

NASVETI

Kontrola čistosti površine podlag z metodo merjenja kota omočljivosti

Osnova vseh postopkov površinskega inženirstva so čiste površine podlag. Pri tem pa ni samo vprašanje, kako očistiti površino, ampak tudi kako kvantitativno izmeriti čistoto le-te. Ena od enostavnejših metod temelji na merjenju kota omočljivosti izbrane tekočine. Kot omočljivosti je namreč odvisen od sestave oz. kontaminacije površine podlage, t.j. od njene površinske energije. Če je površinska energija trdne snovi manjša od površinske napetosti podlage (npr. vodna kapljica na povoskani površini), potem se oblikuje kapljica sferične oblike, ki ima najmanjšo površino. Če pa je površinska energija trdne snovi večja od površinske napetosti tekočine, potem se kapljica razmaže po površini. Primer je voda na steklu.

Če izmerimo profil majhne kapljice, potem lahko izračunamo površinsko napetost. Profil kapljice je določen s kontaktnim kotom, ki ga določa tangenta na površino kapljice v točki, kjer se stika s površino (slika 1). Kontaminanti na površini podlag imajo v splošnem drugačno površinsko energijo kot material podlage. Le-ta je rezultat nesimetričnih vezi atomov oz. molekul na površini, ki so v kontaktu s parami.



Slika 1: Kontaktni kot vodne kapljice na površini z veliko površinsko energijo (levo) in na površini z majhno površinsko energijo (desno)

Površina z veliko površinsko energijo poskuša zmanjšati svojo energijo tako, da adsorbira material z majhno energijo, npr. ogljikovodike. Površinska energija hkrati določa tudi velikost kapljic. Čim večja je površinska energija, tem večje kapljice se lahko oblikujejo. Mimogrede omenimo, da površinske napetosti določajo tudi mehanizem rasti vakuumskih tankih plasti.

Drobna kaplica na površini ravne podlage ima obliko, ki je določena z ravnotežjem površinskih napetosti na tromeji tekočina/para/trdna snov. Na mejni črti, kjer se tekočina dotika podlage, imamo tri snovi: zrak (1), kapljevino (2) in trdno snov (3). Zato tam delujejo tri površinske napetosti: γ_{TP} , γ_{KP} in γ_{TK} . Na mejni črti torej delujejo tri sile, ki imajo smer tangente na ustrezno površino. Ker mejna črta miruje, je vsota vseh sil enaka nič. To zahtevo zapišemo za komponente sil: $\gamma_{TP} + \gamma_{KP} \cos(\pi - \theta) - \gamma_{TK} = 0$. Iz te enačbe izhaja:

$$\cos\theta = (\gamma_{TP} - \gamma_{TK}) / \gamma_{KP}$$

Kot θ imenujemo mejni kot ali kot omočljivosti. Vrednosti $\cos\theta$ so med -1 za popolno neomakanje (mejni kot večji kot $\pi/2$ oz. $\gamma_{TK} - \gamma_{TP} > 0$) in 1 za popolno

omakanje (mejni kot manjši od $\pi/2$ oz. $-\gamma_{TK} + \gamma_{TP} > 0$), prehod med obema je pri $\cos\theta = 0$. Za majhne vrednosti γ_{TK} in velike γ_{TP} je razlika ($\gamma_{TP} - \gamma_{TK}$) velika, zato je favorizirana tvorba meje med trdno in tekočo fazo - tekočina omoči podlago. Nasprotno pa je v primeru, da je γ_{TK} majhna, tudi razlika ($\gamma_{TP} - \gamma_{TK}$) majhna. Tekočina slabo omoči podlago. Iz tega sledi, da se podlage z veliko površinsko energijo (npr. kovine) laže omočijo kot tiste z majhno površinsko energijo (npr. polimeri). Iz poznane vrednosti γ_{KP} in izmerjenega kota θ lahko določimo razliko ($\gamma_{TP} - \gamma_{TK}$). Mejni koti nekaterih kapljev in na različnih podlagah so izpisani v tabeli 1.

Tabela 1: Mejni koti nekaterih kapljev in na različnih podlagah

Kapljevina	Podlaga	Mejni kot
voda, glicerol, eter, etanol, CCl ₄	steklo	0°
živo srebro	steklo	140°
voda	srebro	90°
voda	parafin	107°
metiljodid	kremen	33°
voda	naparjena tanka plast fluorogljika	122°
voda	polipropilen (neobdelan)	106°
voda	polipropilen (plazemsko obdelan)	70°
voda	diamantu podobna prevleka (DLC)	67,5°

Številni polimeri imajo zelo majhno površinsko energijo, zato tiskanje s črnilom po njihovi površini ni možno, ker črnilo ne omoči površine polimera. S posebnimi postopki (npr. s koronsko plazmo, plamenom) lahko povečamo površinsko energijo polimera. Tako je npr. površinska energija polipropilena, ki je bil obdelan s koronsko plazmo, 46 mN/m (kot omočljivosti deionizirane vode je 70°), medtem ko je površinska energija polipropilena, ki ni bil obdelan s plazmo, 33 mN/m (kontaktni kot 106°).

Površinsko energijo trdnih snovi lahko spreminjamo tudi z dopiranjem le-teh z različnimi elementi. Slika 2 prikazuje, kako se spreminja kot omočljivosti diamantu podobne prevleke (DLC), če jo dopiramo različnimi elementi. Medtem ko dopiranje z dušikom in kisikom zmanjša kot omočljivosti, ga dopiranje s silicijem ali fluorom poveča.

Z merjenjem kontaktnega kota lahko zaznamo tiste kontaminante na površini podlage, ki imajo drugačno površinsko energijo kot material podlage. Občutljivost te metode je zato določena z razliko med površinskima energijama obeh materialov. Značilne vrednosti povr-

Tabela 2: Površinska energija oz. površinska napetost nekaterih tehnično zanimivih trdnih snovi in kapljev in

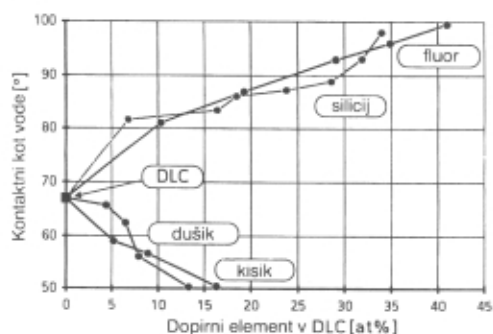
Trdna snov	Površinska energija ¹ (mN/m)	Kapljevina	Površinske napetosti ¹ (mN/m)
volfram (20°)	4400	živo srebro (20°)	480
železo (20°)	2400	voda (0°)	75
baker (20°)	2000	voda (100°)	58,9
srebro (20°)	1500	ogljikov tetraklorid (20°)	29,7
aluminij (20°)	1100	nafta (20°)	26
silicij (20°)	1400	aceton (20°)	23,7
kremenovo steklo (20°)	260	tekoč helij (4 K)	0,12
led (20°)	71	etilni alkohol (20°)	22,8
polistiren (20°)	33	olivno olje (20°)	33
polivinil klorid (20°)	39	milnica (20°)	25
politetrafluoretilen (teflon) (20°)	18,5	glicerin (20°)	59

¹ V termodinamskem smislu je pojmovna razlika med površinsko energijo in površinsko napetostjo majhna, zato se pogosto zamenjujeta.

šinskih energij nekaterih tehnično zanimivih podlag so zbrane v tabeli 2.

Metoda je primerna npr. za detekcijo olja na kovinskih podlagah, ki imajo veliko površinsko energijo. Na čisti kovinski površini je kontaktni kot vodne kapljice zelo majhen. Če pa površino kovinske podlage prekriva tanka plast organskega materiala (npr. maziva), ki ima zelo majhno površinsko energijo, je kontaktni kot zelo velik. To velja tudi v primeru, ko je podlaga prekrita samo z eno molekularno plastjo organskega materiala.

Kako izvedemo meritev kontaktnega kota vodne kapljice? Z injekcijsko iglo brizgnemo deionizirano vodo na površino podlage, ki jo postavimo pod optični mikroskop. Kapljico osvetlimo s strani. Sliko kapljice optično povečamo in opazujemo njeno silhueto. Okular mikroskopa zavrtimo tako, da se pomožna črta na okularju pokrije s tangento na kapljico v stičišču le-te s podlago. Na kotomeru nato odčitamo kontaktni kot. Pri tem pa se ne moremo izogniti subjektivni napaki, ki je lahko 5-10°.



Slika 2: Kot omočljivosti vodne kapljice na površini diamantu podobne prevleke v odvisnosti od vsebnosti dopirnih elementov

Novejši merilni sistemi te vrste uporabljajo precizno optiko in digitalno kamero, ter računalniško opremo. S kamero posnamemo profil kapljice, z računalniškim programom pa nato analiziramo sliko in določimo njeno obliko oz. kontaktni kot.

Opisana metoda merjenja kontaktnega kota se pogosto uporablja tudi v industrijski proizvodnji. Najbolj znana primera sta analiza čistosti silicijevih rezin in ravnih zaslonov pred pričetkom procesiranja le-teh.

Poleg omenjene metode kontrole čistosti površine obstajajo še druge, ki temeljijo na istem principu. Ena od teh je splakovanje gladke in ravne površine z vodo. Če so na površini hidrofobni kontaminanti (npr. ostanki olja), potem površina odteka vode ni zvezna. Če pa je površina podlage čista, je površina curka gladka. Pri naslednjem preizkusu čistosti kapnemo na stekleno površino kapljico tekočine. Če je površina čista, ima veliko površinsko energijo, zato se tekočina razleže po površini. V primeru vode je kontaktni kot manj kot 5°. Pri uporabi te tehnike moramo biti pazljivi na ostanke hidrofilnih kontaminantov (npr. ostanki mila), ker je v takšnem primeru kontaktni kot majhen, čeprav je površina kontaminirana. Še enostavnejši je preizkus čistosti površine, ki temelji na kondenzaciji par, ki jih "dahne" na podlago.

Pri tem opazujemo nukleacijski vzorec. Ta pojav srečujemo v kopalnici, ko se med tuširanjem na površini ogledala kondenzira vlaga. Na mestih, kjer je površina zrcala umazana, opazimo značilen vzorec. V praksi izvedemo preizkus tako, da stekleno površino ohladimo in jo postavimo v prostor z visoko vlažnostjo. Neenakomernost nukleacije ocenimo z očesom.

Poleg opisanih enostavnih postopkov kontrole čistosti površine, obstajajo številni drugi, ki pa so dragi, zahtevni in zamudni. Temeljijo pa na uporabi površinskih analitskih tehnik, kot so Augerjeva elektronska spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija in sekundarna masna spektroskopija. Te metode so bile v Vakuumistu že večkrat opisane.

Literatura

- /1/ D.M. Hudson, Metal Finishing, okt. 1997, st. 26
- /2/ Contact angle, wettability and adhesion, ur. K.L. Mittal, VSP, Utrecht, 1993
- /3/ J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Academic Press, London
- /4/ V. Marinković, Mejne površine, Zbornik predavanj za podiplomski študij, 1997
- /5/ D.M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Noyes Publications, Westwood, 1998
- /6/ J.E. Klemberg, L. Martinu, Proc. of 41st Ann. Tech. Conf. of Society of Vacuum Coaters, 1998
- /7/ H. Dimingen, Proc. of 1st. Balzers Surface Technology Forum, Bad Ragaz, 1998

Dr. Peter Panjan
Institut "Jožef Stefan"
Jamova 39, 1000 Ljubljana