

Experimentelle Untersuchung zur Ausbreitung von Tropfen auf horizontalen rotierenden Platten

Experiments on the spreading of droplets on horizontal rotating plates

Mirja Blank, Frauke Reinders, Peter Ehrhard

TU Dortmund, Bio- und Chemieingenieurwesen, Strömungsmechanik
Emil-Figge-Str. 68, D-44227 Dortmund

Tropfenausbreitung, Schlieren-Aufbau, chromatische Abstandsmessung;
Spreading of droplets, Schlieren set-up, chromatic distance measurement;

Zusammenfassung

Ausbreitungsströmungen finden sich in vielen technischen Anwendungen wieder. Insbesondere für die Rotationsbeschichtung wird sich die Benetzung von Flüssigkeiten auf Substraten zu Nutze gemacht. Die Ausbreitung von Silikonöl auf Glas in Luft ist ein Stoff-System, das diesen Prozess gut abbildet.

Wir untersuchen die Ausbreitung von Silikonöl auf einer horizontalen rotierenden Glasplatte. Die Zielsetzung ist die Validierung des theoretischen Modells von Boettcher (2012). Hierzu wird ein Silikonöltropfen in das Rotationszentrum einer Glasplatte aufgebracht und seine Ausbreitung bei Rotation der Platte betrachtet. Durch einen Schlieren-Aufbau in Reflektion wird der benetzte Bereich auf der Glasplatte sichtbar gemacht und durch eine CCD-Kamera in der Zeit aufgezeichnet. Aus diesen Bildern werden durch Bildverarbeitung die Kontaktlinie der drei Phasen (Glas, Silikonöl und Luft) sowie die benetzte Fläche (in der Zeit) extrahiert. Dieser Teil des experimentellen Aufbaus wurde bereits in den Untersuchungen von Ehrhard (1993) für die Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen auf ruhenden Substraten eingesetzt. Zusätzlich wird die Topografie des Tropfens durch Traversieren eines konfokalen chromatischen Sensors vermessen. Der Einsatz dieses konfokalen Sensors ermöglicht die Tropfenkontur während der Ausbreitung hochgenau zu bestimmen.

Zunächst werden die Messergebnisse aus dem Schlieren-Verfahren und der chromatisch konfokalen Abstandsmessung vorgestellt. Der Verlauf von Tropfenradius über der Zeit wird für verschiedene Bond-Zahlen G und ohne den Einfluss von Fliehkraften diskutiert und in Bezug zu den Ergebnissen von Ehrhard (1993) gebracht. Weiterhin wird der Verlauf der freien Grenzfläche unter Rotation bestimmt und mit den Verläufen des theoretischen Modells nach Boettcher (2012) verglichen.

Einleitung

In vielen Beschichtungsprozessen werden zunächst Ausbreitungsströmungen eingesetzt, um dünne homogene Flüssigkeitsschichten aufzubringen. Die flüssige Schicht wird danach durch Erstarrung oder durch Verdampfen des Lösungsmittels in eine feste Schicht überführt. Ein häufig eingesetztes Verfahren ist die Rotationsbeschichtung. Hierbei wird die Flüssigkeit auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht und breitet sich dann bei Rotation, unterstützt durch die Fliehkraft, aus. Bei diesem Prozess können Probleme auftreten, die Auswirkungen auf die Güte der Beschichtung haben. So können sich etwa Flüssigkeitsfinger und in der Folge unbenetzte Bereiche auf dem Substrat ausbilden. Dies ist der Fall wenn die ur-

sprünglich rotationssymmetrische Ausbreitungsfront instabil wird. Weiterhin kann es zu ungleichmäßigen Schichtdicken kommen.

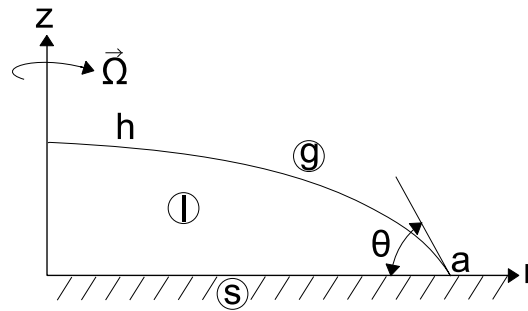


Abb. 1: Skizze der Ausbreitungsströmung

Eine Ausbreitungsströmung, dargestellt in Abbildung 1, ist durch ihre freie Grenzfläche $h(r, \varphi, t)$ zwischen einem umgebenden Gas und einer Flüssigkeit gekennzeichnet. Eine weitere Grenzfläche findet sich zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit. Die Linie, in der sich die beiden Grenzflächen schneiden ist die Dreiphasenkontaktlinie $a(\varphi, t)$. Der Winkel zwischen den beiden Grenzflächen (flüssig/gas und flüssig/fest) wird als Kontaktwinkel $\theta(\varphi, t)$ bezeichnet.

Wichtige Kennzahlen sind die Bond-Zahl G , die Kapillarzahl C und die Fliehzahl Φ . Diese Kennzahlen können gemäß

$$G = \frac{\rho g a_0^2}{\sigma}; \quad C = \frac{\eta a_{t_0}}{\sigma \theta_0^3}; \quad \Phi = \frac{\hat{\Omega}^2 a_0^3 \rho}{\sigma \theta_0}$$

definiert werden. Hierin bezeichnen wir den Anfangsradius des Tropfens mit a_0 , seinen Anfangskontaktwinkel mit θ_0 , die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit a_{t_0} (für $t_0 = 10$ s), die Dichte der Flüssigkeit mit ρ , die Gravitationsbeschleunigung mit g , die Oberflächenspannung mit σ , die dynamischen Viskosität der Flüssigkeit mit η und die Winkelgeschwindigkeit des Substrats mit $\hat{\Omega}$. Die Bond-Zahl G stellt das Verhältnis von Schwerkraft und Kapillarkraft dar, die Kapillarzahl C das Verhältnis von Reibungskraft und Kapillarkraft und die Fliehzahl Φ das Verhältnis von Fliehkraft und Kapillarkraft. Weiterhin werden die Position der Kontaktlinie a , das Volumen V und die Lage der Grenzfläche gemäß

$$a^* = \frac{a}{a_0}; \quad V^* = \frac{V}{a_0^3 \theta_0}; \quad h^* = \frac{h}{a_0 \theta_0}$$

skaliert.

Es wird die Ausbreitung von Silikonöl M100 auf einem Glas-Substrat untersucht. Die Stoffeigenschaften sind in Tabelle 1 gegeben. Silikonöl auf Glas in Luft ist ein perfekt benetzendes System mit einem statischen Kontaktwinkel von $\theta_A \cong 0$. Entsprechend breitet sich das Silikonöl zu einem dünnen Film aus. Das Ausbreitungsgesetz ist von Ehrhard & Davis (1991) gemäß

$$a_t = \kappa(\theta - \theta_A)^m$$

modelliert worden, der Mobilitätsexponent wird mit $m = 3$ angenommen. Diese Wahl des Mobilitätsexponenten ist durch grundlegende Experimente und physikalische Argumente zur dynamischen Benetzung motiviert. Die Proportionalitätskonstante κ , der dynamische Kontaktwinkel θ und die Ausbreitungsgeschwindigkeit a_t können in solchen Experimenten bestimmt werden.

Experimentelle Studien zur Tropfenausbreitung haben etwa Ehrhard (1993), Melo et al. (1989), Holloway et al. (2007) oder Mukhopadhyay & Behringer (2009) durchgeführt. Ehrhard (1993) untersucht die Ausbreitung von M100 auf ruhenden horizontalen Platten, welche hier zur Validierung der experimentellen Methoden dienen. Melo et al. (1989) untersuchen per

Stroboskoplicht in Reflexion die Ausbreitung von Silikonöltropfen auf Siliziumwafern bei Rotation des Substrats. Sie beobachten die Ausbildung von sog. Flüssigkeitsfingern, die der Ausbreitungsfront vorauslaufen. Außerdem werden die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Höhe in der Tropfenmitte als Funktion der Zeit untersucht. Die Ausbreitung von fingerartigen Strukturen wird auch von Holloway et al. (2007) mit dem Schattenverfahren beobachtet. Auch hier werden die Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Tropfenradius über der Zeit analysiert. Eine Vermessung der Tropfenkontur unter Rotation wird von Mukhopadhyay & Behringer (2009) durchgeführt. Hierzu wird der Tropfen von oben mit einer Natrium-Dampf-Lampe beleuchtet, deren Spektrum eng eingegrenzt ist. Die an der Tropfenkontur reflektierten Strahlen interferieren miteinander und die Tropfenkontur kann über das Auszählen von Interferenzstreifen abgeschätzt werden. Eine direkte und genaue Messung der freien Grenzflächenposition mit der chromatisch konfokalen Abstandsmessung ist bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Stoffeigenschaft (bei 25°C)		Silikonöl M100	Einheit
Dynamische Viskosität	η	0,09547	Pa·s
Oberflächenspannung	σ	0,0646	N/m
Dichte	ρ	971,7	kg/m ³

Tab. 1: Stoffeigenschaften M100 bei 25°C

Experimenteller Aufbau und Datenverarbeitung

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2 skizziert. Der Aufbau besteht aus einem Drehtisch, auf dem das Glas-Substrat befestigt ist. Die Flüssigkeitsausbreitung in Form der benetzten Fläche wird von oben über ein Schlieren-Verfahren in Reflexion visualisiert und aufgezeichnet. Die Lage der freien Grenzfläche wird mit einem Profilsensor bestimmt, der mit einer linearen Verfahrereinheit schnell über den Tropfen traversiert wird. Ein drehbar gelagerter Teller wird über einen drehzahlgeregelten Gleichstrommotor angetrieben. Ein dünner Riemen runden Querschnitts mit dem Durchmesser $D = 4\text{mm}$ verbindet dabei die Welle mit dem Teller. Das Glas-Substrat, eine kreisförmige Platte mit dem Durchmesser $D = 80\text{mm}$ und der Dicke $d = 10\text{mm} \pm 0,15\text{mm}$ wird über eine zentrierte Halterung auf dem Teller radial fixiert. Dieses Substrat wird vor jedem Versuch für 10 Minuten in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und anschließend mit trockenen Linsenreinigungstüchern poliert. Der Silikonöltropfen wird mithilfe einer Nadel ($D_I = 0,26\text{mm}$, $D_A = 0,52\text{mm}$) erzeugt. Die Nadel ist über eine Kapillare mit einer Spritzenpumpe verbunden. Die Masse der Tropfen konnte in Vorversuchen für verschiedene Betriebsweisen der Spritzenpumpe hochgenau ermittelt werden. Der Tropfen berührt die Platte vor dem Ablösen an der Kapillare nicht und trifft nach ca. 10 mm fallend auf die Platte. Die Kapillare ist ebenfalls an einer linearen Verfahrereinheit befestigt und kann somit zum Absetzen des Tropfens mittig über die Platte gefahren werden. Die Platte wird gegebenenfalls vor Aufgabe des Tropfens in Rotation versetzt.

Zur Bestimmung der Ausbreitungsfront wird ein Schlieren-Verfahren in Reflexion eingesetzt. Hierzu wird mit einer Quecksilber-Dampf-Lampe (HBO-Lampe) Kaltlicht erzeugt, das über einen Kondensator und eine Lochblende auf einen sphärischen Spiegel trifft. Das nun parallele Licht trifft über einen Strahlteiler von oben normal auf das Glassubstrat auf. Das reflektierte Licht wird mit einem zweiten sphärischen Spiegel in einem Brennpunkt vereinigt, in dessen Ebene eine Lochblende sitzt. Das Licht, welches diese Lochblende passiert, erzeugt auf einer Streuscheibe eine Zwischenabbildung, die schließlich mit einem Objektiv (35mm/1.7) von einer CCD-Kamera rechnergesteuert zu definierten Zeiten aufgezeichnet wird. Horizontale Grenzflächen, wie das unbenetzte Substrat oder das Tropfenzentrum, reflektieren das Licht normal und passieren die Lochblende, um von der CCD-Kamera als hell aufgezeichnet zu

werden. Nicht horizontale Grenzflächen, wie die äußeren Bereiche des Tropfens, reflektieren hingegen das Licht nicht normal, sodass es von der Lochblende ausgeblendet wird und auf der CCD-Kamera als dunkel erscheint. Das Schlieren-Verfahren bietet somit die Möglichkeit, kontrastreich, benetzte und unbenetzte Bereiche auf dem Substrat zu visualisieren und damit die Ausbreitungsfront zu jeder Zeit zu bestimmen. Dieses Verfahren arbeitet sowohl bei rotationssymmetrischen Tropfen als auch bei nicht rotationssymmetrischen Tropfen. Es eignet sich demnach auch, um das Anwachsen von Störungen des rotationssymmetrischen Tropfens, und damit den Übergang von einer zweidimensionalen zu einer dreidimensionalen Ausbreitung zu detektieren. Die Bilder werden mithilfe eines Matlab-Codes ausgewertet. Die Kontaktlinie wird über einen Edge-Filter per Canny-Algorithmus detektiert, anschließend wird das Bild binarisiert. Die Pixel innerhalb des Tropfens können so ausgezählt und die benetzte Fläche des Tropfens bestimmt werden. Mittels eines präzisen quadratischen Rasters wird vorab die Abbildung in beiden Raumrichtungen kalibriert. Aus der benetzten Fläche kann rechnerisch etwa der (gemittelte) Radius des Tropfens bestimmt werden.

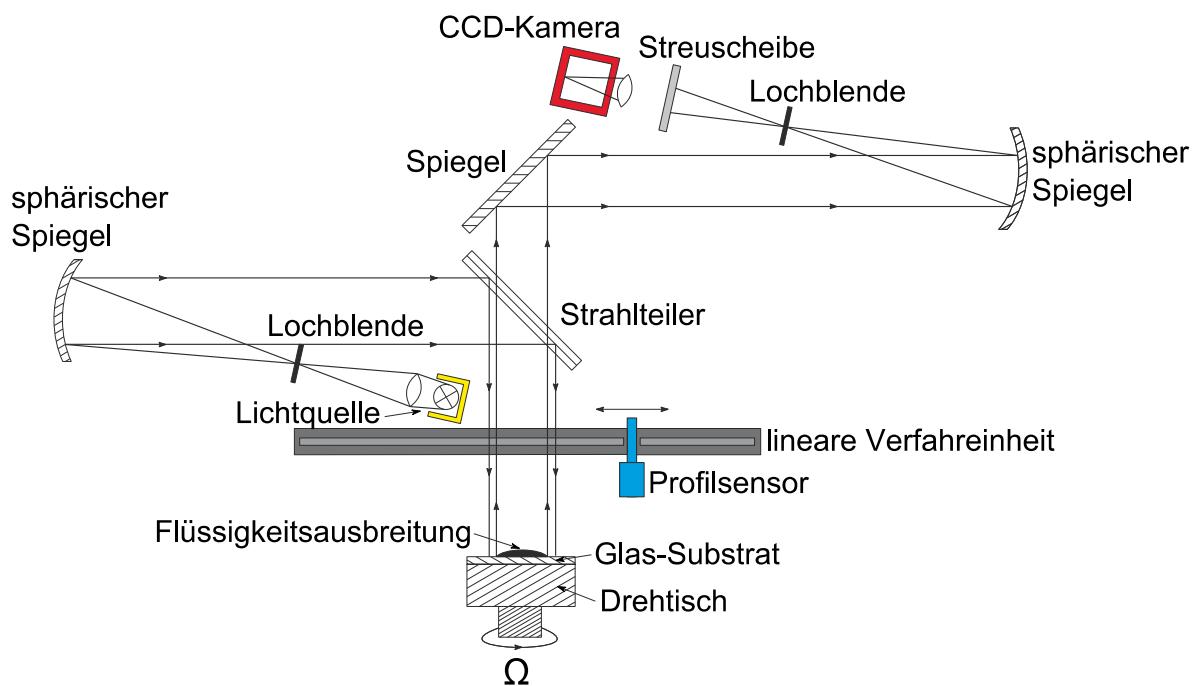


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Experiments mit Schlierenverfahren in Reflexion und chromatischem Messsensor.

Mithilfe des chromatisch konfokalen Messsensors wird zudem durch Traversierung die Lage der Tropfen-Grenzfläche vermessen, Abbildung 3 zeigt das Messprinzip. Durch eine Halogenlampe wird breitbandiges (weißes) Licht erzeugt und über einen Lichtwellenleiter zum Messkopf geführt. Durch eine Optik mit ausgeprägter chromatischer Aberration, werden längs der Sensorachse die Brennpunkte verschiedener Wellenlängen definiert aufgespannt. Die Reflektion hat dann ein Intensitätsmaximum bei der Wellenlänge λ , die ihren Brennpunkt auf der Tropfengrenzfläche hat. Durch spektrale Zerlegung des reflektierten Lichtes wird die Wellenlänge mit höchster Intensität bestimmt und daraus der Abstand der Grenzfläche zum Sensor berechnet. Über eine Subtraktion des Abstands von Sensor und Glasplatte aus einer Referenzfahrt über das unbenetzte Substrat, kann schließlich die Lage der Grenzfläche über dem Substrat hochgenau mit $\pm 1\mu\text{m}$ bestimmt werden.

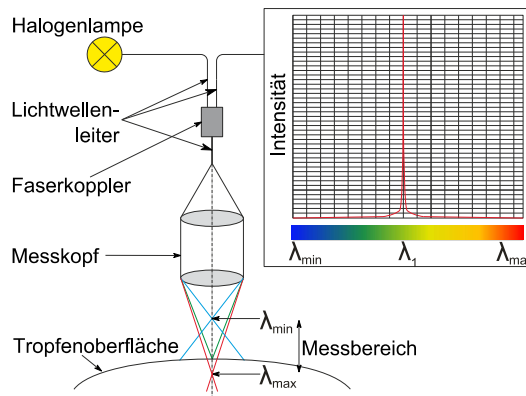


Abb. 3: Prinzip der chromatisch konfokalen Abstandsmessung (Precitec (2012)).

Ergebnisse Schlieren-Verfahren

In Abbildung 4 ist der (mittlere) Radius der Tropfen über der Zeit für drei verschiedene Bond-Zahlen aufgetragen. Die Messungen erfolgen zunächst bei nicht rotierendem Substrat, um einen Anschluss an die Ergebnisse von Ehrhard (1993) zu gewährleisten. Unterschiedliche Bond-Zahlen werden durch unterschiedliche Tropfenvolumina realisiert. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Ehrhard (1993) zeigt eine gute Übereinstimmung der Kurven, die mit wachsender Bond-Zahl zu größeren Radien verschoben sind. In der doppellogarithmischen Auftragung in Abbildung 4 erscheinen die Kurven zumindest bereichsweise als Geraden, sodass sie offensichtlich einem Potenzgesetz folgen. Durch Regressionen gemäß

$$t \rightarrow 0: a \propto t^{n_0}$$

$$t \rightarrow \infty: a \propto t^{n_\infty}$$

können aus den Daten die Exponenten n_0 und n_∞ für kleine und große Zeiten bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ehrhard (1993) findet für den durch die Kapillarkraft kontrollierten Bereich kleiner Zeiten den gemittelten Exponenten $\bar{n}_0 = 0,112$, für den durch die Schwerkraft bestimmten Bereich großer Zeiten den gemittelten Exponenten $\bar{n}_\infty = 0,145$. Die aktuellen Messungen ergeben die gemittelte Exponenten $\bar{n}_0 = 0,113$ und $\bar{n}_\infty = 0,149$. Hier wird deutlich, dass die aktuellen Messungen fast perfekt mit den Messungen von Ehrhard (1993) übereinstimmen.

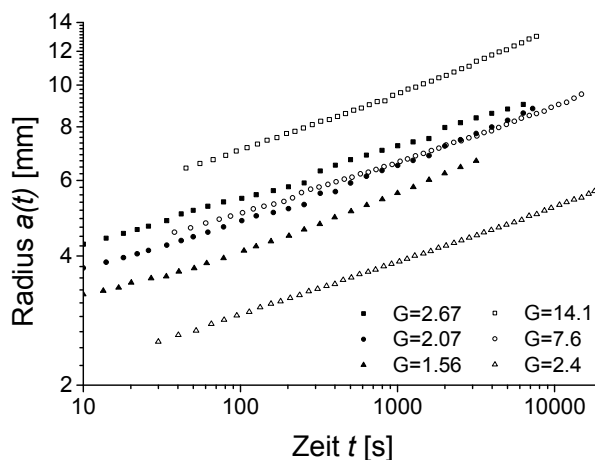


Abb. 4: Radius über Zeit für verschiedene Tropfengrößen und $\Phi = 0$. Die aktuellen Ergebnisse sind mit gefüllten Symbolen, die Ergebnisse von Ehrhard (1993) mit offenen Symbolen eingetragen.

Ehrhard & Davis (1991) leiten aus dem Benetzungsgesetz für achsensymmetrische Tropfen für kleine und große Zeiten die Potenzgesetze

$$t \rightarrow 0: a \propto t^{\frac{1}{3m+1}}$$

$$t \rightarrow \infty: a \propto t^{\frac{1}{2m+1}}$$

ab. Aus den aktuellen Experimenten kann somit ein gemittelter Mobilitätsexponent von $\bar{m} = 2,74$ bestimmen werden, Ehrhard (1993) bestimmt den Mobilitätsexponenten zu $\bar{m} = 2,8$. Der (gemittelte) Ausbreitungskoeffizient $\bar{\kappa}$ kann aus den aktuellen Experimenten zu $\bar{\kappa} = 14,8 \cdot 10^{-3}$ m/s bestimmt werden. Dieser Wert liegt deutlich über dem Wert von Ehrhard (1993). Der Unterschied resultiert vermutlich aus den kleineren anfänglichen Kontaktwinkeln von $0,09 \leq \theta_0 \leq 0,17$ in den aktuellen Experimenten. Ehrhard (1993) schätzt hingegen seine Kontaktwinkel im Bereich $0,13 \leq \theta_0 \leq 0,3$ ab. Weiterhin zeigen unsere Messungen der Oberflächenspannung des aktuellen Silikonöls M100 (Fa. Roth) deutlich unterschiedliche Werte im Vergleich zu Ehrhard (1993). Dies bedingt auch, dass in Abbildung 4, trotz vergleichbarer anfänglicher Tropfenradien, verschiedene Bond-Zahlen in den jeweiligen Experimenten berechnet werden.

	\bar{n}_0	\bar{n}_∞	\bar{m}	$\bar{\kappa}$ [m/s]	θ_0
Ehrhard (1993)	0,112	0,145	2,8	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,13 bis 0,3
Aktuelle Ergebnisse	0,113	0,149	2,74	$14,8 \cdot 10^{-3}$	0,09 bis 0,17

Tab. 2: Aktuelle Ergebnisse im Vergleich zu Ehrhard (1993).

Ergebnisse chromatische Abstandsmessung

Mit dem chromatisch konfokalen Messsensor wird die freie Grenzfläche h^* für verschiedene Fliehzahlen und Bond-Zahlen in ihrer Lage gemessen. Das Volumen der Tropfen wird hierzu per Integration aus der freien Grenzfläche h_0 ermittelt. In Abbildung 5 ist die Lage der freien Grenzfläche zu verschiedenen Zeiten dimensionslos aufgetragen. Im Vergleich dazu ist die freie Grenzfläche nach Boettcher (2012) bei vergleichbaren Bond- und Fliehzahlen (G, Φ) berechnet. Von a) nach b) nimmt der Einfluss der Fliehkraft sukzessive zu, wie anhand der Werte von Φ erkennbar.

Für verschwindende Rotation des Substrats a) sind in Modell und Experiment ähnliche Verläufe der Kontaktlinie zu beobachten. Die zentrale Tropfenhöhe fällt zu Beginn der Ausbreitung stark ab. Der Tropfen bildet eine konvexe Kontur aus, die nach außen flach ausläuft. Der Kontaktwinkel nimmt mit voranschreitender Kontaktlinie ab. Für kleine Fliehzahlen b) kann im Experiment und im Modell kein wesentlicher Unterschied zur Ausbreitung unter a) festgestellt werden. Gleichwohl ändert sich die Geschwindigkeit der Ausbreitung. So wird die Höhe der freien Grenzfläche im Plattenzentrum $z^* (a = 1,8) = 0,14$ für a) nach 1400s und für b) nach 1100s erreicht. Bei höheren Fliehzahlen in c) bilden sich im Experiment ein Kapillärhügel am Tropfenrand und ein flaches Plateau im Tropfenzentrum aus. Im Modell tritt dies erst für Kontaktlinienpositionen größer $a^* > 2$ auf. Auch läuft die Ausbreitung nochmals schneller als bei b) ab. So wird für eine Kontaktlinienposition $a^* = 1,8$ die Höhe $z^* = 0,05$ bereits nach 970s erreicht.

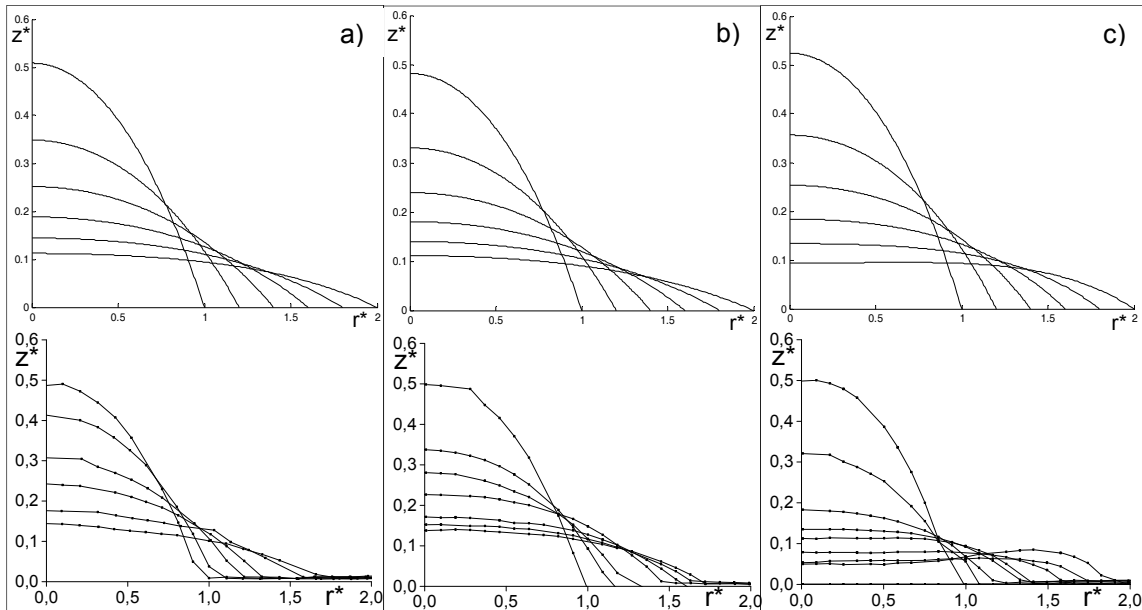


Abb. 5: Freie Grenzfläche h^* für verschiedene Kontaktlinienpositionen a^* ,
Modell (oben) und Experiment (unten).

a) $G = 1,56$ $\Phi = 0$ $V^* = 0,781$ b) $G = 1,49$ $\Phi = 0,043$ $V^* = 0,824$ c) $G = 1,70$ $\Phi = 0,210$ $V^* = 0,855$

In Abbildung 6 ist die freie Grenzfläche für starken Fliehkrafteinfluss, d.h. für eine Fliehzahl von $\Phi = 0,862$ dargestellt. Die Höhe im Tropfenzentrum nimmt im Experiment mit voranschreitender Kontaktlinie für $a^* > 1,8$ (nach 240s) kaum mehr ab, der Kapillarhügel verlagert sich gleichwohl radial nach außen. Das Modell von Boettcher (2012) beschreibt die Ausbreitung bis zu der Kontaktlinienposition $a^* = 1,8$ recht gut, sagt aber dann eine Aufreißen des Flüssigkeitsfilms voraus. Dieses Detail hängt empfindlich von den Hamaker-Konstanten des Stoffsystems ab, d.h. von molekularen Eigenschaften von Substrat, Flüssigkeit (und Gas). Auch wenn das Modell von Boettcher (2012) diese molekularen Einflüsse über den so genannten Spaltdruck berücksichtigt, ist hierfür die Kenntnis der (genauen) Hamaker-Konstanten erforderlich. Diese liegen für das aktuelle Stoffsystem leider noch nicht vor.

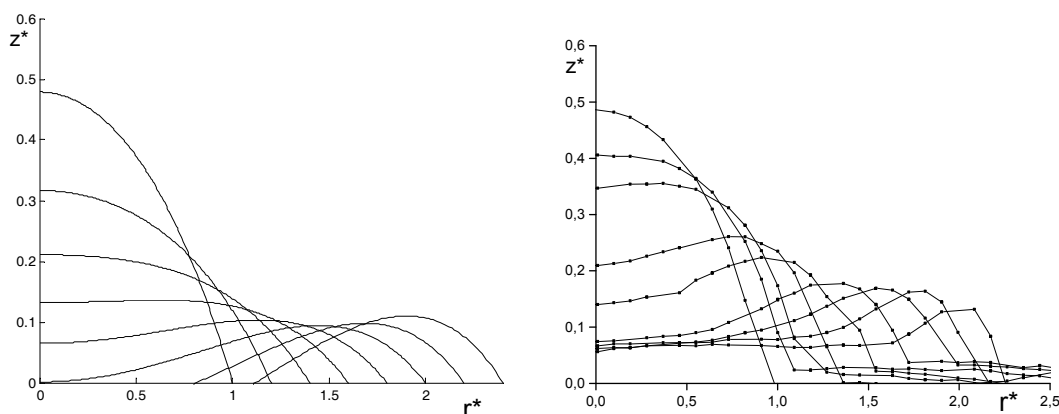


Abb. 6: Freie Grenzfläche h^* für verschiedene Kontaktlinienpositionen a^*
mit $G = 1,78$ $\Phi = 0,862$ $V^* = 0,793$, Modell (links) und Experiment (rechts).

Das Modell unterstellt kleine Kapillarzahlen, d.h. $C \ll 1$, um eine so genannte quasistationäre Lösung abzuleiten. In den Experimenten liegt eine (mittlere) Kapillarzahl von $\bar{C} = 0,02$ vor, was letztlich diese Modellannahme als gerechtfertigt erscheinen lässt. Im Plattenzentrum

kann die freie Grenzfläche h^* unter Rotation mit einem Fehler von 1,5% bestimmt werden. An der Kontaktlinienposition von $a^* = 2,5$ beträgt der Fehler ca. 5%. Weitere Abweichungen von Modell und Experimente ergeben sich möglicherweise aus der (nicht perfekten) Bestimmung des Volumens und der Winkelgeschwindigkeit. Weiterhin wird der Tropfen im Experiment auf die bereits rotierende Platte aufgegeben, was das Modell nicht abbildet.

Literatur

Boettcher, K.E.R. (2012) Modellierung und lineare Stabilitätsanalyse der dynamischen Benetzung einer Flüssigkeit auf einer horizontalen rotierenden Platte, Dissertation TU Dortmund, Shaker Verlag, ISBN 978-3844010442.

Ehrhard, P., Davis, S.H. (1991) Non-isothermal spreading of liquid drops on horizontal plates, *J. Fluid Mech.* **229**, 365–388.

Ehrhard, P. (1993) Experiments on isothermal and non-isothermal spreading, *J. Fluid Mech.* **257**, 463–483.

Holloway, K.E., Habdas, P., Semsarillar, N., Burfitt, K., de Bruyn, J.R. (2007) Spreading and fingering in spin coating, *Phys. Rev. E* **75**, 046308.

Melo, F., Joanny, J.F., Fauve, S. (1989) Fingering instability of spinning drops, *Phys. Rev. Lett.* **63**, no.18.

Mukhopadhyay, S., Behringer, R.P. (2009) Wetting dynamics of thin liquid films and drops under Marangoni and centrifugal forces, *J. Phys.: Condensed Matters* **21**, 464123.

Precitec (2012) Bedienungsanleitung Optischer Sensor CHRocodile S, Precitec Optronik GmbH.

Holloway, K.E., Tabuteau, H., de Bruyn, J.R. (2010) Spreading and fingering in a yield-stress fluid during spin coating, *Rheol. Acta* **49**, 245–254.