

Kollektor-Platte
2-Propanol,
Reinheit 99,9 %
Mikroskop: Dunkelfeld-
Auflicht

Kollektor-Platte
2-Propanol, nach Verun-
reinigung mit 500 ppm
Mineralöl, Mikroskop:
Dunkelfeld-Auflicht

Win Labuda und Stefan Haupt

Visualisierung von Mikro-Verunreinigungen

Kollektor-Platte für Flüssigkeits-Rück-
stände, Materialabdrücke und Partikel

Clear & Clean - Forschungslabor
überarbeitete Ausgabe 1-2018

Während der Begriff Messen das skalierte Vergleichen von Zustands- und Bezugsgrößen beschreibt, kennen wir alternative nicht skalierte Wahrnehmungsformen, die für bestimmte Aufgaben ausreichend oder sogar von Vorteil sein können. Oftmals sind die Probenahme und Aufbereitung genauer Messdaten von technischen Zuständen mit hohem Aufwand und Zeitbedarf verbunden. Es reichte in vielen Fällen jedoch die Information „zu viel“ oder „zu wenig“ um auf bestimmte Zustände zu reagieren.

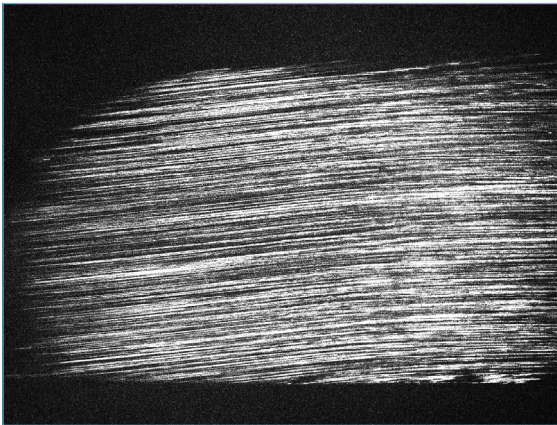


Abb. 2 Abreinigung eines Fingerabdrucks mit einem trockenen Polyester-Tuch der Maschendichte 300. Nach einmaligem Wischen bleiben deutliche Schlieren zurück.

Wenn sich auf einer Sedimentations-Platte im Reinraum normalerweise 10 Partikel befinden und beim folgenden Mess-Intervall sind es hunderte dann ist die präzise Information ob es exakt 610 oder 720 Partikel sind bedeutungslos. Die wichtige Information lautet: Viel mehr Partikel als sonst - Maßnahmen zur Wiederherstellung des ursprünglichen Zustands müssen eingeleitet werden. In solchen Fällen können Indikator-Methoden wegen der Eindeutigkeit ihrer Aussage und deren sofortiger Bereitstellung den hoch entwickelten Messmethoden überlegen sein. Außerdem erfordern Indikator-Methoden geringere Investitionen und lassen sich oft auch durch angelerntes Personal handhaben. Im Clear & Clean - Forschungslabor beschäftigen wir uns mit der Erarbeitung von „LowTech“ - Methoden für den Einsatz in der Reintechnik, damit der Anwender das eingekaufte Reinraum-Verbrauchsmaterial selbst prüfen kann, und er nicht auf externe Hilfe angewiesen ist. Einige solcher Methoden werden nachstehend beschrieben:

Reinheits-Zustände

Technologen in den HiTech-Industrien sind oftmals darauf angewiesen, Zustände von Unreinheit im Mikrometer-Bereich zu erkennen und zu korrigieren. Dafür stehen elektronische Geräte zur Verfügung. Diese übertragen „Un-Reinheit“ in numerische Daten. Deren physikalische Einheiten sind beispielsweise Partikel pro Volumen- oder pro Flächeneinheit. Heute lässt sich relativ genau messen, wie viele Partikel sich in einer Flüssigkeit oder auf einer Oberfläche befinden. In der Forschung oder bei Material-Prüfungen werden solche Reinheits-Daten zu Vergleichszwecken benötigt, beispielsweise um sicherzustellen, dass in einem Fertigungs-Prozess vorgegebene Grenzwerte eingehalten werden. Ein solches Instrumentarium mit hoher Messgenauigkeit steht jedoch nicht überall zur Verfügung. Es kostet zudem etliche tausend Euro und wiegt zwischen 1 und 20 kg.

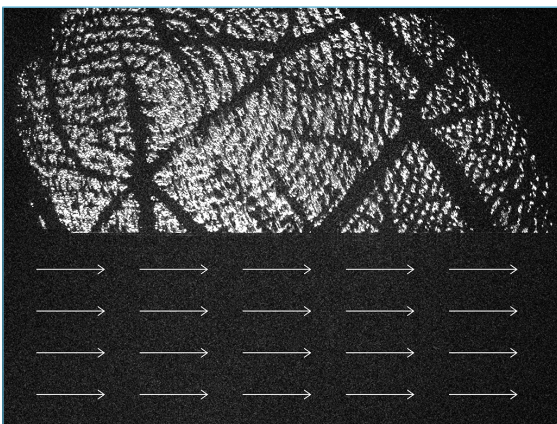
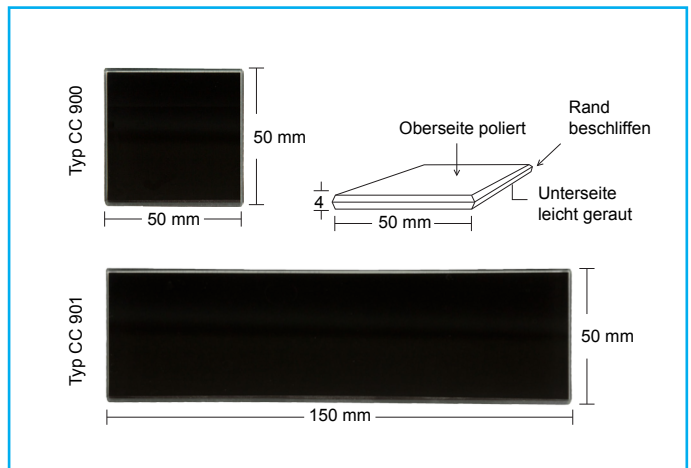


Abb. 3 Abreinigung des unteren Abdruck-Teils mit n-Hexan und dekontaminiertem Reinigungstuch der Maschendichte 1056. Die Oberfläche ist sichtbar rein.

So stellte sich zunächst einmal die Aufgabe, eine Methode zur schnellen Beurteilung von Lösungsmittel-Reinheit zu entwickeln. Brauchten wir doch hoch-reine Lösungsmittel um reine Oberflächen zu erzeugen. Referenz-Oberflächen machten uns die vergleichende Beurteilung von Verunreinigung überhaupt erst möglich. Technische Oberflächen-Reinheit lässt sich in vielen Fällen vor allem durch den Einsatz hochgradig gerei-

Abb. 4 Die C&C-Kollektor-Platte, Form, Größe, Beschaffenheit (2 Ausführungen)



nigter Lösungsmittel erzielen - etwa durch reinigende Spülvorgänge oder durch Lösungsmittel-unterstützte wischende Reinigungs-Prozeduren.

Entwicklung eines Visualisierungs-Systems

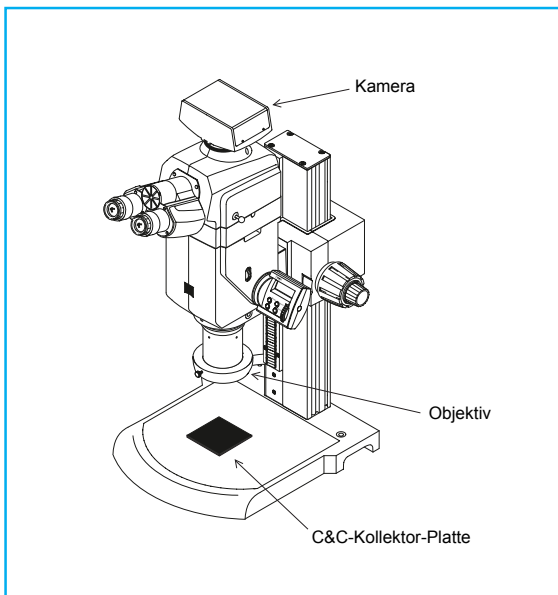


Abb. 5 Mikroskop Zeiss Axio Zoom.V16-Dunkelfeld-Kontrast

Zur Entwicklung eines Visualisierungs-Systems für die Chemikalien-Reinheit von Lösungsmitteln griffen wir zurück auf eine Arbeit von Bernhardt Klumpp aus dem Jahr 1993, der in seiner Dissertation [1] ein interessantes System zur Erfassung von Partikeln auf Oberflächen mittels gerichtetem Schräglichts beschrieben hatte. Später waren wir auf eine Arbeit von Robert Deegan [2] gestoßen, in der Deegan den sog. Kaffee-Ring-Effekt beschrieben und analysiert hatte:

Wenn der Tropfen einer Partikel-haltigen Flüssigkeit auf die glatte Oberfläche eines Festkörpers gelangt und dort verdunstet, so sammeln sich die im Tropfen gelösten Partikel in dessen Randbereich. Sie bilden dort eine gut sichtbare Zone erhöhter Partikeldichte. Dabei wird der Tropfenrand durch die bekannten Haftkräfte an der Substrat-Oberfläche fixiert. Die Herausforderung bestand nun darin, das Klumppsche Detektions- und Bildverarbeitungs-System mit der Mie-Streuung als Basis und den Kaffeering-Effekt miteinander zu kombinieren. Wir vermuteten, dass sich bei Kombination der Systeme nicht lediglich Feststoff-Partikel abbilden ließen, sondern vor allem auch nicht flüchtige Rückstände flüssiger Phasen. Diese stammen z. B. aus der Destillation von Lösungsmitteln wie Aceton, 2-Propanol, n-Hexan oder Benzin. Wir vermuteten, sie würden sich mikroskopisch in der Verdichtungs-Zone als ringförmige Tropfenrand-Strukturen zeigen wenn wir sie auf ein schwarz gefärbtes Substrat brächten und mit gerichtetem Schräglicht beleuchteten. Im Experiment bestätigte sich unsere Vermutung. Zur Steigerung des Abbildungs-Kontrasts bedampften wir zunächst im Hochvakuum das schwarz gefärbte Glassubstrat mit einer Iridium-Schicht, so dass wir die Reflexion der Glasoberfläche auf unter 3 % reduzieren konnten und damit eine deutliche Erhöhung des Abbildungs-Kontrasts erzielten. Nachteil bedampfter Platten ist, dass sie

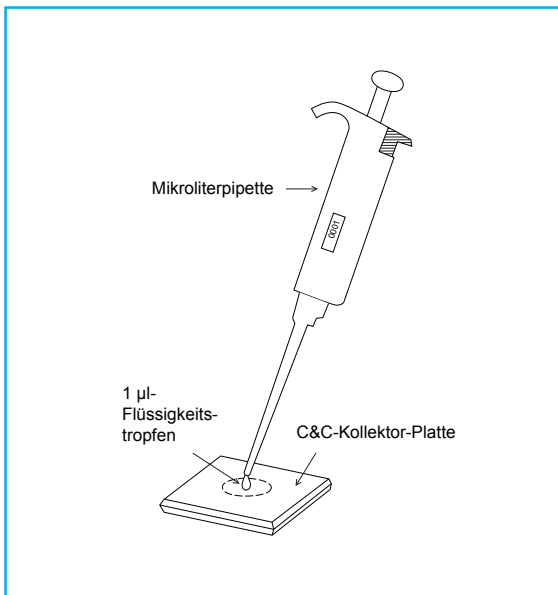


Abb. 6 Flüssigkeitsauftrag mittels Pipette 0-1 µl

Materialien, Geräte und Software

sehr kratzempfindlich sind. Wir suchten und fanden kratzfesteres Glas, allerdings mit etwas geringerem Bildkontrast, das wir nun einsetzen.

Unsere Aufgabenstellung umfasste im Wesentlichen vier spezielle Zielsetzungen:

- 1- die mikroskopische Sichtbarmachung nicht flüchtiger Rückstände in prinzipiell reinen Flüssigkeiten wie Lösungsmitteln.
- 2- die mikroskopische Sichtbarmachung von Abdrücken solcher Materialien auf deren Oberfläche sich übertragbare Filme, Partikel oder andersartige Verunreinigungen befinden.
- 3- die Abbildung von Schlieren wie sie bei der Durchführung wischender Reinigungs-Prozeduren entstehen.
- 4- die mikroskopische Sichtbarmachung von Feststoff-Partikeln im Dunkelfeld-Kontrast oder im gerichtetem Schräglicht auf Substraten schwarzer Färbung.

Zudem wollten wir experimentell nachweisen, dass sich durch das Auftrocknen von Lösungsmittel-getränkten textilen Werkstoffen eine Aussage über deren Verunreinigungs-Masse durch Textil-Präparationen oder andere Inhaltsstoffe treffen ließe.

- Clear & Clean-Kollektor-Platte 50 x 50 oder 50 x 150 mm
- Mikroskop Zeiss Axio Zoom V16 - Auflicht-Dunkelfeld-Kontrast oder Schräglicht
- Zeiss Objektiv PlanApo Z1x/0,25 FWD 60 mm
- Zeiss-Mikroskop-Kamera AxioCam 105 Color
- Mikroskop-Software Zeiss-AxioVision
- Analytisches 2-Propanol 99,8 %
- n-Hexan 99 % - Lösungsmittel
- Ballistol Universal-Öl
- Mikroliter-Pipette 0,1 – 3 µl
- Airlaid - Tücher Typ Kimtech Science 7557 zur Plattenreinigung

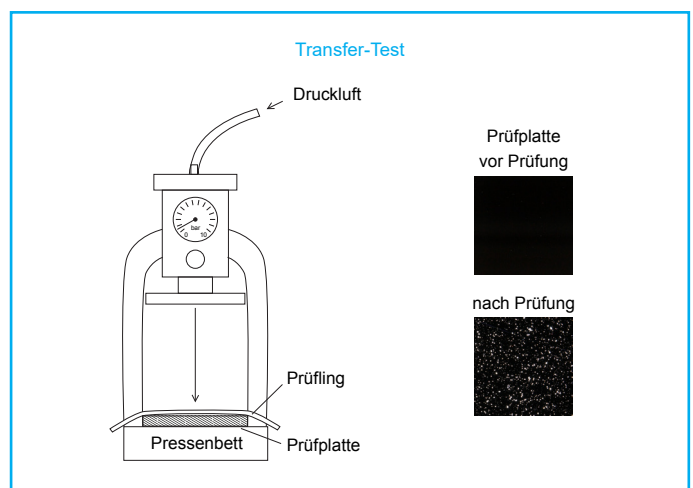
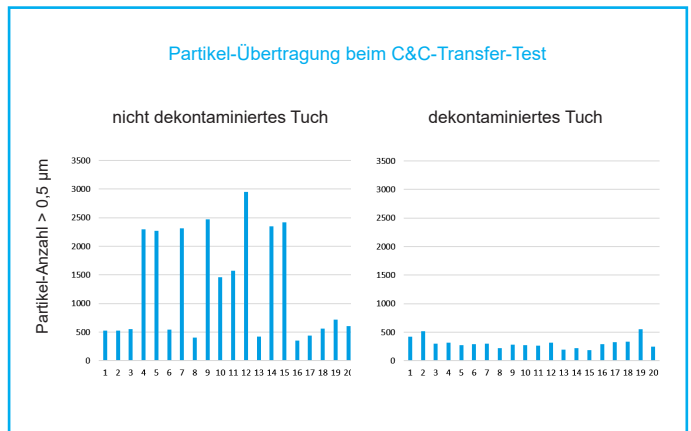


Abb. 7 Partikel-Übertragung mittels CC-Transfer-Test (Material-Abdruck)

Abb. 8 Partikel-Rückstand auf der Kollektor-Platte (Reinraum-Tuch Microweb®-UDG) vor und nach Dekontaminierung.



Um nachzuweisen, inwieweit sich der Reinheitsgrad des Lösungsmittels auf die abgebildeten Tropfenränder auswirkt, wird analytisches, hochreines 2-Propanol kontrolliert durch leichtes Mineralöl verunreinigt. In diesem Versuch wurden Verunreinigungs-Grade von 0,001 – 1 % untersucht.

Versuchsdurchführung

Die Kollektor-Platte wird vor Beginn des Versuchs mittels n-Hexan 99 % und einem Zellstoff-Vlies Kimtech Science gründlich gereinigt und auf vorhandene Rest-Verunreinigungen hin untersucht. Ist unter dem Dunkelfeld-Auflicht-Mikroskop keine Verunreinigung mehr sichtbar, kann der Versuch beginnen.

Tropfenauftrag

Mit Hilfe einer reinen Glas-Pipette wird ein Tropfen aus einer der zuvor angemischten Proben entnommen und möglichst mittig auf die Kollektor-Platte aufgegeben. Der Tropfen muss auf der Kollektor-Platte ohne Berührung zwischen Platte und Pipetten-Kanüle abgesetzt werden.

Visualisierung

Um den Tropfenrand sichtbar zu machen, ist Schräglicht notwendig. Mit Hilfe von Mikroskop und Kamera kann dann der Tropfenrand fotografiert und ausgewertet werden.

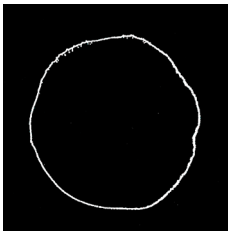
Tropfenrand

Mit einer Software wie „Zeiss AxioVision“ kann der Tropfenrand auch vermessen werden. Anschließend werden die Ergebnisse gespeichert und stehen der weiteren Bearbeitung zur Verfügung.

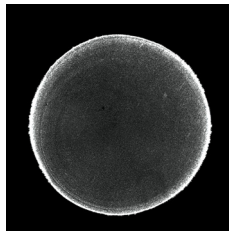
Ergebnisse

- Die Versuche zeigten, dass die grobe Beurteilung von Lösungsmittel-Verunreinigung anhand der Tropfen-Randdicke möglich ist.
- Auf die Kollektor-Platte übertragene Material-Abdrücke geben Aufschluss über den Reinheits-Zustand von Produkt-Ober-

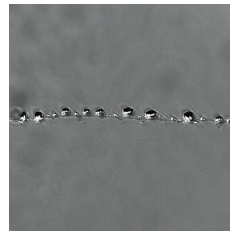
Visualisierung der Verunreinigungen in Lösungsmitteln



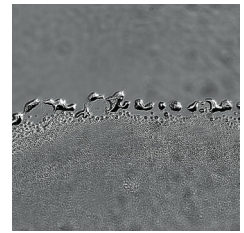
2-Propanol-Tropfen, Reinheit 99,9 %, Dunkelfeld-Auflicht, im reinen Zustand, Dunkelfeld-Auflicht



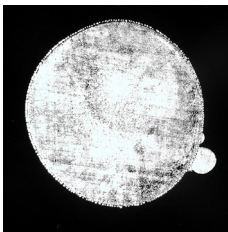
2-Propanol-Tropfen, Reinheit 99,9 %, Verunreinigung mit 500 ppm Mineralöl, Dunkelfeld-Auflicht



Analytisches 2-Propanol, Reinheit 99,9 %, 100fache Vergrößerung des Randbereichs



Zusätzliche Verunreinigung mit 500 ppm Mineralöl, 100fache Vergrößerung des Randbereichs



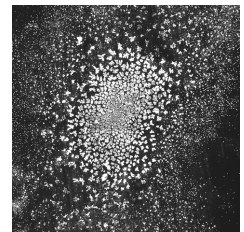
Zusätzliche Verunreinigung mit 5000 ppm Mineralöl, 10fache Vergrößerung des Tropfens



Zusätzliche Verunreinigung mit 5000 ppm Mineralöl, Rand-Ausschnitt, 100fache Vergrößerung

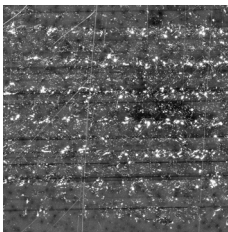


70/30-2-Propanol-DI-Wasser-Gemisch, Tropfen-Abbildung, 10fache Vergrößerung

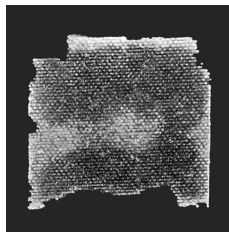


70/30-2-Propanol-DI-Wasser-Gemisch, Ausschnitt 100fache Vergrößerung

Visualisierung von Material-Transfers durch Abdruck oder Rückstands-Bildung



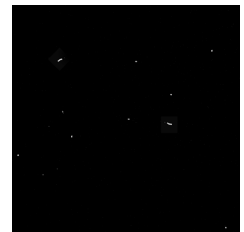
Textiler Abdruck nach Anpressen eines Reinigungstuchs an die C&C-Kollektor-Platte



Stricköl-Reste nach Acetonbad, Rückstand auf C&C-Kollektor-Platte

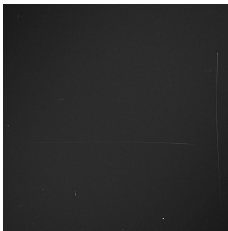


Nach Abdruck von Polyester-Zellstoff-Vlies (wenige Partikel)



Nach Abdruck von dekontaminiertem Gestricketuch (kaum Partikel)

Visualisierung von Schlieren durch Wischvorgänge

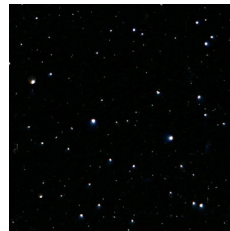


Abwischen eines Fingerabdrucks mit dekontaminiertem Reinigungstuch Maschendichte 1056 = keine Rückstände

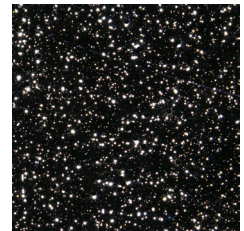


Abwischen eines Fingerabdrucks mit nicht dekontaminiertem Reinigungstuch Maschendichte 400 = deutliche Schlieren

Visualisierung von Partikel-Sedimentationen aus der Luft



Partikel-Sedimentation nach 1 Stunde



Partikel-Sedimentation nach 24 Stunden

flächen (Overalls, Reinraumtücher, Handschuhe und andere flexible Flächengebilde).

- Es zeigten sich nach wischenden Reinigungsvorgängen deutliche Schlieren in Abhängigkeit vom Dekontaminations-Grad der benutzten Reinraum-Tücher
- Die Kollektor-Platte ist zur Visualisierung von partikulären Verunreinigungen - wie von Sedimentation - gut geeignet.

Der Vorteil der beschriebenen Visualisierungs-Methoden liegt in deren universeller Einsetzbarkeit, Einfachheit, Schnelligkeit, und in ihrem relativ geringen Preis. Insbesondere die Schätzung der Masse nicht-flüchtiger Rückstände in reinen Lösungsmitteln ist messtechnisch nur mit erheblichem Aufwand möglich. Der Nachteil dieser Indikator-Methoden zeigt sich in ihrer nicht gegebenen Skalierbarkeit. Es handelt sich um Indikations- nicht hingegen um Messmethoden.

(Zu diesem Thema hat Herr Stefan Haupt, Clear & Clean, Werk für Reintechnik GmbH am 31.01.2017 während der Veranstaltung „Lounges 2017“ in Stuttgart einen Vortrag gehalten und einen weiteren am 06.01.2018 bei den „Lounges 2018“ in Karlsruhe.)

Literatur

- [1] Klumpp, Bernhardt „Prüfverfahren zur Untersuchung der Partikelreinheit technischer Oberflächen“, „Forschung und Praxis“ Band 182, Springer Verlag 1993
- [2] Deegan, R.D. et al. Nature 389, 827-829
- [3] Shen Xiaoying, Ho Chih-Ming, Wong Tak-Sing „Minimal Size of Coffee Ring Structure“ Journal of Physical Chemistry - 2010
- [4] Labuda, Win, „Substrat zur Sichtbarmachung von daran angelagerten Partikeln und/ oder Materialschichten“ Patentschrift DE 10016832 C2 (3.4.2000)
- [5] Hühnerfuß, Bianca „Literaturrecherche zum Kaffeeringeffekt“ Studienarbeit, TU Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Print und Medientechnik, 2009.
- [6] McDonagh, A., Sextro, R. G., Byrne, M. A. „Mass transport of deposited particles by surface-to-surface contact“ Journal of Hazardous Materials 227-228 (2012)370-377