

Wissen über Oberflächenanalytik – Teil 3

# Alles sauber? Analyse der Verschmutzung und Beurteilung der Reinigung

Reinigungsschritte finden in der Produkt-Wertschöpfungskette vielfältig Verwendung. Für den Erfolg eines Reinigungsschrittes ist es entscheidend, die Art und Menge der abzureinigenden Materialien zu erfassen, um das geeignete Reinigungsverfahren zielgerichtet auswählen zu können. Der folgende Beitrag zeigt anhand von Fallbeispielen, wie die analytische Begleitung entscheidend dazu beitragen kann, den Erfolg der Reinigung möglichst kostengünstig zu garantieren.

Oberflächenanalytik im Umfeld von Reinigungsprozessen in industrieller Anwendung kann gewinnbringend entlang der gesamten Produkt-Wertschöpfungskette eingesetzt werden. Vor der eigentlichen Reinigung gilt es zunächst, die vorhandenen Verunreinigungen und Kontaminationen zu identifizieren sowie zu quantifizieren. Das analytische Ergebnis kann dann bei der Auswahl geeigneter Reinigungsverfahren und ihrer Prozessparameter Verwendung finden. Während der Reinigung kann eine Prozesskontrolle erfolgen (zum Beispiel Standzeitoptimierung von Reinigungsbädern). Nach erfolgter Reinigung kann der Er-

folg beurteilt und dokumentiert werden. Und schließlich liefert im Bereich After-Sales eine analytische Beurteilung wichtige Informationen bei der Bearbeitung von Fehlern und Reklamationen.

Die Analytik sollte für verschiedene zu reinigende Materialien geeignet sein (zum Beispiel Metall, Gläser, Polymere) und ein breites Verunreinigungsspektrum erfassen:

- Elemente und kleine anorganische Moleküle (Metalle, NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, ...)
- ionische Kontaminationen (Salze, NaOH, ... (Korrosion))
- organische Kontaminationen (Öle, Fette, Rückstände von Pho-

tolacken, Weichmacher, Kosmetika, ...)

- mikrobielle Kontaminationen (Sporen, Pilze, Bakterien, ...)

Der Nachweis sollte empfindlich, möglichst quantitativ und kostengünstig erfolgen. Zusätzlich sollte eine hohe Oberflächenempfindlichkeit bestehen. Dies bedeutet, dass auch eine (Sub) Monolage, die nach Reinigung auf einem Substrat verbleibt, noch zu erfassen sein sollte, da selbst diese geringe Substanzmenge eine eventuell nachfolgende Beschichtung beeinflussen kann.

Leider gibt es keine einzelne analytische Technik, die alle diese Anforderung erfüllt. Es steht jedoch ein analytischer Baukasten zur Verfügung, aus dem je nach Anforderungsprofil die passende Technik ausgewählt werden kann.

### Analytischer Baukasten

Mit Blick auf die zuvor genannten Anforderungen sind im Wesentlichen die folgenden Techniken geeignet:

- Kontaktwinkelmessung (zum Beispiel mittels Testtinten)
- Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)
- Photoelektronenspektroskopie (XPS)
- Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)

Bild 1 zeigt die Techniken (rot markiert) bezüglich der erreichbaren Lateralauflösung (wie klein darf eine Fläche

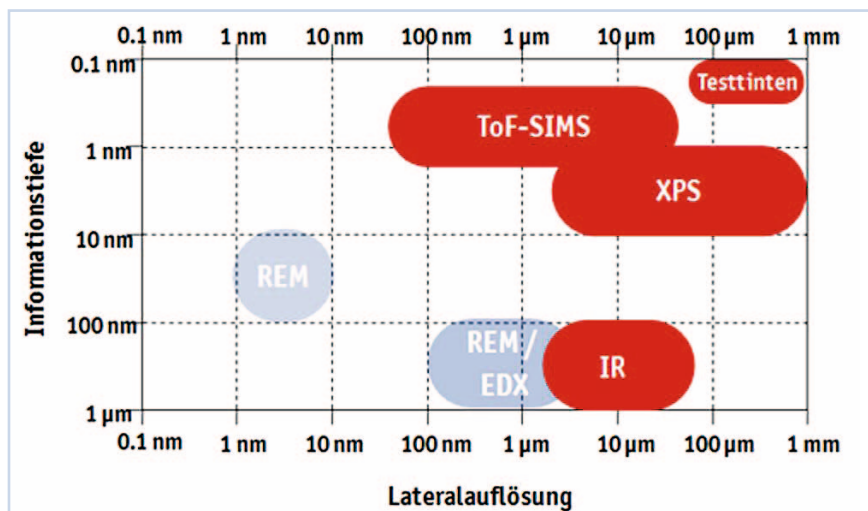


Bild 1: Einordnung oberflächenanalytischer Techniken; rot: geeignet zum Nachweis organischer Kontaminationen; blau: ausschließlich Informationen über anorganische Kontaminationen (ToF-SIMS: Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie; XPS: Photoelektronenspektroskopie; REM: Rasterelektronenmikroskopie; EDX: energiedispersiver Nachweis von Röntgenstrahlung; IR: Infrarotspektroskopie)

sein, damit ich sie noch untersuchen kann?) und der Informationstiefe (aus welcher Tiefe der Probe stammt die Information?). Zur Orientierung wurde zusätzlich die Rasterelektronenmikroskopie (blau markiert) aufgenommen. Zum Einsatz für Reinigungs-Fragestellungen ist die ansonsten weit verbreitete REM/EDX allerdings nur bedingt geeignet, weil sie keine Informationen über organische Verunreinigungen liefern kann.

Die Funktionsweise der verschiedenen analytischen Techniken wurde bereits in einem früheren Artikel beschrieben [1]. An dieser Stelle soll daher nur kurz auf die Vor- und Nachteile im Kontext „Reinigung“ eingegangen werden.

#### Kontaktwinkelmessung/Testtinten

Testtinten sind eine kostengünstige Methode, sich Informationen über die sogenannte spezifische freie Oberflächenenergie zu verschaffen. Diese

Energie beschreibt, vereinfacht dargestellt, das Bestreben einer Oberfläche, aus der Umgebung Material zu adsorbieren. Die Energie findet Ausdruck im Kontaktwinkel, der sich bildet, wenn man beispielsweise einen Flüssigkeitstropfen auf einer Oberfläche absetzt (Bild 2). Frisch gereinigte Oberflächen haben in der Regel kleinere Kontaktwinkel als verunreinigte Oberflächen.

Der Kontaktwinkel ändert sich deutlich bei bereits geringen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der obersten Atom- beziehungsweise Moleküllage einer Oberfläche, reagiert gleichzeitig aber auch auf Änderungen der Proben-Rauigkeit. Er ist daher ein gutes und schnelles diagnostisches Mittel, um Abweichungen von der üblichen Zusammensetzung einer Oberfläche aufzuspüren. Da aber keine Identifizierung der Ursachen für die Kontaktwinkeländerung erfolgt,

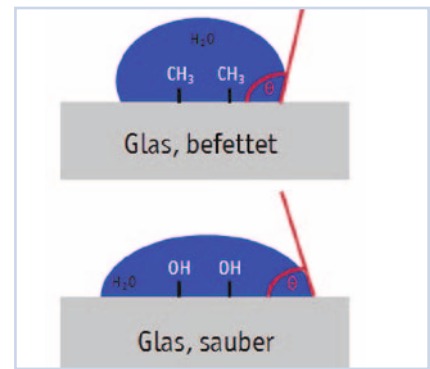


Bild 2: Kontaktwinkel  $\theta$  für Wasser auf einer befetteten und einer sauberen Glasoberfläche, schematische Darstellung

muss dann eine weitergehende Analytik nachfolgen.

Die einfachste Art der Kontaktwinkelmessung ist die Verwendung von Testtinten, bei der durch graduelle Veränderungen der Testtinte die Tinte bestimmt wird, bei der die Oberfläche



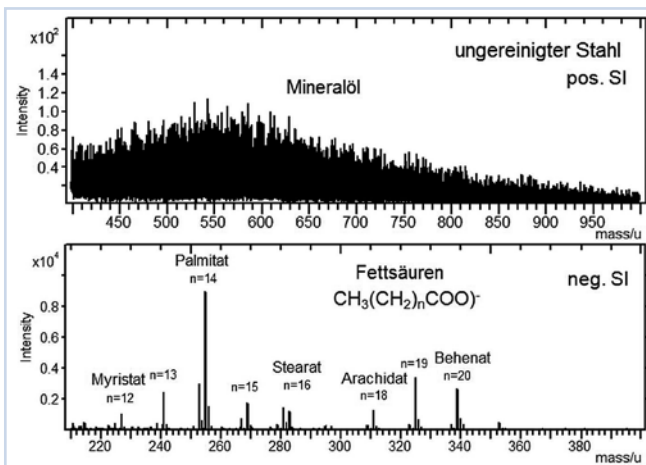


Bild 3: ToF-SIMS Spektren einer ungereinigten Metalloberfläche

auf größere Mengen organischer Verunreinigungen, zum Beispiel Fette, Öle und Kunststoffrückstände.

**Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)**  
Die XPS liefert quantitative Informationen über die vorhandenen Elemente und die Bindungszustände, in denen diese sich befinden. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,1 Atom%. Als Vakuummethode aufwendiger als die IR-Spektroskopie dient sie zum empfindlicheren quantitativen Nachweis vorhandener Elemente und Moleküle. Eine Identifizierung von Molekülen ist jedoch nur begrenzt möglich.

gerade nicht mehr benetzt wird. Das Verfahren ist für zahlreiche Oberflächen etabliert, für Kunststoffe existiert sogar eine DIN-Norm (DIN ISO 8296).  
**Infrarot-Spektroskopie**  
Mit der Infrarot (IR)-Spektroskopie kann die organische Zusammensetzung einer Oberfläche bestimmt werden. Da die Technik kein Vaku-

um erfordert, sind Untersuchungen vergleichsweise günstig. Die Nachweis-Empfindlichkeit liegt bei etwa einer geschlossenen Monolage. Kontaminationen im Sub-Monolagenbereich, die durchaus Einfluss auf zum Beispiel Hafteigenschaften haben, sind mit der Technik nicht zugänglich. Sie eignet sich daher für schnelle Checks

**Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS)**  
Die ToF-SIMS ist die empfindlichste der hier vorgestellten Methoden und liefert Informationen sowohl über vorhandene Elemente als auch Moleküle. Die Nachweisgrenze liegt im ppm-Bereich. Sie ist damit auch für Sub-Monolagenbedeckungen **empfindlich**. Als Vakuum-Methode ähnlich aufwendig wie die XPS wird sie immer dann eingesetzt, wenn Verunreinigungen oder Reinigungsrückstände identifiziert werden müssen oder es auf die Sub-Monolagenempfindlichkeit ankommt (zum Beispiel bei Benetzungs- und Haftungsfragestellungen). Die Quantifizierung der nachgewiesenen Substanzen ist schwieriger als in der XPS, für Sub-Monolagen aber gut möglich.

Da die Technik ToF-SIMS weniger gut bekannt ist als die anderen Techniken, zeigen die folgenden zwei Fallbeispiele exemplarisch die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik. Grundsätzlich sollte die Auswahl der geeigneten Analysetechnik(en) in Absprache zwischen Problemeigner („Reiniger“) und dem ausführenden Analytiklabor („Analytiker“) erfolgen.

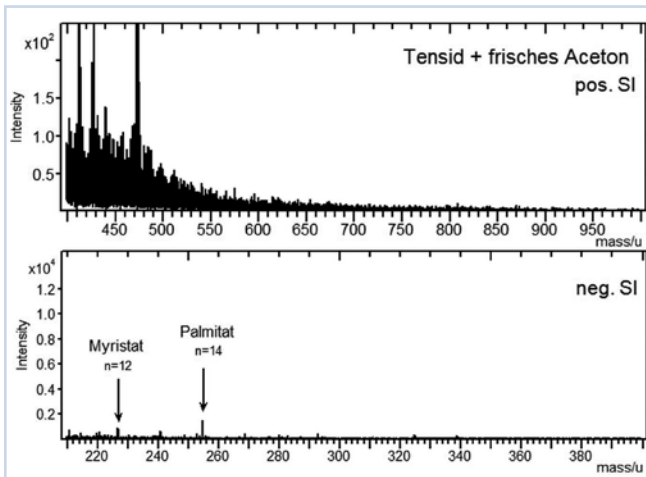


Bild 4: ToF-SIMS Spektren einer gereinigten Metalloberfläche (frisches Acetonbad)

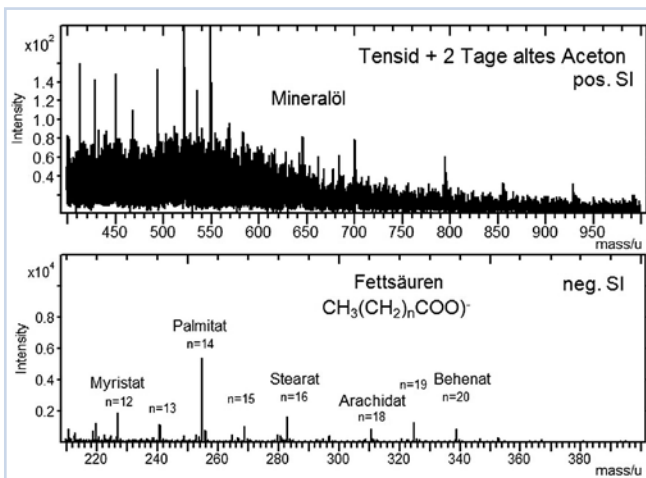


Bild 5: ToF-SIMS Spektren einer gereinigten Metalloberfläche (Acetonbad nach 2 Tagen Nutzungsdauer)

**Fallbeispiele**  
**Beurteilung des Reinigungserfolgs bei Metalloberflächen**  
Im beschriebenen Beispiel werden Metalloberflächen nach der Umformung nasschemisch gereinigt. Aus prozesstechnischen Gründen wurde die Reinigung mit einem Aceton-Bad abge-

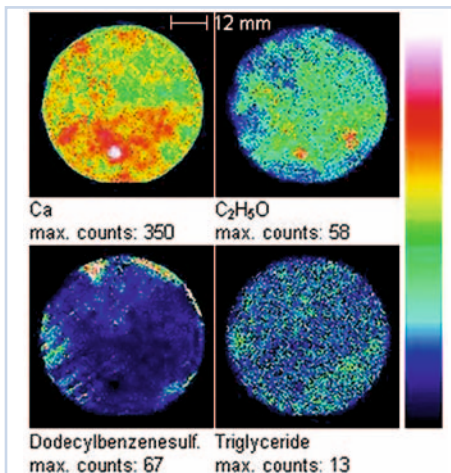


Bild 6: laterale Verteilung von Ca, PEG (Marker:  $C_2O_3H$ ), Dodecylbenzolsulfonsäure und Triglyceriden auf einem optischen Filter (Technik: ToF-SIMS; Filterdurchmesser: 5,5 cm; Farbskala zur Darstellung von Intensitätsunterschieden (rechter Bildrand): weiß: hohe Intensität; schwarz: niedrige Intensität)

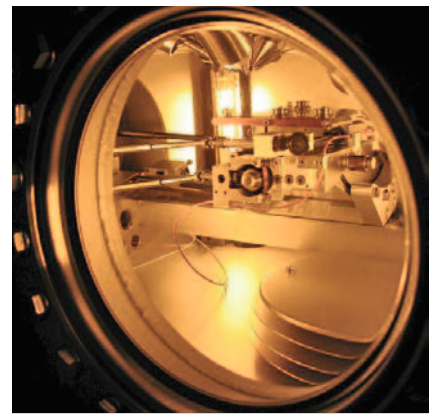


Bild 7: Blick in das ToF-SIMS-Gerät

schlossen. Die Untersuchung diente im Wesentlichen dazu, die Standzeit des Acetonbades zu optimieren. In einem ersten Untersuchungsschritt wurde die chemische Zusammensetzung der Metalloberfläche vor der Reinigung bestimmt.

Als Untersuchungsmethode wurde die ToF-SIMS verwendet, weil sie detaillierte Informationen über diejenigen molekularen Verunreinigungen liefert, die nach der Umformung auf der Oberfläche verbleiben.

Wie Bild 3 zeigt, finden sich auf der Oberfläche im Wesentlichen Öle auf Mineralölbasis sowie Fettsäurereste. Die Fettsäurereste deuten auf die Verwendung technischer Fette hin, da neben natürlich vorkommenden Fettsäuren (in Bild 3 namentlich angegeben) auch Fettsäuren gefunden werden, die in der Natur nicht vorkommen und daher technisch erzeugt werden müssen.

Nach der wässrigen Reinigung (Bild 4) ist der Reinigungserfolg anhand der ToF-SIMS Spektren deutlich zu erkennen. Sowohl die Bedeckung mit Mineralöl als auch die Bedeckung mit Fettsäuren hat sich signifikant reduziert.

Der Reinigungserfolg kann aber nicht aufrecht erhalten werden, wenn die Austauschintervalle des Acetonbades zu gering sind. Es kommt dann zur Anreicherung des Mineralöls und der Fettsäuren im Bad und zur Rückkontamination der Oberflächen (Bild 5).

Wie das Beispiel zeigt konnte mit Hilfe der Oberflächenanalytik die abzureinigenden Kontaminationen identifiziert und der Erfolg des Reinigungs-

prozesses detailliert verfolgt werden. Eine Standzeitoptimierung der verschiedenen Reinigungsbäder ist dadurch sehr spezifisch möglich.

#### Beurteilung des Reinigungserfolgs auf einem optischen Filter

Ein optischer Filter mit einer Ca-Oxid-Abschlusschicht wurde nasschemisch gereinigt. Da die optischen Eigenschaften unbefriedigend waren und sich auch Unterschiede im Hinblick auf die jeweilige Position auf dem Filter ergaben, sollte die Verteilung von eventuellen Kontaminationen bildgebend beurteilt werden. Wiederum wurde die ToF-SIMS eingesetzt, da es galt, anorganische und organische Bestandteile gleichzeitig mit hoher Empfindlichkeit zu erfassen.

Wie man anhand der Lateralverteilung von Ca sieht (Signal der Filter-Abschlusschicht, Bild 6, oben links) ist die Reinigung nur unvollständig und inhomogen erfolgt. Einerseits konnten Triglyceride (Fette) nicht zuverlässig abgereinigt werden (Bild 6, unten rechts), andererseits verbleiben auch Rückstände der nasschemischen Reinigung auf der Oberfläche. Dabei handelt es sich um Tenside (Dodecylbenzolsulfonsäure), die im Wesentlichen am Rand des Filters (Bild 6, unten links) gefunden werden, sowie PEG (Polyethylenglykol/Polyethylenoxid), das sich eher im Zentrum der Filteroberfläche anreichert (Bild 6, oben rechts). Der Befund deutet darauf hin, dass die Spülschritte des nasschemischen Reinigungsverfahrens unzureichend sind. Auch ist die ei-

gentliche Reinigungswirkung für Fette nicht hinreichend und erfordert eine Anpassung des Reinigungsprozesses. Die Ergebnisse der Analyse gaben den Ausschlag für eine Neu-Konzeption der nasschemischen Filter-Reinigung.

#### Fazit

Im Kontext Reinigung stehen eine Vielzahl analytischer Verfahren zur Verfügung, um die abzureinigenden Materialien zu identifizieren und den Reinigungsprozess zu optimieren. Von einfachen Techniken, die direkt in der Produktion verwendet werden können, reicht das Spektrum bis zu aufwendigen Vakuumtechniken, die sehr genaue und detailreiche Informationen liefern. Für die Auswahl und den Einsatz der entsprechenden Techniken stehen spezialisierte Dienstleister gerne zur Verfügung. ■

#### Literatur

[1] M. Gründkemeyer: Die Werkzeuge der modernen Oberflächenanalytik, JOT Juni 2014



**Dr. Birgit Hagenhoff**  
Tascon GmbH, Münster  
Tel. 0251-625622-100,  
birgit.hagenhoff@tascon-gmbh.de  
www.tascon.eu