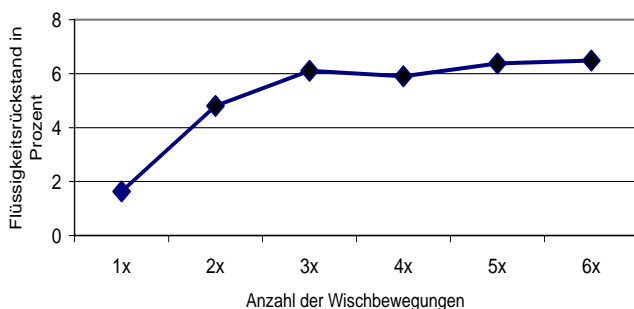
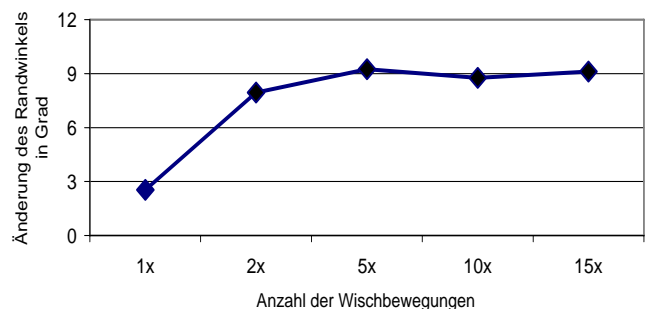


Abb. 15 Randwinkeländerung in Abhängigkeit zur Anzahl der Wischbewegungen bei der Linear-Wischsimulation



fen-Randwinkel ist bei der Linearwischsimulation, welche das gesamte Substrat bestreicht, relativ gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. (Abb. 11) Bei der Rotations-Wischsimulation tritt die Randwinkel-Reduzierung jedoch nur in dem kreisförmigen Bereich auf, in dem direkter Kontakt zwischen dem rotierenden Tuch und der Oberfläche bestand, während die Randwinkel im Bereich der Randfläche kaum verändert sind (Abb.11).

Die Untersuchungen mit dem Linear-Wischsimulator zeigen auch im Äquidensitenbild (Abb. 12 und 13) eine vergleichsweise höhere Homogenität der Verteilung. Bei festgelegtem Befeuchtungs-Grad des Tuches wurden Randwinkelmessungen bei einer unterschiedlichen Anzahl von Wischbewegungen vorgenommen. Der Verunreinigungs-Grad liegt bei der Linear-Wischsimulation, abhängig von der Anzahl der Wischbewegungen, deutlich höher als bei der Rotations-Wischsimulation. Es konnte auch beobachtet werden, dass bei der Linear-Wischsimulation eine größere Flüssigkeitsmenge auf dem Substrat verbleibt als bei der Rotations-Wischsimulation, woraus auf einen Zusammenhang zwischen Verunreinigungsgrad und Flüssigkeits-Restmenge geschlossen werden kann. Die Flüssigkeits-Restmenge des Polyester-Tuchs 1 veränderte sich z.B. in Abhängigkeit von der Anzahl der Wischbewegungen wie in Abb. 14 beschrieben.

Nach drei Wischbewegungen stellt sich bereits ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsabgabe des Tuches ein. Wird anstatt der Restflüssigkeitsmenge die Randwinkelreduzierung gemessen, stellt sich das Ergebnis wie in Abb. 15 beschrieben dar.

Ergebnisse:

Anhand der Randwinkelmessungen konnte der Nachweis erbracht werden, dass bei feuchten Reinigungsvorgängen Wirkstoffe aus dem Reinigungstuch extrahiert und auf die zu reinigende Oberfläche übertragen werden (Abb. 10-13). Bei trockenen Reinigungsvorgängen

konnten unter sonst gleichen Bedingungen keine Änderungen der Tropfen-Randwinkel beobachtet werden. Daraus folgt, dass nicht in jedem Fall die lösungsmittelunterstützte Reinigung einer Trockenreinigung vorzuziehen ist.

Die Vergleiche zwischen Rotations- und Linear-Wischsimulation (Abb. 14+15) lassen darauf schließen, dass die Menge der übertragenen Wirkstoffe deutlich mit der auf dem Substrat nach Wischen verbleibenden Flüssigkeits-Restmenge korreliert. Dies muss jedoch durch weitere Untersuchungen quantifiziert werden, wobei auch die Gesamtmenge der in einem Tuch vorhandenen extrahierbaren Rückstände berücksichtigt werden sollte.

Während der Messungen musste festgestellt werden, dass die Bereitstellung reproduzierbar reiner Oberflächen mit erheblichem Aufwand verbunden ist. Nach der Nassreinigung des Substrats mit heißem DI-Wasser und Aceton war noch ein Erhitzen desselben im Laborofen nötig, um flüssige Verunreinigungsreste zu verdampfen und sicherzustellen, dass die Abweichungen der Referenz-Messwerte voneinander innerhalb der festgelegten Toleranz von +/- 5% bleiben.

Im Rahmen dieses Aufsatzes wurden ausschließlich Reinigungstücher aus Polyester-Filamentgarnen untersucht. Reinigungstücher aus Vliesstoffen wurden deswegen unberücksichtigt gelassen, weil sie im allgemeinen wegen ihrer ungleich höheren Freisetzung von Partikeln und Faserfragmenten als Präzisionsreinigungstücher nicht einsetzbar sind.

Die Mengen der im Rahmen unserer Versuche nachgewiesenen Verunreinigungen sind sehr gering. Dennoch können die Auswirkungen solcher spezifischer Verunreinigungen auf die Prozess-Ausbeute deutlich sein. Für besonders kritische Bereiche einer HiTech-Fertigungsumgebung kann das Wissen um solche Verunreinigungsquellen aber hilfreich sein und mag in Zukunft bei der Auswahl einsatzgerechter Präzisions-Reinigungstücher eine Rolle spielen.

Literatur

1. **Adamson, Arth W.** - Physical Chemistry of Surfaces 5thEd A. Wiley Interscience Publication John Wiley + Sons, Inc 1990
2. **Daoud, Mohamed & Willams, Claudine E.** - Soft Matter Physics Springer Verlag Berlin Heidelberg 1999
3. **Labuda, Win** - "Die Bewertung des Reinraum-Verbrauchsmaterials" "Reinraumtechnik" 2/2003 GIT-Verlag Darmstadt
4. **Siegmann, Sven & Labuda, Win** - Die Oberflächenreinheit nach einer Feuchtreinigung mit Präzisions-Reinigungstüchern. "Reinraumtechnik" 3/2003 GIT-Verlag Darmstadt
5. **Zilles, Dr. Jörg Ulrich** - Charakterisierung der Benetzbarkeit und Oberflächeneigenschaften von Textilien und Fasern Krüss GmbH Wissenschaftliche Laborgeräte

