



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 01 N / 295 427 3	(22)	21.10.86	(44)	20.01.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Weh, Lothar, Dr. rer. nat.; Linde, Hartmut, Prof. Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Oberflächenverhaltens fluider Schichten

(55) Trägermaterialien, Strömungen, fluide Schichten, Wärmeaustauschvorgänge, Oberflächengüte, Vorrichtung, Deckrahmen, Deckplatte, Öffnungen, Heiz- und Kühlstellen

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine einfache, empfindliche und auf beliebigen Trägermaterialien vorzunehmende Bestimmung von Strömungen in fluiden Schichten die aufgrund von Stoff- und/oder Wärmeaustauschvorgängen zwischen den Schichten und ihrer Umgebung ausgelöst werden und im allgemeinen zur Verschlechterung der Oberflächengüte solcher Schichten führen. Das Verfahren ist allorts und ohne Gerätetechnik anwendbar. Die entsprechende Vorrichtung besteht aus einem Deckrahmen mit einer Deckplatte, die Öffnungen oder Heiz- bzw. Kühlstellen besitzt. Sie kann recht klein (bis Taschenformat) gehalten werden und ist leicht handhabbar. Das Oberflächenverhalten der Fluide kann je nach deren Viskosität schon nach kurzer Zeit (einige Minuten nach dem Auftrag) erkannt werden. Die Erfindung läßt sich zur Prüfung von Lacken, Anstrichstoffen, Überzügen, trocknenden Filmen und dergleichen anwenden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung des Oberflächenverhaltens fluider Schichten beim Stoff- und/oder Wärmeaustausch mit ihrer Umgebung oder bei chemischen Reaktionen in ihnen sowie zur direkten Prüfung des Oberflächenverhaltens von trocknenden Lacken, Überzügen, Filmen und dünner Flüssigkeitsschichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Prüffilmen entstehende Filmdickendifferenzen zur Beurteilung der Proben ausgewertet werden.
2. Vorrichtung zur Bestimmung des Oberflächenverhaltens fluider Schichten, **gekennzeichnet dadurch**, daß sich über einem Filmträger (1) ein Prüffilm (2) befindet und darüber ein nach unten offener Deckrahmen (3) mit einer Deckplatte (4) bzw. (6) aufgesetzt sind, wobei die Deckplatte (4) einen oder mehrere Schlitze (5) enthält, durch die eine ungleichmäßige Lösungsmittelverdunstung an der Prüfoberfläche entsteht.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Deckplatte (4) ein oder mehrere Löcher oder andersgeformte Öffnungen enthält.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch die Öffnungen (5) in der Deckplatte (4) der Film (2) mit Gasen oder Lösungsmitteldämpfen in Kontakt ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in, unter oder über der Deckplatte (4) ein bzw. mehrere Heizdrähte (7) angeordnet sind.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Deckplatte (6) eine oder mehrere punkt- oder andersartige Heizstellen aufweist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Deckplatte (6) eine oder mehrere Kühlstellen besitzt.
8. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Deckplatten (4) und (6) aus Glas bestehen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 2 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß oberhalb der Deckplatten (4) und (6) oder bei durchsichtigem Filmträger (1) und durchsichtigem bzw. durchscheinendem Prüffilm (2) unterhalb dieser, optische Hilfsmittel zur besseren Beobachtung, zur Aufzeichnung oder Registrierung der Oberflächenströmung angeordnet sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Oberflächenverhaltens, insbesondere von Oberflächenströmungen, von Lacken, trocknenden Filmen, Überzügen und flüssigen Schichten sowie eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Eigenschaften von Lacken, Filmen und Überzügen werden wesentlich von deren Oberflächengüte bestimmt. Für Fotolackfilme z. B., die als Resistenz in der Mikroelektronik verwendet werden, sind bereits Schichtdickenschwankungen größer als 10 nm unzulässig.

Die Kenntnis und Prüfbarkeit der Oberflächengüte und besonders der Mechanismen, die zu deren Verschlechterung führen, sind daher wichtig. Zur Prüfung der Oberflächengüte sind verschiedene Verfahren bekannt, z. B. direkte Profilabtaster, interferenzmikroskopische und lichtschnittmikroskopische Methoden.

Zahlreiche bekannte optische Oberflächenprüfverfahren beruhen auf der Auswertung der Intensitätsschwankungen des direkt von der Probe reflektierten Lichtes (DE-AS 2428594; DE-PS 2613978; DE-OS 2230277; DD 159850; GB 1 103491; US 2254624; US 4364663).

Die genannten Verfahren prüfen lediglich die verfestigte Oberfläche und vermessen die Abweichungen (Welligkeiten, Rauigkeiten) von der angestrebten idealen ebenen Oberfläche.

Sie haben ferner den Nachteil, daß sie Zeit- und kostenaufwendig und meist nur auf kleine Flächenstücke anwendbar sind, bzw. daß verschiedene Zusatzschritte, wie z. B. eine Bedampfung bei der interferenzmikroskopische Methode, der eigentlichen Prüfung vorausgehen müssen. Die Erfassung von Strömungen, die als Ursache von Schichtdickeninhomogenitäten insbesondere während der Trocknung infrage kommen (H. Linde und J. Reichenbach, J. Coll. Interf. Sci. **84**, 1981, 433 ist mit den bekannten Verfahren nicht möglich.

Die genannten Nachteile besitzt auch die Overhead-Projektionsmethode (J. Oil Col. Chem. Assoc. **54**, 1971, 933, die zwar größere Flächenstücke erfaßt, aber nur auf durchsichtigen Trägermaterialien und nur für Klarlackfilme anwendbar ist. Oft werden deshalb Lacke, Überzüge oder Filme ohne Hilfsmittel visuell geprüft, weil die bekannten Verfahren wegen ihrer speziellen Technik nicht anwendbar sind. Bei sehr dünnen Filmen und mikroskopisch kleinen Störungen sind solche Prüfungen unzureichend oder versagen ganz.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Strömungen in den sich verfestigenden Filmen nachzuweisen, die im Zusammenhang mit dem am häufigsten auftretenden periodisch-zellularen oder wellenförmigen Oberflächenstörungen stehen und deren Ursachen in einem grenzflächenenergetischen Instabilwerden (Marangoni-Instabilität) der beweglichen Oberfläche liegen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine empfindliche Prüfung erhärtender Filme aller Art auf beliebiger Unterlage vornehmen zu können, um die Wirkung von Strömungen, die in den Filmen bei deren Verfestigung auftreten, nachzuweisen. Erfindungsgemäß wird das durch einen auf den fluiden Film aufgesetzten Deckrahmen erreicht, der durch Öffnungen der Heiz- oder Kühlstellen eine stellenweise unterschiedliche Trocknung bzw. stellenweise differente Oberflächentemperatur im Film entstehen läßt. Diese bewirken jeweils Strömungsmuster und damit Schichtdickenmuster im Film. Durch eine Glasscheibe im Deckrahmen kann dabei die provozierte Oberflächenströmung direkt im bloßem Auge oder auch mit optischen Hilfsmitteln beobachtet werden. Die durch die Strömung hervorgerufene starke Schichtdickenänderung, die in Beziehung zur Instabilisierungstendenz eines unter normalen Bedingungen erhärtenden Films, steht, kann auch nach Abnahme der Deckplatte quantitativ vermessen werden. Tritt eine solche provozierte örtliche Schichtdickendifferenz nicht auf, handelt es sich um unter normalen Bedingungen hinsichtlich der Marangoni-Instabilität störungsfrei erhärtende Proben. Grundlage des Prüfprinzips ist dabei, daß durch unterschiedliche Stoff- oder Wärmeübergangsprozesse an verschiedenen Stellen des Films infolge des Marangoni-Effektes Strömungen ausgelöst werden. Einen Stoffübergangsprozeß stellt z. B. die Verdunstung der Lösungsmittel aus der Prüfschicht dar. Ein Wärmeaustausch mit der Umgebung tritt z. B. dann auf, wenn die Filmtrocknung im warmen Luftstrom, im Ofen oder mittels Infrarotstrahlung erfolgt oder wenn direkte Heiz- oder Kühlstellen in Filmnähe vorhanden sind. Die Oberflächenspannung der fluiden Filme hängt sowohl von der Lösungsmittelkonzentration als auch von der Temperatur der Oberfläche ab. Bei den meisten sich verfestigenden Filmen steigt sie monoton während der Verfestigung an. An jeder Stelle der Oberfläche des Films muß sich dabei nicht unbedingt zur gleichen Zeit derselbe Wert der Oberflächenspannung einstellen. Oberhalb bestimmter kritischer Bedingungen, die durch die sogenannte Marangoni-Zahl charakterisiert werden können, erfährt die Oberfläche periodische Oberflächenspannungsschwankungen, die zu Wirbelbewegungen im Film und damit zu störenden periodischen Schichtdickenschwankungen führen. Diesen Vorgang nennt man Marangoni-Instabilität. Bei sehr dünnen Filmen, wie z. B. bei fotolithografischen Resists, sind solche Störungen mikroskopisch klein. Neigt eine Filmoberfläche zu einer solchen Instabilisierung, so muß sie auf jeden Fall auch auf eine stellenweise unterschiedliche Verdunstung der Lösungsmittel bzw. auf eine vorgegebene stellenweise Temperaturinhomogenität empfindlich reagieren. Dieses Verhalten wird der Konstruktion der Vorrichtung zugrunde gelegt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Fig. 1: Die Darstellung einer Prüfvorrichtung für den Fall einer ungleichmäßigen Lösungsmittelverdunstung (Stoffübergangsfall),

Fig. 2: einen Schnitt der Linie A-B in Fig. 1,

Fig. 3: den Schnitt A-B nach Fig. 1 für den Fall einer Temperaturinhomogenität an der Oberfläche (Wärmeübergangsfall).

In den Figuren befindet sich über dem Filmträger 1 der fluide Film 2 und darüber der nach unten offene Deckrahmen 3, in dem oben für den Stoffübergangsfall zwei Halbplatten 4 eingesetzt sind, die durch einen Schlitz 5 getrennt sind, bzw. für den Wärmeübergangsfall eine durchgehende Platte 6 angebracht ist, die an ihrer Unterseite einen elektrisch betreibbaren Heizdraht 7 trägt.

Die Wirkungsweise beim Stoffübergang der Vorrichtung ist wie folgt:

1. Prüfung beim Stoffübergang

Wird ein beschichteter Filmträger 1 gleich nach der Beschichtung mit dem Deckrahmen 3 nach Fig. 1 und 2 abgedeckt, so kann die Lösungsmittelverdunstung, die in Fig. 2 durch Pfeile gekennzeichnet ist, bei einer geeigneten Wahl von Schlitzbreite 5 und Abstand der Deckplatte 4 zum Film 2 nicht gleichmäßig über die gesamte Oberfläche erfolgen.

Direkt unter dem Schlitz 5 wird die Filmoberfläche eine geringere Lösungsmittelkonzentration erhalten.

Je nach den Eigenschaften des Filmes 2, d. h. nach der Abhängigkeit seiner Oberflächenspannung σ von der Lösungsmittelkonzentration c , sind drei Verhaltensweisen der Oberfläche möglich.

Für $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ erfolgt eine Oberflächenströmung zum Schlitz hin,

für $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ erfolgt die Strömung vom Schlitz weg,

für $\frac{d\sigma}{dc} = 0$ tritt keine Strömung auf.

Aus grenzflächenenergetischen Stabilitätsanalysen ist bekannt, daß bei einer Lösungsmittelverdunstung aus der Schicht heraus Fluide mit dem Verhalten $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ eine Tendenz zur instabilen Oberfläche erhalten. Tritt also nach dem Abdecken des Filmes mit der Schlitzplatte 4 eine Strömung zum Schlitz 5 hin auf, so ist mit einer Tendenz zu einer gestörten Oberfläche der Probe bei der normalen Filmverfestigung zu rechnen. Im anderen Fall erhält man eine Oberfläche von hoher Güte. Bei instabilem Film erhält man durch die Strömung unter dem Schlitz 5 einen Wulst, der, wenn die Halbplatten 4 aus Glas sind, schon nach kurzer Zeit erkennbar ist und dessen Höhe ein Vielfaches der benachbarten Schicht erreichen kann.

2. Prüfung beim Wärmeübergang

Statt einer Schlitzplatte wird jetzt eine Abdeckplatte 6 mit einem an der Stelle des Schlitzes 5 befindlichen Heizdraht 7 verwendet (Fig.3). Damit kann eine örtlich unterschiedliche Temperatur an der Filmoberfläche erzeugt werden. Da im allgemeinen für flüssige Systeme die Oberflächenspannung σ mit fallender Temperatur T monoton ansteigt analog dem Anstieg mit der Lösungsmittelabnahme beim Stoffübergangsfall, so ist auch für den Wärmeübergangsfall ein ähnliches Strömungsverhalten zu erwarten. Für $\frac{d\sigma}{dT}$ sind analog zu $\frac{d\sigma}{dc}$ die drei Verhaltensweisen der Oberfläche möglich.

$\frac{d\sigma}{dT} < 0$ bedeutet wieder eine Tendenz zur Instabilisierung der Oberfläche. Analog zu einer niedrigeren

Lösungsmittelkonzentration c im Film unter dem Schlitz 5 in Fig. 1 und 2 wird jetzt bei einer niedrigeren örtlichen Temperatur (Kühlung) eine Wulstbildung auftreten. Bei örtlich höherer Temperatur, wie es unter dem Heizdraht 7 in Fig. 3 der Fall ist, wird nun im Fall $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ die Flüssigkeit vom Heizdraht wegströmen. Bei örtlicher Kühlung wäre das Verhalten genauso wie beim

Stoffübergangsfall.

Bei Verwendung einer Glasplatte als Deckplatte 6 ist wiederum eine direkte Beobachtung der provozierten Strömung mit bloßem Auge oder auch mit optischen Hilfsmitteln möglich.

